



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Síntese de MCM-41 e SBA-15 com grupamentos amino-propila trocados
com metais de transição para reações de oxidação**

Adriana Pereira

Sob a Orientação do Professor

Lindoal Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química, Área de concentração em Catálise.

Seropédica, RJ

Abril de 2012

DEDICATÓRIA

À minha família, meu pai Wagner Luiz Pereira, minha mãe Regina Aparecida Saldanha Pereira e meu irmão Anderson Luiz Pereira pelo apoio e compreensão.

Amo todos Vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me proporcionou paz, saúde e capacidade de realizar meus sonhos.

Ao Prof °. Dr °. Lindoval Domiciano, pela orientação, paciência e sugestões ao longo da elaboração e finalização do trabalho. Obrigado!

As Prof ^a. Márcia Vega e Sandra Cristina pelas dicas e sugestões na defesa deste trabalho.

Ao técnico Guilherme pela ajuda na realização de alguns testes. Muito Obrigado!

A todos os meus amigos que participaram e ajudaram na realização deste sonho.

A Capes, pela bolsa concedida.

A todos, Obrigado !

RESUMO

PEREIRA, Adriana. **Síntese de MCM-41 e SBA-15 com grupamentos amino-propila trocados com metais de transição para reações de oxidação: Seropédica, RJ. 2012.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Neste trabalho foi feito o ancoramento de grupamentos aminopropila e etilenodiaminopropila sobre dois tipos de materiais mesoporosos à base de sílica MCM-41 e SBA-15. A obtenção de MCM-41 foi realizada em meio básico a partir de sílica amorfa pirolizada (Aerosil 200) e Brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador de estrutura. A SBA-15 foi feita em meio ácido partindo-se de tetraetoxisilano e do copolímero em bloco polietilenoglicol-polipropilenoglicol-polietilenoglicol (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como direcionador. Para o ancoramento de grupos aminopropila foi feita a reação das sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15 com 3-aminopropiltrietoxisilano e para o ancoramento de grupo etilenodiaminopropila foi feita a reação com N-[3-(trimetoxisilil)propil] etilenodiamina. Estes materiais com grupos amins ancorados foram tratados com solução de metais de transição (Co²⁺, Fe³⁺ e Ni²⁺) para coordenação destes aos grupos amino, com o objetivo de gerar centros apresentando propriedades catalíticas de oxidação. As amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de raios X, Adsorção de N₂ e Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier.

Palavras-chave: sílica mesoporosa, amino-propila, adsorção.

ABSTRACT

PEREIRA, Adriana. **Synthesis of MCM-41 and SBA-15 with amino-propyl groups exchanged with transition metals to oxidation reactions: Seropédica, RJ.** 2012. Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

In this study the grafting of aminopropyl and ethileneaminopropyl groups was made over two types of mesoporous silica materials, the MCM-41 and SBA-15. The MCM-41 sample was obtained at alkaline media from amorphous silica (Degussa Aerosil 200). The SBA-15 sample was made at acid media from tetraethoxysilane and the block copolymer poly(ethylene glycol)-poly(propylene glycol) – poly(ethylene glycol) (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) as template. In order to graft the aminopropyl groups a reaction of the mesoporous materials with 3-aminopropyltriethoxysilane was carried out. A reaction of the MCM-41 and SBA-15 with N-[3-trimethoxysilylpropyl] – ethylene diamine. The grafted materials were treated with solutions of transition metal cations (Co³⁺, Fe³⁺ and Ni³⁺) in order to coordinate with the amino groups. Amino at generating catalytic active centers for oxidation. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy.

Keywords: mesoporous silica, amino-propyl, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação esquemática da família M41S.
- Figura 2:** Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos periódicos.
- Figura 3:** Molécula de surfactante.
- Figura 4:** Forma de organização das micelas.
- Figura 5:** Formas típicas das micelas.
- Figura 6:** Mecanismo proposto por BECK et al., 1992b.
- Figura 7:** Mecanismo proposto por FIRUZI et al., 1995.
- Figura 8:** Estrutura hexagonal de poros da SBA-15.
- Figura 9:** Esquema de formação da SBA-15 (SOLLER-ILLIA *et al.*, 2003).
- Figura 10:** Incorporação de alumínio.
- Figura 11:** Poros preenchidos pelo surfactante iônico.
- Figura 12:** Grupos $(\text{SiO}_3)\text{SiOH}$.
- Figura 13:** Processo de ancoramento de grupos aminos.
- Figura 14:** Gráfico de DRX de uma (A) MCM-41 e (B) SBA-15.
- Figura 15:** Gráfico de DRX de uma SBA-15 após introdução de grupos aminos e metais de transição.
- Figura 16:** Isoterma de adsorção-dessorção de material mesoporoso.
- Figura 17:** Isoterma de adsorção-dessorção de material mesoporoso após introdução de grupos aminos.
- Figura 18:** Esquema de preparo da síntese de MCM-41.
- Figura 19:** Esquema de preparo da síntese de SBA-15.
- Figura 20:** Rampa de calcinação do material mesoporoso.
- Figura 21:** Esquema de preparo de síntese de peneira molecular mesoporosa com propriedades básicas.
- Figura 22:** Reação de ancoramento de grupos aminos (JANA *et al.*, 2011).
- Figura 23:** Esquema de reação de síntese de Peneira Molecular Mesoporosa com propriedades de oxidação.
- Figura 24:** Reação de ancoramento de metais de transição.
- Figura 25:** Difratoograma de raio X da amostra de MCM-41.
- Figura 26:** Difratoograma de raio X da amostra de SBA-15.
- Figura 27:** Difratoograma de raio X da amostra de AP MCM-41.

Figura 28: Difratoograma de raio X da amostra de DP MCM-41.

Figura 29: Difratoograma de raio X da amostra de AP SBA-15.

Figura 30: Difratoograma de raio X da amostra de DP SBA-15.

Figura 31: Difratoograma de raio X da amostra de Co AP MCM-41.

Figura 32: Difratoograma de raio X da amostra de Fe AP MCM-41.

Figura 33: Difratoograma de raio X da amostra de Ni AP MCM-41.

Figura 34: Difratoograma de raio X da amostra de Co AP SBA-15.

Figura 35: Difratoograma de raio X da amostra de Fe AP SBA-15.

Figura 36: Difratoograma de raio X da amostra de Ni AP SBA-15.

Figura 37: Difratoograma de raio X da amostra de Co DP SBA-15.

Figura 38: Difratoograma de raio X da amostra de Fe DP SBA-15.

Figura 39: Difratoograma de raio X da amostra de Ni DP SBA-15.

Figura 40: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de MCM-41.

Figura 41: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de SBA-15.

Figura 42: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de AP MCM-41.

Figura 43: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de AP SBA-15.

Figura 44: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de DP SBA-15.

Figura 45: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Co AP MCM-41.

Figura 46: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Fe AP MCM-41.

Figura 47: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Ni AP MCM-41.

Figura 48: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Co AP SBA-15.

Figura 49: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Fe AP SBA-15.

Figura 50: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Ni AP SBA-15.

Figura 51: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Co DP SBA-15.

Figura 52: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Fe DP SBA-15.

Figura 53: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Ni DP SBA-15.

Figura 54: Espectroscopia no Infravermelho das amostras de MCM-41 com propriedades de oxidação: (a) MCM-41, (b) AP MCM-41, (c) Co AP MCM-41, (d) Fe AP MCM-41 e Ni AP MCM-41.

Figura 55: Espectroscopia no Infravermelho das amostras de SBA-15 com propriedades de oxidação: (a) SBA-15, (b) DP SBA-15, (c) Co DP SBA-15, (d) Fe DP SBA-15 e Ni DP SBA-15.

Figura 56: Espectroscopia no Infravermelho das amostras de SBA-15 funcionalizadas com amino-propil: (a) SBA-15, (b) AP SBA-15 e (c) DP SBA-15.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens da catálise heterogênea.

Tabela 2: Exemplos de catalisadores heterogêneos e suas funções catalíticas.

Tabela 3: Possíveis vias para síntese de materiais mesoporosos.

Tabela 4: Constituintes da família de materiais tipo SBA com suas respectivas estruturas de poros e direcionadores orgânicos utilizados nas sínteses.

Tabela 5: Parâmetros texturais de materiais mesoporosos com grupamentos aminas.

Tabela 6: Parâmetros texturais de materiais mesoporosos com introdução de metais de transição.

Tabela 7: Parâmetros texturais dos vários materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 determinados apartir de Isotermas de adsorção-dessorção à 77 K.

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

APTS	(3-aminopropil) Trimetoxissilano
AEAPTS	[3-(2-aminoetil) aminopropil] Trimetoxissilano
BET	Brunarier, Emmett e Teller – Equação para cálculo da área superficial de sólidos porosos
CTA Br	Brometo de Cetiltrimetilamônio
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DAPTS	N-[3-(trimetoxissilil)propil] etilenodiamina
EDA	Etilenodiamina
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetraacético
FTIR	Fourier Transformer Infrared Spectroscopy - Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional de Química Pura e Aplicada
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
IV	Espectroscopia no Infravermelho
MCM-41	<i>Mobil Composition Matter of number 41</i> – material mesoporoso a base de silicatos com estrutura hexagonal de poros
MCM-50	<i>Mobil Composition Matter of number 50</i>
MCM-48	<i>Mobil Composition Matter of number 48</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPTMS	Mercaptanopropiltrimetoxissilano
MFI	Imagem de Campo Magnética
PEHA	Pentaetilenohexamina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SBA-15	SBA-15 contendo silício
SEM	Microscopia eletrônica de Varredura

Si SBA-15	Amostra da peneira molecular SBA-15 sintetizada com ajuste de pH do gel de síntese
TGA	Termogravimetria / Análise Termogravimetria
TEPA	Tetraetilenopentamina
TEOS	Tetraetoxissilano
TEM	Microscopia eletrônica de Transmissão
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível (espectrofotometria)
VTES	Viniltrióxissilano
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio X

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Fundamentos e Revisão Bibliográfica	3
2.1	História dos catalisadores	3
2.2	Importância da catálise	4
2.3	Catalisadores Heterogêneos	5
2.4	Tipos de catalisadores sólidos	6
2.5	Peneiras Moleculares Mesoporosas	7
2.6	MCM-41	12
2.7	SBA-15	16
2.8	Aplicações	21
2.9	Propriedades básicas	23
2.10	Propriedades de oxidação	29
2.11	Oxidação do cicloexano	33
2.12	Caracterização	35
2.12.1	Difração de raios X	36
2.12.2	Medidas de adsorção-dessorção de N ₂	37
2.12.3	Espectroscopia no Infravermelho	40
3	Materiais e Métodos	42
3.1	Materiais	43
3.2	Métodos	43
3.2.1	Procedimento Experimental	43
3.3	Caracterização das amostras	51
3.3.1	Difração de raios x	51
3.3.2	Adsorção de Nitrogênio	52
3.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho	52

4 Resultados e Discussões	52
4.1 Difração de raios X	52
4.1.1 Amostras de MCM-41 e SBA-15	54
4.1.2 Amostras de MCM-41 e SBA-15 com propriedades básicas	55
4.1.3 Amostras com propriedades de oxidação	58
4.2 Isotermas de adsorção de nitrogênio	63
4.3 Espectroscopia no Infravermelho	75
5 Conclusão	76
6 Referências Bibliográficas	78

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os estudos nas indústrias químicas estão focados no desenvolvimento de processos ambientalmente mais limpos, a denominada química verde. Uma das formas de se ter processos mais limpos é a substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos tem como vantagens a facilidade de serem removidos do meio ambiente e a redução dos níveis de corrosão nos equipamentos (FIGUEIREDO, 1989).

Dentre os materiais utilizados como catalisadores heterogêneos se destacam as peneiras moleculares microporosas e mesoporosas. Este destaque se deve ao fato destes materiais apresentarem várias propriedades interessantes para um catalisador, como por exemplo a capacidade de formar determinado produto com base no seu tamanho. As zeólitas são as principais representantes das peneiras moleculares microporosas. A limitação do tamanho de poros das zeólitas está no fato de muitas moléculas orgânicas terem diâmetros cinéticos maiores que os poros deste material.

Em 1992 foi descoberto pela Mobil Oil Company novos materiais mesoestruturados denominados M41S (BECK et al., 1992; KRESG et al., 1992). Estes materiais apresentam poros regulares com uma distribuição de diâmetro bem definido na faixa de mesoporos. Desta forma, estes materiais apresentam um grande potencial de aplicação como catalisadores das reações envolvendo moléculas maiores que aquelas capazes de serem processadas pelas peneiras moleculares microporosas. No entanto, as peneiras moleculares mesoporosas da família M41S, sendo formadas somente por sílica, não apresentam sítios ativos. Para sua utilização em catálise, é necessária sua funcionalização.

Existem vários estudos sobre diferentes formas de se gerar sítios ativos em sílicas mesoporosas, alguns envolvendo a incorporação de heteroátomos na estrutura (Al, Zn, Ti, etc) e outros envolvendo ancoramentos de grupamentos orgânicos cataliticamente ativos.

Existem estudos na literatura sobre o ancoramento de grupamentos amino-propila sobre a superfície de peneiras moleculares mesoporosas. Estes grupamentos se ligam aos grupos silanóis presentes na superfície da sílica e fornecem uma atividade para reações que dependem de sítios básicos para ocorrer. Estes grupamentos aminopropila podem se coordenar a cátions de metais de transição, resultando em centros catalíticos para reações de oxidação.

Este trabalho tem como objetivo o estudo de amostras de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e SBA-15 com grupamentos aminopropila ancorados e com cátions de metais de transição coordenados nestes grupos amino. Desta forma, espera-se obter amostras apresentando atividade catalítica em reações de oxidação de compostos orgânicos.

2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 História dos catalisadores

Catalisadores são substâncias utilizadas há mais de 2000 anos, que aumentam a velocidade de reações para atingir o equilíbrio químico, e as reações que ocorrem na presença de tais substâncias são chamadas de reações catalíticas. É importante enfatizar que na definição de catalisador somente são levados em consideração os materiais que influenciam na velocidade da reação. Assim, calor, luz, eletricidade ou energia obtida por desintegração ou fissão nuclear, são excluídos (CIOLA et al., 1981).

Muitas das vezes não se sabe o mecanismo de atuação de um catalisador. Acredita-se que em alguns casos ele enfraquece as ligações dos reagentes ou modifica o mecanismo da reação, diminuindo a energia de ativação, aumentando a velocidade de reação. Entretanto, a redução da energia de ativação numa reação catalítica heterogênea sendo zeólita o catalisador da reação, é mais complicado que parece, pois o catalisador deverá diminuir a energia de ativação da etapa de adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos que podem ter características bem distintas (SOBRINHO *et al.*, 2006). Dessa forma, deve-se ter uma maior especificidade na escolha do catalisador, para que atenda da melhor maneira as características tanto do produto quanto dos reagentes, vislumbrando uma maior eficiência na reação.

A preparação dos catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte, ou então uma arte mágica feita por alquimistas que por fórmulas misteriosas obtinham substâncias capazes de catalisarem determinadas reações químicas.

Nas últimas décadas, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje uma ciência. Esta passagem da catálise de uma arte para uma ciência se deve ao desenvolvimento de várias técnicas de caracterização avançadas. Com estas técnicas está sendo possível determinar de forma cada vez mais precisa os diferentes aspectos da estrutura de catalisadores e a influência destes sobre as propriedades catalíticas.

As principais propriedades dos catalisadores estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação.

Deve-se também evitar que as limitações difusionais venham a alterar as qualidades intrínsecas do catalisador; esses fenômenos difusionais podem intervir no interior ou no exterior dos grãos de catalisador.

Em relação ao interior do catalisador, deve-se facilitar o acesso dos reagentes aos centros ativos localizados na superfície dos poros. Os meios mais eficazes para conseguir esse objetivo são as diminuições do diâmetro do catalisador e aumento da sua porosidade.

A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado (FIGUEIREDO, 1989)

2.2 Importância da catálise

Os processos químicos consistem na transformação de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente com a utilização de um catalisador. Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Assim, o uso de catalisadores é considerado uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química. Não é de se admirar que um grande número de processos químicos sejam catalíticos; destes, a maioria emprega catalisadores sólidos. O desenvolvimento da catálise como Ciência autônoma passou por diversas fases desde que, em 1836, Berzelius inventou o termo 'catálise' para descrever processos em que pequenas quantidades de certas substâncias originam extensas transformações químicas sem serem consumidas. Berzelius, contudo, interpretou erradamente este efeito, atribuindo-o a uma 'força catalítica'. (FIGUEIREDO,1989)

A natureza cinética do fenômeno só seria reconhecida no início do século XX, após os trabalhos de Ostwald, que definiu catalisador como uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem aparecer nos produtos, ou seja, sem ser consumido.

O período compreendido entre o final do sec. XIX e cerca de 1920 foi dominado pela aplicação da catálise em síntese orgânica e inorgânica, a que estão associados nomes como

SABATIER, IPATIEFF, HABER, e marca o início da moderna indústria química. Um conceito importante desta época, devido a Sabatier, é o da formação de compostos instáveis na superfície do catalisador que funcionam como intermediários na reação catalítica.

Apartir de 1950, com aparecimento de novas técnicas experimentais, a catálise conhece um grande desenvolvimento, a que estão associados os nomes de BOUDART, BOND, BURWELL, STONE, PINES, SINFELT, ZIEGLER e NATTA, entre outros. Descobriram-se novos processos catalíticos, que constituem a base da moderna indústria química e petroquímica.

A catálise é um fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria - o catalisador- aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo.

A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento de velocidade.

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se homogênea. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é heterogênea.

2.3 Catalisadores heterogêneos

No caso da catálise heterogênea, a reação química ocorre na interface entre as fases, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional à área superficial do catalisador. Assim são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas. São processos catalíticos com grande relevância industrial e econômica: refinação de petróleo e petroquímica, zeólitas; desidrogenação - $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , ZnO ; hidrogenação, Ni suportado, Pd suportado, Fe, MgO ; Oxidação- Pd suportado, Ag suportado, V_2O_5 suportado. Na Tabela 1 podemos observar as vantagens e desvantagens da catálise heterogênea.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens da catálise heterogêneas

CATÁLISE HETEROGÊNEA	
Vantagens	Desvantagens
Fácil separação catalisador - produto	Menor seletividade
Menor vulnerabilidade à contaminação	Menor atividade
Maior estabilidade	Menor reprodutibilidade
Fácil regeneração	Cinética mais complexa

2.4 Tipos de catalisadores sólidos

A grande maioria das indústrias químicas e farmacêuticas utilizam catalisadores nos seus processos de fabrico. Foi estimado que 20% dos produtos industriais envolvem etapas catalíticas na sua síntese. Apesar de tudo, este valor é ainda considerado baixo, o que faz com que os gastos em pesquisas nesta área sejam muito elevados (BOND et al., 1987).

Quando um cientista é chamado para desenvolver e pesquisar um catalisador aplicável a uma nova reação, deve levar em consideração conhecimentos já adquiridos sobre catalisadores existentes e suas propriedades. Com os recentes avanços na área de catálise heterogênea e com a necessidade de processos cada vez mais limpos e de alto rendimento na obtenção de produtos, a complexidade química e física dos catalisadores é cada vez maior. A catálise é essencialmente um fenômeno químico e a capacidade de uma substância atuar como um catalisador depende da sua natureza química. Na Tabela 1 encontram-se vários tipos de catalisadores heterogêneos existentes, classificados conforme sua natureza química (BOND, 1987).

Tabela 2: Exemplos de catalisadores heterogêneos e suas funções catalíticas (BOND et al., 1987).

Classe	Função	Exemplos
Metais	Hidrogenação	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos e sulfuretos semicondutores	Oxidação	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂
Óxidos isoladores	Desidratação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Polimerização	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , zeólitas
Células imobilizadas/ enzimas	Hidrólise	<i>arthrobacter</i> , <i>mortierella vinacea</i> , <i>glucose isomerase</i> , <i>penicilina amidase pseudomonas putida</i>

A tabela 2 mostra que os metais de transição são catalisadores especialmente adequados para reações envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos, devido a este tipo de substâncias adsorverem facilmente em superfícies metálicas. Muitos óxidos são também excelentes catalisadores para reações de oxidação. Para reações de dessulfuração é necessário o uso de sulfuretos metálicos. Óxidos como a alumina, sílica e o óxido de magnésio são catalisadores muito fracos para reações de oxidação devido à sua fraca interação com o oxigênio, mas a facilidade com que adsorvem água faz com que sejam usados em reações de desidratação. Os ácidos são ótimos catalisadores para reações de craqueamento devido à facilidade com que quebram ligações C-C e C-H (BOND, 1987).

2.5 Peneiras moleculares mesoporosas

Os materiais mesoporosos com diâmetro de poros compreendidos entre 2 e 100 nm , segundo a classificação da IUPAC , tem despertado um grande interesse desde a sua descoberta em 1992 por um grupo de pesquisa da Móbil Oil, que apresentaram à comunidade científica os novos materiais mesoestruturados denominados M41S.

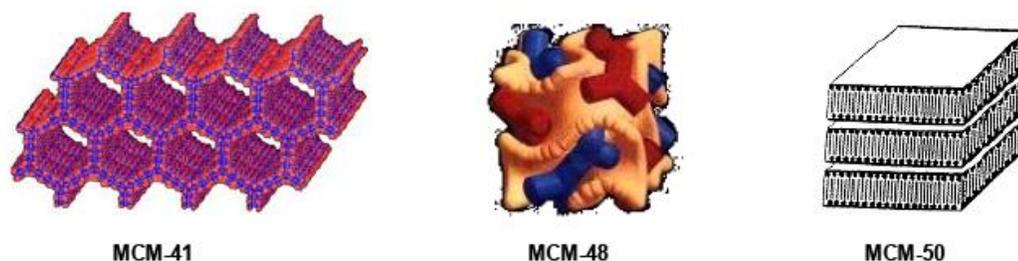


Figura 1: Representação esquemática da família M41S.

A síntese de materiais inorgânicos híbridos que apresentam arquiteturas complexas a nível mesoescalar é possível devido ao emprego de moléculas de tensoativo que direcionam a hidrólise do agente que formará o esqueleto da estrutura do novo material conforme a Figura 1. O tensoativo irá formar um aglomerado de micelas, que são moldes. Dependendo do tipo de concentração do tensoativo, a estrutura resultante poderá ser de diferentes formas (DIAS, 2007). Na Figura 2 temos a representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos periódicos.

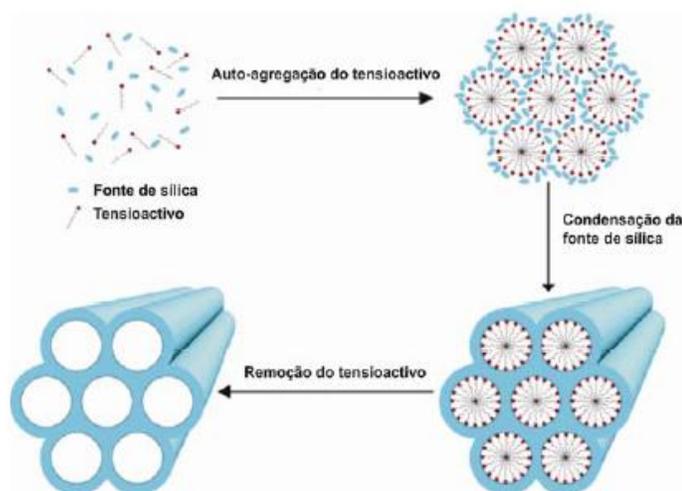


Figura 2: Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos periódicos.

O surfactante é, portanto uma molécula anfifílica que possui em sua estrutura molecular dois grupos (um hidrofílico, em uma extremidade, e um hidrofóbico composto por uma cadeia de carbonos de comprimento variável na extremidade oposta – Figura 3) que estando presentes em um sistema, são agentes de superfície (surfactante = *surface active agente*).

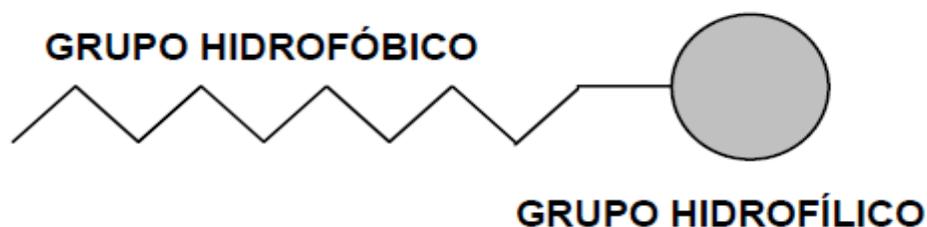


Figura 3: Molécula de surfactante.

De um modo geral, os tensoativos podem ser classificados como catiônicos, aniônicos, neutros e não iônicos, embora cada uma destas categorias admita subdivisões menores. Os tensoativos catiônicos podem conter duas cadeias hidrofóbicas juntas para o mesmo átomo de nitrogênio da cabeça polar, ou cada uma das cadeias pode estar ligada a um átomo de N₂ diferente, formando um esboço no qual a cabeça polar contém 2, 3 ou mais átomos de nitrogênio. Os tensoativos aniônicos contém um grupo sulfônico ou fosfato como cabeça polar. No entanto, a maioria dos tensoativos são não iônicos, a parte polar normalmente é formada por polióxido de etileno com um número variável de unidades $-(O-C_2H_4)_x-$. Neste caso, o grupo hidrofóbico da parte apolar pode ser constituído por cadeias alquílicas normalmente contendo anéis aromáticos, ou cadeias de polióxido de propileno $-(O-C_3H_6)_y-$. Assim, a razão x/y regula o caráter hidrófilo do tensoativo. Os tensoativos neutros como agentes direcionadores tem proporcionado novas oportunidades nestas áreas. As sílicas mesoporosas hexagonais são obtidas em meio neutro através de um caminho de síntese, com o uso de aminas primárias de fórmula C_nH_{2n+2}NH₂ (n variando de 8 a 18) como direcionador. Vale ressaltar que estas aminas não são protonadas durante a síntese. O direcionador e o agente estruturador interagem através de ligações de hidrogênio (COSTA, 2007).

A função do tensoativo é direcionar de que forma o precursor irá formar a mesoestrutura. O agregado micelar se organiza de diferentes formas: cilíndrica ou esférica, lamelar, permitindo a coexistência das duas fases (COSTA, 2007).

Quando a concentração do surfactante excede um valor limitante, atinge-se um nível crítico denominado CMC1 (*First Critical Micelle concentration*), formando-se micelas esféricas, onde do lado externo da micela fica o grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela, que corresponde a uma agregação

adicional das micelas esféricas formando barras cilíndricas (SAYARI,1996). Estas transformações são fortemente dependente da temperatura, do grau de dissociação do ânion, e do comprimento da cadeia do surfactante (BIZ e OCCELLI, 1998). A Figura 4 apresenta formas de organização das micelas.

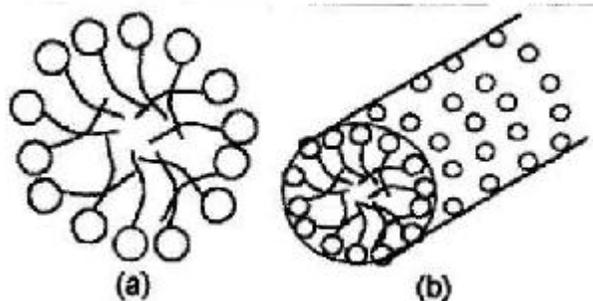


Figura 4: Forma de organização das micelas.

A Figura 5 apresenta as formas típicas das micelas, que podem conter um comportamento mais complexo e em outros arranjos uma estrutura bi-contínua de esponja.

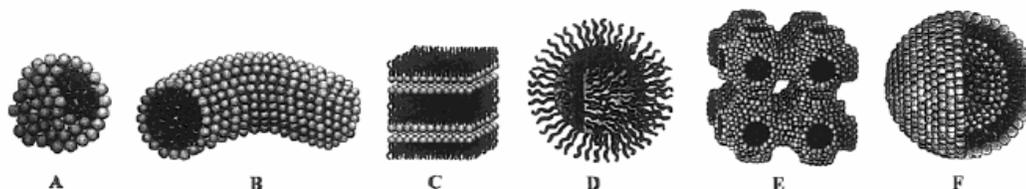


Figura 5: Formas típicas das micelas.

Os materiais baseados em sílica são bastante estudados devido a várias razões: uma grande variedade de estruturas possíveis (flexibilidade da tetra coordenação dos átomos de silício), um controle preciso das reações de hidrólise/condensação, aumento da estabilidade térmica e a possibilidade de enxerto de várias funções orgânicas na síntese de estruturas de arquitetura complexas (COSTA, 2007).

A Tabela 3 mostra as possíveis vias para síntese de materiais mesoporosos.

Tabela 3: Possíveis vias para síntese de materiais mesoporosos.

Template	Interação		Condições de síntese	Exemplos
Surfactante iônico	Interação direta	$I^- S^+_{\text{meso}}$	Básica	MCM-41, MCM48, MCM-50, FSM-1
	(iônica)	$I^+ S^+_{\text{meso}}$	Básica neutra	(Alumínio, ferro, óxidos de chumbo, etc)
	Interação intermediária	$I^+ X^- S^+_{\text{meso}}$	Ácida	SBA-15, SBA-2, SBA-3, HMS, TLCT
	(Iônica)	$I^- X^+ S^-_{\text{meso}}$	Básica	(Alumínio, óxido de zinco, etc)
Surfactante não-iônico	Não iônica	$I^0 S^0_{\text{meso}}$		HMS
Co-polímero		$I^0 N^0_{\text{meso}}$	Ácida	MSU, SBA-15, TLCT
(Ligante assistida)	Ligação covalente	$I-S_{\text{meso}}$		Nb-TMS, TA-TMS
Nanocasting	–	–		CMK- <i>n</i>

Sólidos inorgânicos porosos tem grande utilidade como catalisadores e adsorventes para muitas aplicações industriais. A presença de porosidade permite que as moléculas tenham acesso a elevadas áreas superficiais, aos quais estão associadas altas atividades catalíticas e adsorptivas.

Os materiais porosos em uso podem ser classificados com base nos detalhes de sua microestrutura em três grandes grupos: os suportes amorfos ou para-cristalinos, as peneiras moleculares cristalinas e os materiais lamelares modificados (BECK, 1991, KRESG, 1992a, 1992b). A pesquisa sobre peneiras moleculares mesoporosas ordenadas é motivada pela mudança gradativa, observada nas cargas de petróleo extraídas de grandes profundidades. Futuramente, isto poderá gerar dificuldades no processamento catalítico. Assim, as peneiras moleculares mesoporosas são uma interessante alternativa para o processamento destas novas cargas.

As peneiras moleculares, em especial as zeólitas, apresentam propriedades catalíticas para vários tipos de reações envolvendo hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. As zeólitas são aluminossilicatos tendo uma estrutura cristalina definida, apresentando canais e cavidades com dimensões moleculares. Estes canais e cavidades são uniformes em tamanho para uma zeólita específica, pois são definidos pela sua própria estrutura cristalina. O termo peneira molecular vem do fato de as dimensões destes poros serem tais que persistem a adsorção de moléculas apresentando certas dimensões enquanto rejeitam outras de dimensões maiores.

Um dos recursos interessantes de sólidos mesoporosos ordenados para catálise são as várias possibilidades de modificações. Essas modificações podem ser utilizadas para o ajuste da superfície funcional, para incorporação de funções catalíticas ou mudança das propriedades texturais. Esses métodos, com um foco em tais modificações, são úteis para aplicação destes materiais como catalisadores.

2.6 MCM-41

Como a necessidade de materiais que pudessem suportar moléculas grandes, como hidrocarbonetos de alto peso molecular ou os polímeros, ainda era grande em 1992, foi descoberto por um grupo de pesquisadores da Móbil Oil Corporation (KRESG *et al.*, 1992) uma família de materiais que possuíam propriedades peculiares em relação às peneiras moleculares sintetizadas até ali. Essa família ficou conhecida como M41S e possuía três membros, como apresentado na Figura 1: MCM-41, que apresentava um arranjo hexagonal de poros; MCM-48 que possuía um sistema cúbico com seus canais interconectados; a MCM-50 que possuía característica laminar (BIZ *et al.*, 1998). Dentre às suas características, a área superficial específica acima de 700 m²/g e os tamanhos dos poros de 5 a 30 nm, foram os principais elementos inovadores, abrindo assim uma nova classe de materiais, as peneiras moleculares mesoporosas.

Dentre esses membros da família M41S, a MCM-41 é a mais estudada devido à sua estabilidade térmica e a sua facilidade de síntese. Essa nova família é considerada interessante devido ao seu elevado potencial para aplicações em catálise, separação e adsorção. Além disso, são consideradas promissoras como suporte para metais em processo de refino de materiais a base de petróleo, como catalisadores e como adsorventes para proteção ambiental. A Si-MCM-41 possui uma acidez limitada, sendo muito utilizada para imobilização enzimática na produção de biodiesel (RIGHT *et al.*, 2001).

As propriedades da MCM-41 como canais possuindo tamanho e forma bem definidos e área superficial acima de 700 m²/g, são decorrentes do processo de síntese, em que ocorre a interação de estruturas organizadas de moléculas orgânicas (surfactantes) e de espécies silicatos em fase aquosa, o que a torna potencialmente útil como catalisador em química fina e na produção de compostos químicos em larga escala (KRESG *et al.*, 1992c).

Estes materiais merecem destaque não apenas pela dimensão de seus poros, mas também por apresentarem elevada estabilidade térmica. Sabe-se que o surfactante desempenha um papel muito importante na formação da MCM-41, mas o mecanismo para o processo ainda não é claro. Foram propostos dois mecanismos para sua formação. O primeiro proposto por BECK e colaboradores (BECK *et al.*, 1992b), o surfactante forma micelas cilíndricas apresentando um arranjo hexagonal. Os ânions silicatos acumulam-se na região contínua entre os cilindros e polimerizam, criando então as paredes inorgânicas da MCM-41. Na Figura 6 podemos observar o mecanismo proposto por BECK *et al.*, 1992b.

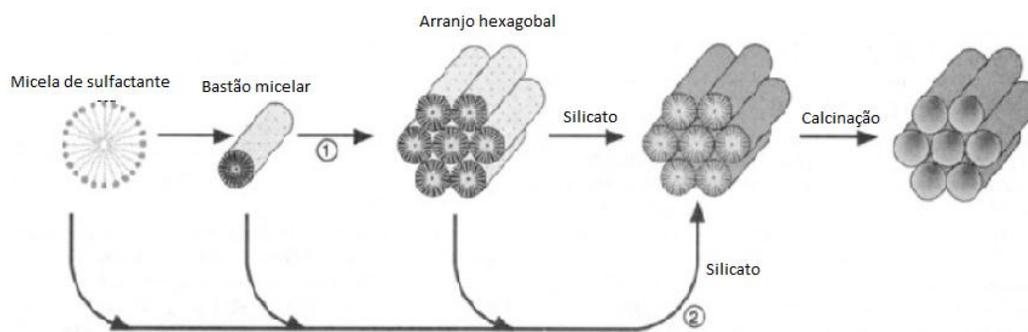


Figura 6: Mecanismo proposto por BECK *et al.*, 1992b.

Este mecanismo proposto pelos inventores da família M41S, considera que o direcionamento da estrutura é função do ordenamento das micelas mesmo antes da adição da fonte de sílica. No entanto, a solução do surfactante é muito sensível as alterações nas condições de reação e este arranjo pode ser gerado no momento da adição das espécies silicatos (SILVA, 2009).

O segundo mecanismo foi proposto por FIRUZI e colaboradores (FIRUZI *et al.*, 1995) onde a formação de micelas cilíndricas e seu arranjo hexagonal ocorrem por influência dos ânions silicatos. É o chamado mecanismo cooperativo. De acordo com os autores, antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactantes estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando ocorre adição de fonte de sílica, ânions silicatos deslocam os contra íons originais do surfactante, gerando estruturas orgânico-inorgânicas que se organizam numa mesofase silicatrópica, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa.

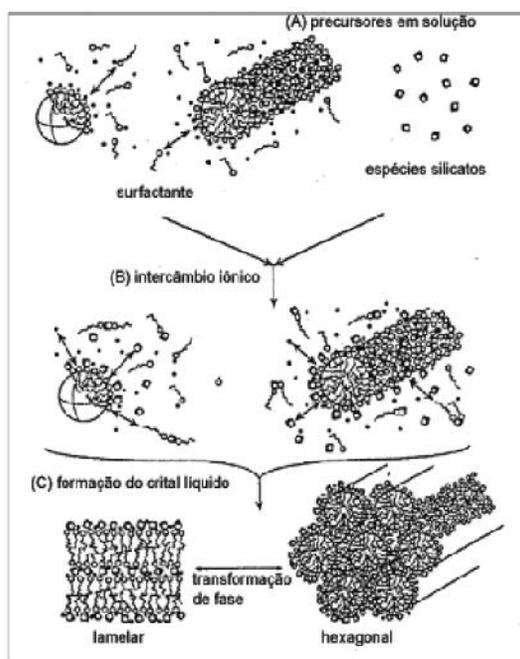


Figura 7: Mecanismo proposto por FIRUZI et al., 1995.

ZHANG *et al.*, (2002) estudaram a síntese de MCM-41 sob alta pressão. Essa síntese molecular mostrou obter grossa parede dos poros e pequeno vínculo Si-O, promovendo sua estabilidade térmica e hidrotérmica.

SILVARAY *et al.*, (2004) propuseram que peneiras moleculares mesoporosas de sílica (MCM-41) contendo Zircônio e íons manganês (Mn Zr MCM-41) com Si / (Zr+Mn) e apenas íons manganês respectivamente, foram sintetizados sob condições hidrotérmicas, utilizando cetiltrimetilamônio ($ctma^+$) como surfactantes na ausência de compostos orgânicos auxiliares. Os materiais mesoporosos Zr Mn MCM-41 e Mn MCM-41 foram caracterizados por DRX, FTIR, adsorção de N_2 , SEM, TEM. O DRX indicou que o material tinha padrão característico de estrutura de MCM-41, o FTIR mostrou que Zr e Mn foram incorporados a estrutura hexagonal. Os íons manganês e zircônio são homoganeamente dispersos na superfície da sílica, mas somente o íon Manganês não é homoganeamente disperso na superfície interna da MCM-41 em condições hidrotérmicas. Assim Zr Mn MCM-41 são mais úteis para reações de oxidação de olefinas com TBHP.

CHOR *et al.*, (2003) estudaram uma série de MCM-41 com diâmetro de poros em um intervalo de 20-90 nm e os efeitos do tamanho dos poros nas reações de epoxidação em fase líquida, eterificação e esterificação após adição de Ti. A imobilização do complexo de Mn Salen e a monocamada de adsorção de SO₃H foram realizadas sobre materiais de acolhimento respectivamente. A quantidade de espécies funcionalizadas aumentou com o diâmetro de poros da MCM-41, mas estabilizou-se depois de um limiar de tamanho de poros atingido. MCM-41 com diâmetro de poros de 56 nm, foi recomendada para obter alta concentração de espécies ancoradas com bons desempenhos catalíticos.

SHYLESH *et al.*, (2004) desenvolveram peneiras moleculares contendo vanádio por síntese direta hidrotérmica (V MCM-41). A adição de Vanádio (V/MCM-41) e métodos de imobilização (VNH₂ MCM-41) tem sido estudada na oxidação em fase líquida de uma etapa de naftaleno utilizando H₂O₂ aquoso e TBHP como oxidantes. As MCM-41 foram testadas em detalhes por DRX, FTIR, Isotermas de adsorção de N₂, UV-Vis. Resultados mostraram quais características estruturais da MCM-41 são preservadas após modificações e incorporação de vanádio. Medições espectroscópicas revelam que existe vanádio, principalmente nas posições tetraédricas para V MCM-41. A diferença no comportamento das amostras de V MCM-41 sintetizadas e calcinadas mostra que para além dos sítios redox ativos, a natureza das interações hidrofílicas e hidrofóbicas também desempenham um papel importante nas reações de oxidação seletiva.

KOYANO *et al.*, (1997) estudaram a preparação de MCM-41 contendo titânio a partir de gel de síntese de derivados de Ti (OC₄H₉) e várias fontes de silício. Ao utilizar ortosilicato tetraetila (TEOS), que é livre de Al e Na como uma fonte de sílica, foram capazes de incorporar titânio na estrutura da MCM-41 sem formação de anatásio. Ti MCM-41 era aplicável à oxidação de alcanos com H₂O₂ volumoso ou t butil hidroperóxido (TBHP) como oxidantes. A estabilidade da Ti MCM-41 contra a água foi baixa em comparação à sílica pura (MCM-41).

LIU *et al.*, (2008) estudaram uma síntese bem rápida de MCM-41 altamente ordenada usando CTABr como template e sílica gel a partir de Siliciclycle como fonte de sílica. Suas propriedades foram caracterizadas por DRX, TEM e adsorção-dessorção de N₂. Tal amostra de MCM-41 exibiu boa estabilidade.

MARTINS *et al.*, (2009) estudaram a basicidade de três diferentes materiais mesoporosos: Si MCM-41, Si MCM-41/Si MCM-41 modificado pela dispersão de óxido de cério e Si MCM-41

ancorado com aminopropilsílica. Reações de Knoevenagel e condensação Claisen-Schmidt se destacam por serem importantes na formação de carbono-carbono, bem como na preparação de produtos de química fina e produtos intermediários, com objetivo de avaliar desempenho catalítico. A atividade das amostras modificadas foi comparada como material de síntese como [CTA⁺] Si MCM-41. Este catalisador apresentou a maior atividade catalítica em comparação com a Si MCM-41 modificado com Cs₂O ou grupo aminopropil. Essa é uma vantagem extremamente alta. Propriedades estruturais do Si MCM-41 foram determinados com base em medições de DRX, adsorção de N₂ e XPS.

2.7 SBA-15

Os materiais do tipo SBA-15 constituem uma família de peneiras moleculares mesoporosas com canais uniformes hexagonalmente ordenados de 20 a 100 nm e distribuição estreita de tamanho de poros. Possui larga área superficial interna (> 800 m²/g) e grande estabilidade térmica e hidrotérmica (GUET *et al.*, 2004, ZHAO *et al.*, 1998 a b). Tais peneiras moleculares foram desenvolvidas por ZHAO *et al.* na Universidade de Santa Borbora da Califórnia e sintetizados no final da década de 1990. São normalmente sintetizados em meio ácido e com uso de surfactantes catiônicos, oligoméricos, não-iônicos ou copolímeros tribloco.

Tabela 4: Constituintes da família de materiais tipo SBA com suas respectivas estruturas de poros e direcionadores orgânicos utilizados nas sínteses.

SBA	Estrutura dos poros	Direcionador
1	Cúbico	CTEABr
2	Hexagonal /cúbico 3D	N,N-dimetil-hexadecilamônio
3	Hexagonal 2D	CTMABr
6	Cúbico	
7	Hexagonal 3D	CTEABr
8	Hexagonal 2D	C ₂₂₋₁₂₋₂₂
11	Cúbico 3D	C ₁₆ EO ₁₀ (Birj 56)
12	Cúbico 3D	C ₁₈ EO ₁₀
14	Cúbico 3D	
15	Hexagonal 2D	PEO-PPO-PEO
16	Cúbico 3D	PEO-PPO-PEO

Dentro desta família de materiais, a SBA-15 vem recebendo maior atenção da comunidade científica em decorrência de sua estrutura mesoporosa unidirecional, seu elevado diâmetro médio de poros e da sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica. A Figura 8 mostra a estrutura hexagonal de poros da SBA-15.

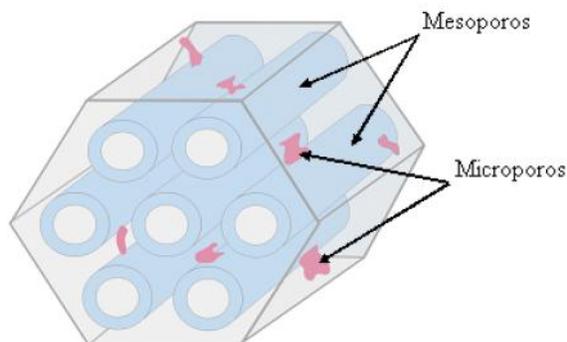


Figura 8: Estrutura hexagonal de poros da SBA-15.

Os seus mesoporos ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, como apresentado na Figura 8, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas; o que confere a este material uma grande potencialidade na área de encapsulamento de biomoléculas (YIO *et al.* 2001; KATIYAR *et al.*, 2006), adsorção (JANG *et al.*, 2004; HIYOSHI *et al.*, 2005) e catálise (FORNÉS *et al.* 2003, DAO *et al.* 2008).

A SBA-15 é processada idealmente como material suporte para preparação de três modelos catalíticos. Assim, é aberta a possibilidade de estudar catálise, com uso de metais de transição. É normalmente sintetizada em meio fortemente ácido, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e copolímero tribloco Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) como direcionador (ZHAO *et al.*, 1998, b).

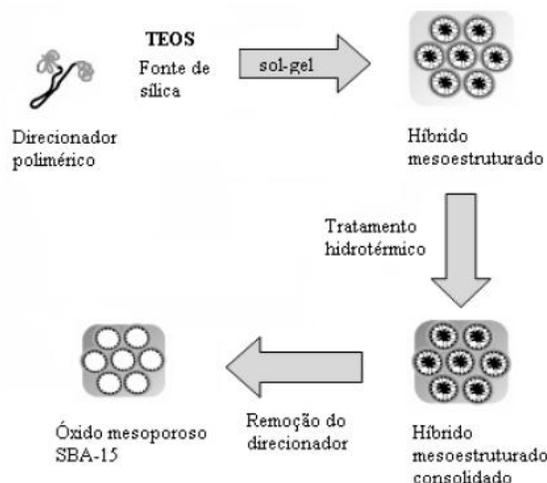


Figura 9: Esquema de formação da SBA-15 (SOLLER-ILLIA *et al.*, 2003).

A sua estrutura porosa aliada à elevada área superficial, estabilidade térmica e hidrotérmica, bem como o seu grande diâmetro médio de poros, tornam este material muito promissor na área de catálise. No entanto, devido a ausência de sítios ativos nativos, a SBA-15 apresenta baixa atividade catalítica.

STUCKY *et al.*, (1998) introduziram uma nova rota de síntese para materiais mesoporosos envolvendo copolímeros tribloco como agentes direcionadores de estrutura. Estes materiais, exemplificados pela SBA-15 apresentam mesoporos também ordenados e mono direcionais, mas com diâmetros maiores que 50 nm e paredes mais espessas que MCM-41. Isto os torna mais estável termicamente que os materiais descritos anteriormente.

ZHAO *et al.*, (1998) introduziram o uso de copolímero tribloco na direta organização das espécies de sílica polimerizada. Isto tem resultado na preparação de sílica de estrutura mesoporosa hexagonalmente bem ordenada (SBA-15), com poros de tamanhos uniformes de aproximadamente 300 Å. A SBA-15 foi sintetizada em meio ácido para produzir alta ordenação. A calcinação a 500 °C nos fornece estruturas porosas com diâmetro de 74,5 a 320 angstroms, tamanho de poros de 46 – 300 Å, fração de volume de poros de 0,85 e parede de sílica de espessura de 31 a 64 angstroms. A SBA-15 pode ser preparada em uma ampla gama de tamanhos de poros uniformes e espessura de parede dos poros a baixa temperatura (35 a 80 °C), usando a variedade de poli (alkylene oxide) tribloco copolímeros e partir da adição de solvente orgânico molecular.

YOSHITAKE *et al.*, (2005) estudaram a funcionalização de materiais mesoporosos tipo MCM-41 e SBA-15 com poliamidas do tipo EDA, EDTA, TEPA e PEHA.

SAHU *et al.*, (2007) estudaram a preparação de TiO₂/SBA-15 de matriz mesoporosa pela síntese de solução gel de TiO₂ em SBA-15. Um tensoativo não iônico foi usado como modelo de cristal líquido e o Na₂SiO₄ como precursor para síntese de sílica mesoporosa com alta especificidade. A temperatura de calcinação indica a formação de partículas de tamanhos diferentes e propriedades fotocatalíticas diferentes. O teste indicou que a atividade de TiO₂/SBA-15 preparados por este método tiveram melhor desempenho do que o teste do TiO₂ puro. O método de preparação e as características de textura de materiais mesoporosos têm grande influência para atividade catalítica.

PASQUALE *et al.*, (2007) mostraram que uma série de amostras de SBA-15 que foram elaboradas em função do tempo da etapa da primeira síntese, que envolve uma automontagem de copolímeros em bloco e tetraortossilicato sob condições ácidas a 40 °C. O tempo da segunda etapa de síntese, que constitui um tratamento hidrotérmico do gel a 100 °C foi variado. As amostras de SBA-15 foram caracterizadas por adsorção de N₂, termografia e pequenos ângulos de espalhamento de raios x. Foi mostrado que o tempo da primeira etapa de síntese pode ser reduzido até 2 horas.

AGUADO (2007) estudou a síntese de sílicas mesoporosas funcionalizadas com tiol para remoção de mercúrio aquoso por adsorção. Foram sintetizadas por co-condensação de 3 mercaptanopropiltrimetoxissilano (MPTMS) e tetraetoxissilano (TEOS) em meio ácido com copolímero Pluronic 123 em bloco, como agente direcionador de estrutura. A influência de dois parâmetros de síntese sobre as propriedades texturais e capacidade de adsorção de mercúrio tem sido investigados. Foi descoberto que é necessário empregar uma quantidade mínima de (TEOS) a fim de preservar a estrutura mesoporosa no material resultante, quando uma grande quantidade de grupo propiltiol é incorporado. A pré-hidrólise do precursor de sílica (TEOS) por 45 min antes da adição de MPTMS leva a bons resultados. Tempos mais longos de pré-hidrólise podem melhorar as propriedades texturais e estruturais de materiais.

NAKAHIRA *et al.*, (2010) estudaram que as sínteses pelo método sol-gel com copolímero tribloco surfactante, possuem uma enorme área de superfície específica e escala de tamanho de poros relativamente uniforme e além disso, contém uma única estrutura interna com matrizes uniformes de mesoporos hexagonais. Espera-se que sejam potencialmente úteis como catalisadores, suporte de catalisadores e adsorventes. Elas em particular, tem as paredes da sílica mais espessas do que as da MCM. Como em pó, as SBA-15 são restritas para sua aplicação, o

desenvolvimento para preparação de sílica mesoporosa volumosa é fortemente desejado. Assim, a densificação de SBA-15 em massa foi tentada pelo método modificado hidrotérmico.

ATSUSHI *et al.*, (2010) estudaram a síntese de pó de SBA-15 pelo método hidrotérmico modificado. Estes volumes de SBA-15 têm maior densidade (1,16 - 1,19 g/cm³) em comparação com densidade verde de 0,68 g/cm³ para pelota de pó de SBA-15. Possuem superfície BET extremamente alta de 467 m²/g e mesoporos de 4,0 nm de diâmetro. A possibilidade de densificação para SBA-15 usando este método foi confirmada.

NAIK *et al.*, (2011) relataram a síntese dos poros uniformes, esféricos e uma haste em forma de nanopartículas dentro dos canais dos poros uniformes da sílica mesoporosa SBA-15. Eles foram notificados através de um método químico simples. A alta resolução de TEM (microscopia eletrônica de transmissão) mostraram uma haste em forma de nanopartículas dentro dos canais dos poros da SBA-15, ou seja, nanopartículas de Ag incorporadas a SBA-15.

2.8 Aplicações

Ainda não existe nenhuma aplicação industrial da MCM-41, existem no entanto, vários estudos para a sua utilização. Poros grandes permitem a fixação de grandes complexos ativos, reduzem limitações de difusão dos reagentes e possibilita a ocorrência de reações que envolvam moléculas volumosas (TAGUCHI *et al.*, 2005) A heterogeneização das espécies ativas aumenta a eficiência global de um determinado processo catalítico, uma vez que é mais fácil manter o catalisador no reator ou separá-lo dos reagentes e dos produtos da reação por filtração, sendo assim possível recicla-lo. Esses materiais não se dissolvem nem aumentam de volume em solventes orgânicos, e para aumentar o potencial catalítico deste material, tem se desenvolvido trabalhos na área de modificações das suas paredes inorgânicas.

Em termos ambientais, tem se utilizado esses materiais na produção de produtos sem a formação de resíduos tóxicos e no tratamento / remoção de resíduos tóxicos. Sua grande aplicação ambiental se deve à grande capacidade de adsorção e especificidade destes materiais para certos contaminantes (STEIN *et al.*, 2000).

Os materiais mesoporosos podem ser utilizados como suporte em diversos campos da catálise:

1. Como catalisadores básicos, onde se incorporam metais alcalinos, alcalinos terrosos, óxidos (MgO) destes metais ou ancora aminogrupos em suas estruturas.
2. Catalisadores ácidos, com incorporação de cátions trivalentes, como Al e B e incorporação de heteropoliácido.
3. Catalisadores de oxi-redução, ou seja, por substituição isomórfica de Ti, V ou Sn, na rede silícea.
4. Suporte de metais e de complexos de metais de transição.

Materiais mesoporosos a base de sílica tem sido extensamente estudados em várias reações catalíticas. Quando a MCM-41 foi descoberta, teve-se grandes expectativas para suas aplicações na indústria de petróleo, por exemplo, no processamento de resíduos pesados. Exceto para aplicações catalíticas, muitas outras abordagens interessantes têm sido reportada para o uso de estrutura de poros única e alta área superficial de materiais mesoporosos.

Numa abordagem diferente, materiais mesoporosos tem sido utilizados para imobilização de enzimas pequenas na estrutura mesoporosa. A baixa eficiência na imobilização de enzimas, mostrou a clara correlação com o tamanho da enzima, sugerindo que os mesoporos participam na imobilização do processo (CIESLA, 1998).

A incorporação de alumínio, metais de terras raras e de metais de transição, por exemplo , La, Ce, Fe, Ni, Mn em peneiras mesoporosas, produz um tipo novo de catalisador (SIANG *et al.*, 2008; PEREZ-QUINTANILLA, 2007; NILSEN *et al.*, 2007, ZHANG *et al.*, 2008; ANUNZIATA *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2008; CHALIHA *et al.*, 2008) que são ativos em diferentes reações tais como a oxidação de materiais orgânicos (PARIDA e DASH, 2008), isomerização de alcanos/alcenos (WANG e MOV, 2008; PARIENTE *et al.*, 2006; NIEMINEN *et al.*, 2004; desidrogenação (QIAO *et al.*, 2009; craqueamento (XIE *et al.*, 2008 ; HABIB *et al.*, 2008).

A degradação de polímeros plásticos é particularmente um assunto de grande interesse mundial e tem sido objetivo de várias pesquisas nos últimos anos: reduzir a poluição, minimizar o efeito estufa e recuperar o conteúdo energético dos resíduos. Diferentes métodos têm sido utilizados para o tratamento catalítico de plásticos devido às temperaturas relativamente altas necessárias para degradação térmica e ao fato de que produtos da degradação térmica exigem tratamentos posteriores, onde a degradação catalítica de resíduos plásticos oferece vantagens consideráveis por se tratar de reações que não produzem CO₂ (DE STEFANIS *et al.*, 2007).

2.9 Propriedades básicas

Estudos recentes tem mostrado a influência de solventes, aminogrupos, condições de reação e grupos substituintes em anéis aromáticos na performance catalítica de funcionalização de amina em SBA-15 para síntese de flavanonas. Esses catalisadores representam um valor potencial e uma rota limpa para o preparo de um largo grupo de compostos orgânicos usados em produtos farmacêuticos.

No entanto, aminosílica é um tipo de material orgânico/inorgânico criado a partir de co-condensação de aminosilano com sílica precursora ou grafitização direta de aminosilano em pré-síntese na superfície da sílica. Suas sínteses têm sido estudadas pois tem diferentes aplicações. Podem ser usadas em catálise, adsorção, separação e suporte para materiais complexos heterogêneos. Assim, sílica funcionalizada com aminopropilsilil aparecem por seu design. A natureza exata da superfície das espécies é complicado devido à formação de múltiplos tipos de superfícies de amina, formadas por ligações de hidrogênio entre as aminas adjacentes ou ligações de hidrogênio entre aminas e silanóis da superfície.

A utilização de materiais com grupos funcionais de superfície, tais como, MCM-41 funcionalizadas, mostra maior seletividade para remoção de metais pesados em águas residuais. Para este efeito tem-se desenvolvido uma alternativa de custo eficaz, simples e baixo, empregando agente quelante com grupos aminopropil incorporados em materiais inorgânicos, que podem prevenir os problemas associados com os métodos convencionais.

Em comparação com a vasta aplicação de peneiras moleculares (PMs) ácidas como catalisadores sólidos em processos químicos industriais, pouca atenção tem sido dada àquelas com propriedades básicas. Grande parte do investimento que tem sido empregado nas PMs ácidas é estimulado pelo fato de que as reações químicas envolvidas nos processos petroquímicos (e.g. craqueamento e isomerização) são tipicamente catalisadas por ácidos. Segundo Tanabe e Hölderich processos industriais utilizam catalisadores com propriedades ácidas, sendo que apenas 10 são catalisados por materiais com propriedades básicas.

Em muitos casos, os catalisadores básicos podem ser usados em substituição aos ácidos com ganhos em termos de seletividade, por inibirem a ocorrência de reações paralelas, tais como craqueamento e formação de coque. A utilização de catalisadores heterogêneos básicos em reações orgânicas, ao invés de homogêneos, desperta interesse pela redução do número de operações de

separação e neutralização envolvidas e pela redução do impacto ambiental decorrente dos rejeitos líquidos. Em particular, o emprego de peneiras moleculares pode proporcionar aumento significativo na seletividade à formação de produtos com menor diâmetro cinético, devido a limitações estéricas e difusionais nos poros do catalisador. Um exemplo do efeito desta seletividade, denominada como seletividade de forma, é a adição cíclica do dióxido de carbono a epóxidos. Esta reação gera produtos que apresentam grande variedade de aplicações despertando, conseqüentemente, o interesse industrial (LEANDRO MARTINS *et al.*, 2006)

Assim como ocorre com as peneiras moleculares microporosas, a catálise básica empregando as mesoporosas tem sido menos discutida que a catálise ácida. Entretanto, alguns mostram que PMs mesoporosas apresentam potencial para serem utilizadas na catálise básica. Os sítios básicos presentes nestes materiais podem se apresentar de 4 formas possíveis: basicidade intrínseca, gerada por elementos trivalentes, pertencentes à rede, como por ex. o Al, que pode ser controlada através de procedimentos de troca-iônica; óxidos metálicos com alto caráter básico dispersos nos canais; grupos SiO - terminais, de alta basicidade, pertencentes à estrutura e presentes na superfície externa ou nos canais e, compostos orgânicos ligados à rede, contendo grupos funcionais com propriedades básicas (funcionalização) (LEANDRO MARTINS *et al.*, 2006).

A incorporação de alumínio na estrutura da PM mesoporosa induz uma carga negativa, que gera acidez quando compensada por um próton. Através de um procedimento simples de troca-iônica com metais alcalinos obtém-se a primeira forma de basicidade, acima indicada. Dependendo da acidez do cátion é possível, em princípio, obter PMs mesoporosas com átomos de oxigênio reticulares mais ou menos ácidos. BONELLI *et al.*, 2008 prepararam uma amostra de [Si,Al]-MCM-41, na forma sódica e com razão Si/Al = 20 e, após um procedimento de troca-iônica em meio aquoso, obtiveram amostras contendo Cs⁺ e K⁺. Apesar de medidas de composição química indicarem a troca de quase 100% do sódio presente por cézio ou por potássio, experimentos de adsorção de CO₂ não evidenciaram a presença de sítios básicos. A ausência de basicidade, neste caso, está relacionada com a baixa incorporação de alumínio na estrutura dessa peneira molecular (Figura 1).

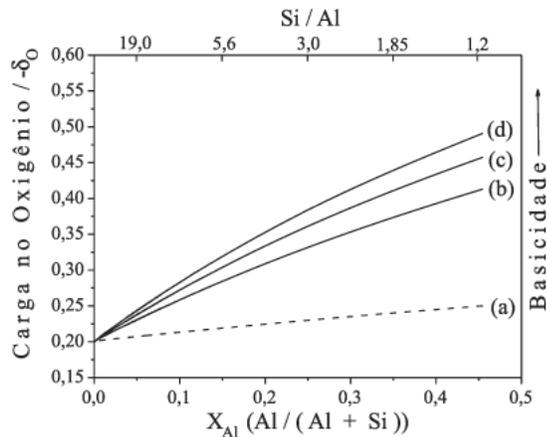


Figura 10: Incorporação de alumínio.

De forma a desenvolver a basicidade intrínseca desses materiais, já foram realizados vários estudos objetivando aumentar a incorporação de alumínio, no entanto, pouco sucesso foi obtido. O problema é que, ao diminuir a razão Si/Al para valores menores que 10 ocorreu uma redução significativa da organização mesoporosa. Em algumas situações, para razões Si/Al menores que 2 a difração de raios-X não identificou nenhum arranjo ordenado. Em outros casos, amostras com alto teor de Al mostraram sinais no espectro de RMN do Al característicos de espécies em coordenação octaédrica, como resultado de uma desaluminização parcial das paredes amorfas.

A dispersão de óxidos de metais alcalinos nos canais das peneiras moleculares mesoporosas é a segunda forma de gerar sítios básicos. KLOETSTRA *et al.*, 1997 inicialmente propuseram dispersar partículas de óxido de cério nos canais da MCM-41. Para a preparação, a PM é impregnada com uma solução concentrada de acetato de cério seguida de calcinação para decomposição do íon acetato. Os sítios básicos gerados foram avaliados por dessorção programada de CO₂ e apresentaram maior basicidade que os das amostras só trocadas com Cs. No entanto, devido aos tratamentos sofridos durante a preparação, sua estrutura foi drasticamente afetada, como observado por difração de raios-X e por isotermas de adsorção / dessorção de N₂. É bem conhecido que ligações Si-O-Si, presentes nesses materiais, se hidrolisam em altos valores de pH. Como as PM mesoporosas apresentam uma alta área superficial, a hidrólise dessas ligações é facilitada mesmo em um meio levemente básico. Resultados mostram que um pH de 8,5 é o valor limite para evitar que a estrutura mesoporosa MCM-41 sofra destruição significativa

Em outro trabalho também recente, KUBOTA *et al.*, 2000 obtiveram bons resultados com a MCM-41, gerando sítios básicos através da terceira forma acima indicada, sugerindo seu potencial de aplicação na catálise básica: os autores utilizaram o material mesoporoso $\text{CTA}^+[\text{Si}]\text{-MCM-41}$, ou seja, com os poros ainda preenchidos pelo surfactante iônico $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+$ (Figura 11). Ao empregar este catalisador na condensação de Knoevenagel, reação que envolve uma etapa de abstração protônica pelos sítios básicos, foram obtidas altas conversões à temperatura ambiente

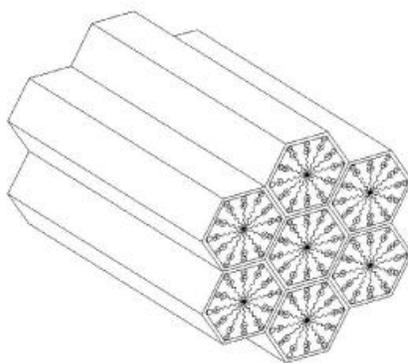


Figura 11: Poros preenchidos pelo surfactante iônico.

Resultados de RMN de Si da $[\text{Si}]\text{-MCM-41}$ com os poros preenchidos com CTA^+ indicaram a presença de grande quantidade de arranjos $(\text{SiO}_3)\text{SiO}^-$ (Figura 12, onde $\text{M}^+ = \text{CTA}^+$) na sua superfície. Uma vez que o material mesoporoso não continha óxidos metálicos ou resíduos de aminas, os resultados de catálise sugerem que os sítios ativos sejam os ânions SiO^- terminais, de alta basicidade. Considerando que os mesoporos ainda continham o direcionador de estrutura, CTA^+ , conclui-se que a atividade catalítica observada deva-se aos grupos SiO^- localizados na entrada dos poros. Diferentemente de hidróxidos ou alcóxidos metálicos, o cátion orgânico CTA^+ apresenta baixa mobilidade no meio reacional e está localizado próximo ao sítio SiO^- da estrutura do material mesoporoso. O fato do cátion CTA^+ ser grande, faz com que haja menor interação com o sítio SiO^- , deixando este ânion, que apresenta alto caráter básico, mais disponível para a reação catalítica. Os resultados de catálise mostraram, também, que, ao se utilizar novamente o mesmo catalisador, sua atividade diminui a cada nova reação. Este comportamento revela que durante a reação ocorre a formação de grupos $(\text{SiO}_3)\text{SiOH}$ ($\text{M}^+ = \text{H}^+$ na Figura 12) mais estáveis, que são responsáveis pela diminuição da basicidade do catalisador.

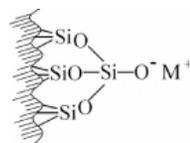


Figura 12: Grupos $(\text{SiO}_3)\text{SiOH}$.

A quarta e última forma de se obter sítios básicos em peneiras moleculares mesoporosas foi apresentada primeiramente por Brunel et al.,1995. Eles funcionalizaram a superfície de sólidos mesoporosos com alcoxisilanos, particularmente com aqueles contendo aminas terminais em sua composição ($X= \text{NH}_2$, Figura 13). Antes da funcionalização, o surfactante iônico presente nos poros é removido por calcinação, gerando grupos silanóis, que são os pontos de ancoragem. A concentração dos grupos silanóis depende de como o surfactante iônico é removido. As sílicas mesoporosas calcinadas apresentam menor concentração de grupos silanóis, devido às condensações a altas temperaturas (etapa b, Figura 13). Se o surfactante for removido por extração com solvente, a superfície dos poros se mantém rica em grupos silanóis, com quase 100% de cobertura (MARTINS *et al.*,2006).

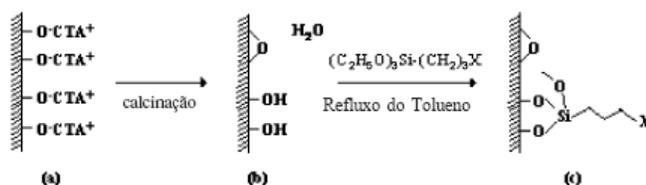


Figura 13: Processo de ancoramento de grupos aminos.

Recentemente grupamentos aminopropila e diaminopropila ancorados em materiais mesoporosos estão sendo estudados como catalisadores básicos em diferentes reações.

Segundo HATTAI *et al.*, 2001 são quatro as características para atribuição de materiais como catalisadores sólidos:

1. Caracterização de suas superfícies com indicadores ácido-base, adsorção de moléculas ácidas e espectrometrias (UV, IR, XPS, etc), que indicam existência de sítios básicos na superfície.

2. Relação da quantidade de sítios básicos e/ou com força catalítica destes sítios com atividade catalítica.
3. Observa-se atividades similares dos catalisadores básicos homogêneos para reações catalisadas por bases em sistemas homogêneos, ou seja, seus mecanismos são os mesmos.
4. Observa-se através dos mecanismos de reações estudadas, distribuição de produtos e espectroscopia, intermediários aniônicos envolvidos nas reações.

ZHAOHUA *et al.*, (2005) produziram SBA-15 com canais internos uniformemente forrados com grupos aminopropil, através de impregnação de 3-aminopropil trietoxissilano em tolueno seco a 100°C e foram caracterizados por DRX, TEM, adsorção de N₂, TGA e FTIR. O objetivo desta pesquisa foi caracterizar as estruturas de poros dos materiais modificados e a natureza química e estabilidade térmica das moléculas orgânicas incorporadas. Os grupos aminopropil permanecem intactos durante várias etapas da preparação. São termicamente estáveis até 550°C, e são quimicamente ligados ao silício associado com grupos silanóis da sílica SBA-15.

WANG *et al.*, (2006) sintetizaram catalisadores com mesoporos bem ordenados, dispostos em forma hexagonal por co-condensação de tetraetoxissilano e aminopropiltriethoxissilano usando copolímero em bloco anfílico como modelo de condições ácidas. Os resultados mostraram que os catalisadores possuem boas atividades e seletividade muito alta.

KNOWLES *et al.*, (2007) estudaram a síntese de substrato de sílica mesoporosa funcionalizadas com APTS e AEPTS para formar produtos híbridos adequados para adsorção de CO₂ combinada a análise termogravimétrica e termodiferencial (TGA/DTA), que foi usada para determinar as capacidades de adsorção de CO₂ e calores de adsorção. O grau de funcionalização de superfície variou de acordo com a morfologia do substrato. A 20°C foram observados razoáveis capacidades de adsorção de CO₂, tanto em condições secas e molhadas.

HIRISES *et al.*, (2008) estudaram a síntese de nanotubos de sílica (SNT) usando GDA surfactante (*glycyldodecylamide*), que foram preparados pela ligação de dodecilamina glicina na condição neutra. SNT funcionalizada foi preparada pelo método de pós-enxertia, utilizando APTES como fonte de amina. Em comparação com SBA-15 funcionalizada, foi eficaz devido à rápida difusão e transferência de massa de substrato para os mesoporos devido ao maior tamanho dos poros e estrutura do canal reto.

HUILI *et al.*, (2008) estudaram SBA-15 tipo sílica mesoporosa co-funcionalizada com aminopropil e grupos metil através de P123 dirigido por co-condensação de tetraetoxissilano com

aminopropil e metil trietoxisilano. O catalisador de ligação NiB amorfo depositado sobre esse suporte, apresentou maior atividade e seletividade na fase líquida de hidrogenação de p-cloronitrobenzeno devido as promoções sinérgicas de ambos os grupos aminopropil e metílico.

QITAO *et al.*, (2009) desenvolveram SBA-15 funcionalizada com aminopropil com variados conteúdos. Foram preparadas através do método de co-condensação e caracterizados por análise elementar, DRX e adsorção de N₂. Investigou-se a adsorção de ácido húmico, assim, a SBA-15 exibiu baixa quantidade de adsorção dos ácidos. A adsorção de ácidos húmicos foi observado ao longo de SBA-15 funcionalizadas com aminopropil. O aumento do pH levou a diminuição monotônica ao longo da SBA-15 funcionalizada com aminopropil.

DA'NA *et al.*, (2010), prepararam SBA-15 funcionalizada com 3 silano aminopropiltrimetoxi por co-condensação e a utilizaram como adsorvente de íons Cu²⁺ em solução aquosa. A capacidade de adsorção aumentou drasticamente com o aumento da temperatura, aumento da concentração de cobre inicial e aumento do pH. Sob condições adequadas, o material apresentou alta capacidade de adsorção, mesmo em concentrações muito baixas de cobre.

XU *et al.*, (2011) estudaram SBA-15 mesoporosa ordenada preparada por tratamento hidrotérmico e funcionalizada com 3 amino-propil trietoxisilano (APTES) de pós-síntese do método de enxerto. Os materiais foram caracterizados por MEV, TEM e DRX. Os resultados indicaram que SBA-15 teve estrutura hexagonal mesoscópica e a estrutura manteve-se após o procedimento de funcionalização.

2.10 Propriedades de oxidação

Os catalisadores utilizados neste trabalho, como Ni, Co e Fe pertencem aos elementos de transição da tabela periódica. Elementos de transição são aqueles cujo sub-nível de maior energia de seus átomos, é d. Constituem o bloco dos grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB e VIIIB da tabela periódica.

Os metais de transição com mesmo estado de oxidação quando adicionados aos suportes possuem uma estrutura bem definida. Os fatores considerados importantes na dispersão da fase ativa são os estados de oxidação dos íons metálicos, o caráter d e o raio atômico. Esses fatores possuem grande influência na seletividade e atividade dos catalisadores. Os íons metálicos usados como dopantes geralmente são de menor tamanho e menor valência comparados com o íon do

suporte usado. Quando os íons de menor valência são substituídos por íons de maior valência existe a criação de espaços na estrutura, criando vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias criadas na estrutura do suporte possuem uma função importante na estabilização do sistema catalítico (BERGAMASCHI, 2005).

Até 1960, catalisadores baseados em compostos de coordenação eram pouco utilizados e, ainda assim, eram principalmente em escala laboratorial. De lá para cá, entretanto, houve uma rápida emergência de novos sistemas catalíticos, devido principalmente ao grande desenvolvimento da Química de Organometálicos, decorrente em grande parte da utilização de complexos organometálicos (e/ou de coordenação) em três reações industrialmente importantes: os processos Ziegler, Wacker e Oxo. Combinações apropriadas de ligantes (efeitos eletrônicos e estéreis) influenciam fortemente a estrutura e a reatividade de complexos cataliticamente ativos. Com o crescente conhecimento da química de coordenação, em particular da Química de Organometálicos, pode-se chegar à estrutura exata do complexo que catalisará uma determinada reação. Hoje em dia, uma reação química “limpa” é um dever, não apenas na indústria química, mas também no laboratório. Pode-se economizar energia e matéria-prima pelo uso de catalisadores altamente eficientes e seletivos, o que é o caso dos complexos de metais de transição. A fim de compreender a Catálise por Metais de Transição é necessário conhecer a Química dos complexos envolvidos: os reagentes orgânicos são primeiramente coordenados ao metal como ligantes (isto é, são ativados), e são então, convertidos aos produtos através de diversos tipos de reações. Torna-se então necessário rever alguns fundamentos, como estrutura de ligação e reações de complexos metálicos, a fim de melhor entender os fenômenos envolvidos na catálise.

Catalisadores à base de metais de transição suportados são largamente usados no refino do petróleo e na indústria química e petroquímica e em um grande número de processos de relevância econômica. Estudos sobre esse tipo de catalisador são importantes tanto do ponto de vista fundamental, isto é, da compreensão das reações microscópicas que ocorrem durante seu preparo, ativação e uso efetivo, quanto do ponto de vista de aplicações, seja na otimização e adequação a um determinado processo, seja no desenvolvimento de novos sistemas e processos catalíticos. É interessante notar que as propriedades desses catalisadores dependem fortemente do estado e da dispersão do componente metálico, que por sua vez são uma função do método de introdução do metal e do histórico da preparação do catalisador.

Sabemos que metais de transição são amplamente empregados como catalisadores, tanto homogêneos como heterogêneos. Por exemplo, o Fe é utilizado para catalisar o Processo de Haber (para síntese do amônia), o níquel ou a platina para hidrogenação de alcenos, etc. Assim muita atenção tem sido dada recentemente ao desenvolvimento de sistemas catalíticos com oxigênio molecular como oxidante primário na presença de catalisadores de metais de transição para oxidação de álcoois em aldeídos e cetonas. Material mesoporoso bem ordenado tem um bom uso em catálise por suas propriedades incomuns: monodisperso, um único poro distribuído, volume de poros enormes e estrutura mesoporosa altamente ordenada. Por exemplo Co/MCM-41 e Ce/MCM-41 têm sido utilizados como catalisadores eficientes na oxidação de difenilmetano de benzofenona e cicloexano a cicloexanol.

As conhecidas propriedades catalíticas de óxidos de vanádio suportados na oxidação e amoxidação de compostos orgânicos, induziram vários estudos no sentido de inserir este metal em estruturas microporosas de silicatos e aluminossilicatos. Materiais contendo Fe, Cr e Co também tem sido relatados.

Silicalitas contendo vanádio foram testadas como catalisadores em reações de oxidação, utilizando diferentes tipos de oxidantes: O₂ e N₂O para reações em fase gasosa e H₂O₂ em fase líquida. Os resultados em fase líquida demonstraram que o uso de V-MFI ou V-ZSM na oxidação de alcanos e na hidroxilação de fenóis fornece resultados comparáveis a TS-2, mas as seletividades, atividades e eficiências em relação ao oxidante são inferiores aos valores obtidos com TS-1. A principal diferença de comportamento entre silicalitas contendo titânio e vanádio é que estas apresentam elevada atividade na oxifuncionalização de carbonos primários em alcanos e de tolueno, indicando que o complexo ativo de vanádio tem uma tendência maior em atuar via mecanismo radicalar.

Silicalitas contendo ferro também já foram descritas na literatura, mas o ferro (III) incorporado mostrou muito pouco ativo. Por outro lado, Cr MFI foi capaz de catalisar a oxidação de compostos insaturados a aldeídos com H₂O₂ em fase líquida. Por exemplo, metacrilato de metila foi oxidado a piruvato de metila com 80% de seletividade e 95 % de conversão (em fase homogênea o cromo (VI) iria decompor rapidamente o oxidante) (CARVALHO, 1997).

SZEGEDI *et al.*, (2004) propuseram a preparação de MCM-41 esférica contendo metais de transição que foram caracterizadas por TEM, DRX e IV. Incorporou-se Fe, Co e íons de cobre na parede dos poros. Com o aumento do teor de Fe a ordenação de poros diminui e a absorção de

hidrogênio aumentou a acidez. Para o íon cobalto detectou-se significativa acidez de Lewis. Amostras de Cu MCM-41 também apresentaram caráter ácido.

GOMES *et al.*, (2005) estudaram a preparação de MCM-41 contendo vários metais de transição (Cr, Cu e V) por processo hidrotérmico. Foram caracterizado por várias técnicas analíticas. A atividade catalítica foi testada na oxidação úmida de soluções aquosas de anilina, utilizando reator de alta pressão a 200°C. Entre os materiais preparados o Cu MCM-41 mostrou uma significativa atividade catalítica com uma conversão de CO₂ de 76 %. Os catalisadores mostraram um bom desempenho e estabilidade após a reutilização em pelo menos três ciclos consecutivos.

GEORGE *et al.*, (2005) estudaram a preparação de MCM-41 contendo Vanádio através de síntese hidrotérmica direta e método de grafitação usando HDTMABr como agente direcionador de estrutura. Tal composto foi caracterizado por DRX, FTIR, adsorção-dessorção de N₂, XPS, etc. Sua performance redox foi testada em hidroxilação de bifenil usando H₂O₂ como agente oxidante. Apresentou boa conversão e seletividade desejada dos produtos mono-hidroxilados, no entanto, teve-se baixa estabilidade.

WANG *et al.*, (2009) estudaram a preparação de sílica mesoporosa funcionalizada com amino-propil suportada com nanopartículas de Pd. Nota-se que a área superficial, tamanho de poros e volume de poros diminui com a incorporação de nanopartículas na sílica mesoporosa funcionalizada. O catalisador pode ser reusado em ar com uma menor atividade apenas.

HAITAO *et al.*, (2010) relataram a introdução de Cu²⁺ em sílica SBA-15 mesoporosa funcionalizada com amino-propil por método de adsorção. A caracterização feita com DRX e HRTER sugeriu que este material ainda retém alta ordenação da estrutura e que íons de cobalto foram altamente dispersos na peneira molecular. A SBA-15 contendo cobalto foi considerado ativa em epoxidação de estireno com O₂. O conteúdo de cobalto, método de preparação e oxidante influenciam na performance catalítica. O material apresentou boa estabilidade e reciclagem na reação.

2.11 Oxidação do ciclohexano

O termo oxidação cobre uma larga variedade de reações e mecanismos em Química Inorgânica. A oxidação é normalmente definida como uma reação que envolve a perda de um ou mais elétrons por parte de um átomo ou grupo, envolvendo um aumento do número de oxidação. Em Química Orgânica, estas reações envolvem a transformação de um núcleo específico de um composto orgânico num estado de oxidação superior, habitualmente por aumento do número de ligações do oxigênio ou por diminuição do número de ligações de hidrogênio, embora também possa simplesmente formar um radical, um radical catiônico ou mesmo um cátion. A oxidação foi, então, definida como a conversão de um grupo funcional de uma dada série numa de outra superior.

Os processos oxidativos são mediados por agentes oxidativos. Atualmente conhece-se uma larga variedade de agentes oxidativos químicos, os quais podem ser organizados em diferentes grupos:

- Oxidantes baseados em metais de transição. A desvantagem destes oxidantes clássicos reside na formação de quantidades estequiométricas de resíduos metálicos, normalmente tóxicos, de difícil recuperação e regeneração, pelo que ao longo dos anos foram desenvolvidos processos em que se usam os metais em quantidades catalíticas associados a oxidantes ambientalmente mais aceitáveis, que os regeneram após terem sido reduzidos, possibilitando assim um ciclo catalítico;
- Oxidantes derivados de oxigênio, como O_2 , H_2O_2 , hidroperóxido de t-butilo (t-BuOOH) e peróxíácidos. Os que são mais aceitáveis em termos de Química Verde ou sustentável são os O_2 , H_2O_2 e t-BuOOH, embora sejam ainda muito utilizados os peróxíácidos, os quais têm o problema de gerarem resíduos ácidos;
- Oxidantes derivados de halogênios, como derivados do bromo, derivados do cloro e derivados do iodo. A grande desvantagem deste tipo de oxidantes é a possível formação de derivados halogenados, conhecidos pela sua toxicidade e dificuldade de eliminação do meio ambiente;
- Outros mais variados, como por exemplo o N_2O , dimetilsulfóxido ativo, 2,3 dicloro-5,6-diciano-1,4- benzoquinona (DDQ), etc.

A maioria destes oxidantes tem vários problemas associados, como o fato de levarem à formação de resíduos, e estes serem instáveis e serem dispendiosos. Assim, apenas alguns, como O_2 , H_2O_2 , hidroperóxíácidos de alquilo, N_2O e alguns derivados do cloro, se enquadram no

contexto da Química Verde ou sustentável. Esses oxidantes por si só, não originam conversões e seletividade elevadas, assim para terem utilidade sintética e industrial, é necessário associá-los a catalisadores adequados, frequentemente baseados em metais.

Reações de oxidação seletiva usando catalisadores heterogêneos são de grande importância para indústria química moderna. A oxidação de cicloexano a cicloexanol e ciclohexanona são importantes intermediários na produção de ácido adípico e co-prolactama, que são usados em manufatura de polímeros como nylon-6 e nylon 6,6. Também são usados como solvente, assim como bons estabilizadores e homogeneizadores para sabões e emulsões de detergentes sintéticos. Outros usos de ciclohexanona são como materiais na síntese de inseticidas, herbicidas e farmacêuticos.

Tanto ciclohexanol quanto ciclohexanona, são produzidos em escala industrial a partir de oxidação de cicloexano ou hidrogenação de fenol. Em 1940, Du Pont desenvolveu um processo onde cicloexano foi oxidado a cicloexanol e ciclohexanona, usando cobalto naftaleno ou acetato de cobalto como catalisador. Neste processo, ácidos mono e dicarboxílicos, éster, aldeídos, cetonas e outros materiais oxigenados são gerados.

Depois de 1950, Scientific Design desenvolveu um novo processo onde ácido metabórico foi adicionado como uma suspensão no reservatório de oxidação. Estudos sobre a oxidação de cicloexano com O_2 como oxidantes, tem mostrado importante progresso e recentemente novos sistemas catalíticos tem sido desenvolvido para oxidação de cicloexano com O_2 como oxidante. Usando óxido de ferro nanoparticulado nos poros do material mesoporoso como catalisador, Nina *et al.*, reportou que cicloexano pode ser oxidado sobre amenas condições.

Em 1993, foi publicado um artigo ‘Why is it interesting to study cyclohexane Oxidation’, onde temos detalhes do processo industrial e conclusão deste estudo profundo de Gif sistemas, onde se obteve novas idéias de como melhorar o processo industrial de Oxidação de cicloexano. Acredita-se que Gif processo de oxidação tem uma etapa crucial na inserção de camisa de oxigênio dentro do metal-carbono, para formar alkylperóxido-metal. Essa etapa só seria possível na presença de piridina. Porém, como o uso deste solvente é proibido para indústria química, nós podemos reportar importantes resultados da oxidação de cicloexano com peróxido de hidrogênio, tert-butil hidroperóxido e oxigênio molecular.

SILVAM *et al.*, (2004) estudaram que amostras de V MCM-41 foram sintetizadas hidrotérmicamente utilizando várias fontes de vanádio: vanádio tetravalente, penta valente. A

influência de diferentes fontes de vanádio no quadro de substituição de vanádio e bem como suas atividades catalíticas para oxidação de cicloexano foram investigadas. Assim, esse catalisador mostrou alta conversão de substrato e excelente seletividade do produto.

ZHOU *et al.*, (2005) demonstraram um método conveniente para sintetizar nanocristais de CO_3O_4 a partir de sal de cobalto inorgânico. Notou-se que nanopartículas de CO_3O_4 possibilitaram uma eficiente catálise na oxidação de cicloexano em óleo sobre leve condições e oxigênio molecular como oxidante.

QIAN *et al.*, (2005) relataram a síntese direta de Bi MCM-41 em ácido forte com CPBr como template. Tal composto foi caracterizado por ICP, DRX, adsorção-dessorção de N_2 , TEM e SEM, mostrando que as amostras possuíam alta área superficial e boa cristalinidade, e que os átomos de Bi em Bi MCM-41 eram altamente dispersos na estrutura da sílica. Na catálise, o Bi MCM-41 mostrou-se muito eficiente para oxidação de cicloexano, com oxigênio como oxidante em sistemas de solvente livre.

WANGCHENG *et al.*, (2008) estudaram a síntese e caracterização de Cs em MCM-48. Vários métodos de caracterização foram utilizados para investigar a natureza do Cs em MCM-48: DRX, FTIR, adsorção-dessorção de N_2 , TEM e UV-Vis. Assim, notou-se que tal catalisador foi muito eficiente em sistemas de solvente com oxigênio como oxidante. Se a concentração de Cs aumenta, a conversão e seletividade de cicloexano a cicloexanol diminui, porém a seletividade para cicloexanona aumenta.

PINGPIN WU *et al.*, (2010) relataram a preparação de sílica mesoporosa suportada com nanopartículas de Au através do método de um pote de vinil. A partir da co-condensação de TEOS e VTES na presença do precursor Au, nanopartículas de Au eram ancoradas em SBA-15. Os resultados catalíticos mostraram uma alta atividade e seletividade na oxidação de cicloexano usando oxigênio molecular.

2.12 Caracterização

Para caracterizar as amostras de MCM-41 e SBA-15 vários métodos analíticos são utilizados, entre os métodos se destacam difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, medidas de adsorção, entre outros.

Por meio de tais caracterizações, é possível determinar algumas de suas principais propriedades.

2.12.1 Difração de raios X

A difração de raios X é utilizada para se obter informações sobre arquitetura dos poros do material mesoporoso, determinando arranjo cristalino, pureza e simetria (CEJKA *et al.*, 2001). Os difratogramas de raios X das estruturas de SBA-15 apresentam de modo geral um padrão típico, como pode ser observado na Figura 14 e 15, não apresentando picos. Já estruturas da MCM-41, apresentam de um modo geral um padrão típico de 4 picos, sendo um pico mais intenso, apresentando índice de Miller igual a 100, ângulos baixos e três picos mais fracos a ângulos maiores (índices 110, 200 e 210), como pode ser observado na Figura 14.

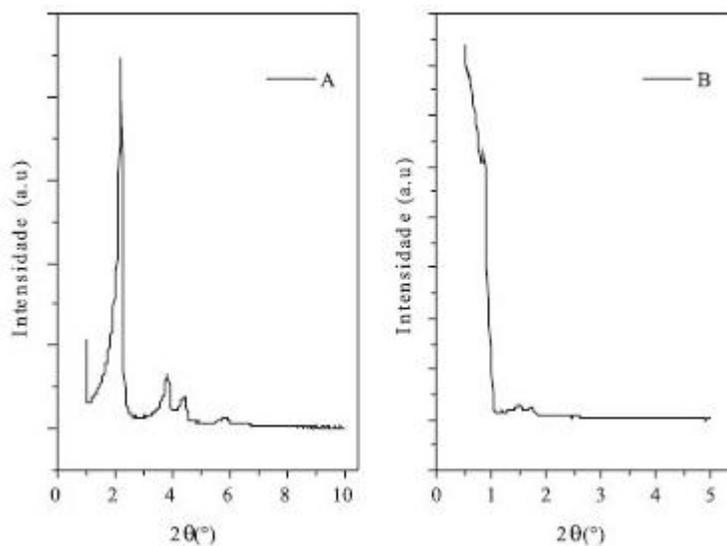
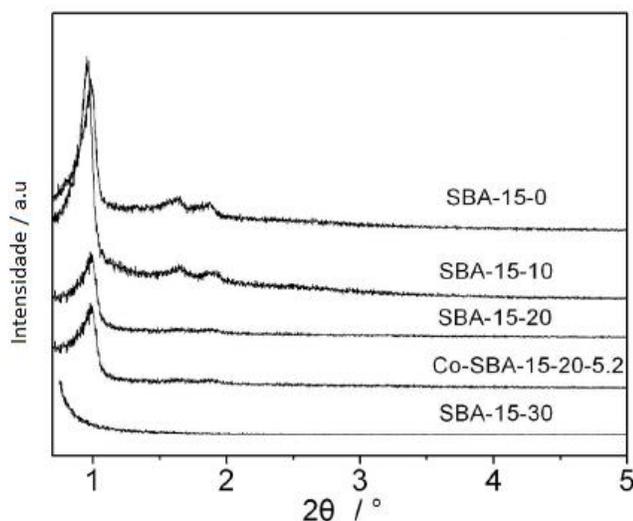


Figura 14: Gráfico de DRX de uma (A) MCM-41 e (B) SBA-15.

No caso da MCM-41, o decréscimo ou aumento dos picos de difração de raio X não é necessariamente uma indicação de uma variação na regularidade do arranjo do canal. A intensidade dos picos de DRX resulta da diferença no espalhamento da energia pelos elétrons localizados nos poros da MCM-41. A intensidade dos picos está relacionada com a diferença de densidade de elétrons entre a parede e os poros (MARLER *et al.*, 1996).

Com a adição de grupos orgânicos e metais de transição, todas as amostras possuem 3 picos bem resolvidos, (100) (110) e (200) associados com a simetria hexagonal indicando que as amostras contém alta estrutura hexagonal ordenada mesmo depois da introdução do material (Figura 15).



*SBA-15 X-Y

X – razão molar de APTS

Y – conteúdo de metal

Figura 15: Gráfico de DRX de uma SBA-15 após introdução de grupos aminos e metais de transição.

2.12.2 Medidas de adsorção-dessorção de N₂

Técnicas de adsorção são utilizadas para determinar o volume dos poros e área específica dos materiais. Pode-se utilizar diferentes modelos para se obter a distribuição de tamanho dos poros, porém o mais utilizado é N₂ à 77K como adsorbato.

Tais estudos demonstram que silicato mesoporoso tem alta porosidade e grande área específica.

Segundo a IUPAC, a isoterma de adsorção-desorção de N₂ da MCM-41 e SBA-15, são isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, onde ocorre processo de adsorção em multicamadas com aparecimento do ponto de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias,

associada à condensação capilar do gás nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor. O adsorbato no estado líquido preenche mesoporos primários até o ponto em que a inclinação da curva diminui, formando um patamar quase horizontal. O volume adsorvido a baixas pressões corresponde à adsorção em múltipla camadas sobre a parede dos poros e não indicam fases microporosas (BRANTON *et al.*,1996). Uma isoterma típica de adsorção-dessorção do tipo IV pode ser vista na Figura 16.

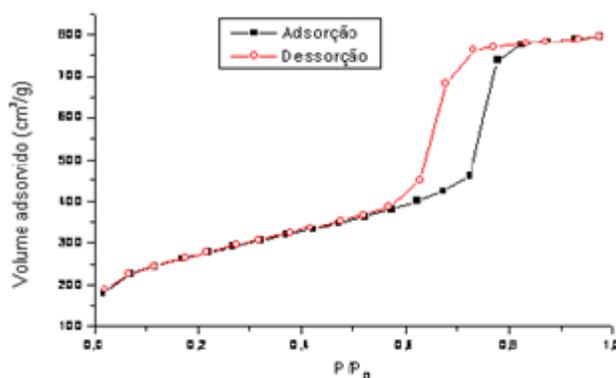


Figura 16: Isotherma de adsorção-dessorção de material mesoporoso.

Utilizando dados das curvas de adsorção, foram calculados a área superficial total, a área superficial externa, a área interna dos poros, volume de mesoporos primários, o volume de microporos e o volume de mesoporos secundários das amostras.

Com a introdução de moléculas orgânicas no interior dos poros da MCM-41 e SBA-15, ocorre uma diminuição do volume de mesoporos, da área superficial e do diâmetro de poros, conforme Figura 17 e Tabela 4.

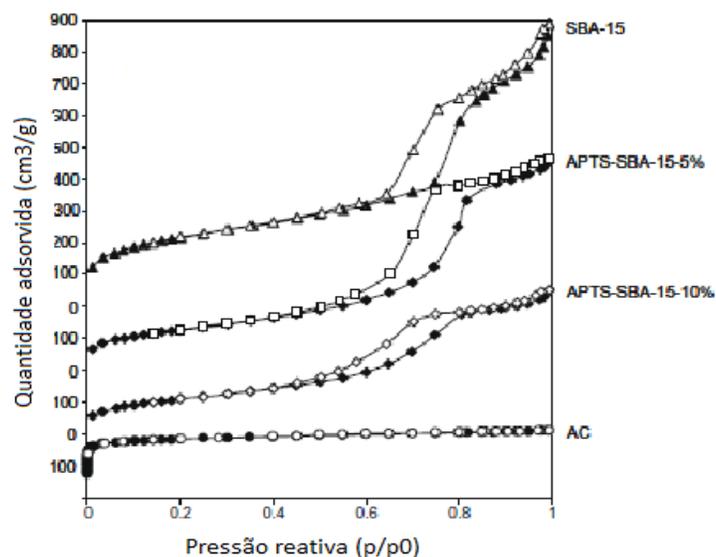


Figura 17: Isotherma de adsorção-dessorção de material mesoporoso após introdução de grupos aminos.

Tabela 5: Parâmetros texturais de materiais mesoporosos com grupamentos aminos.

Sólido	Área superficial (m ² / g)	Volume dos poros (m ³ /g)	Diâmetro (Å ⁰)
MCM-41	958	0,76	32
MCM-41 APTS (a)*	821	0,60	29
MCM-41 APTS (b)*	698	0,45	26

*(a) - APTS (13mmol)

*(b) - APTS (3mmol)

Com a introdução de metal de transição observa-se uma característica parecida, como pode ser notada na Tabela 5.

Tabela 6: Parâmetros texturais de materiais mesoporosos com introdução de metais de transição.

Sólido	Área superficial (m ² /g)	Volume dos poros (cm ³ /g)	Diâmetro dos poros (nm)
SBA-15	608	1,2	8,2
SBA-15 Co	511	0,66	5,2

2.12.3 Espectroscopia no Infravermelho

Podem ser utilizados vários métodos para se obter informações à respeito de elementos introduzidos na estrutura de materiais mesoporosos, como por exemplo espectroscopia no infravermelho. Para amostras de MCM-41 e SBA-15 estes espectros variam na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

A espectroscopia do infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada.

É utilizado para caracterizar a composição da rede, pois mede as vibrações de redes dos materiais. As principais regiões a serem analisadas são as classificadas em insensíveis à estrutura, que corresponde à vibração interna dos tetraedros (TO₄); e sensíveis à topologia da rede, que corresponde a vibrações das ligações internas entre os tetraedros (TO₄) (GUINEST e RIBEIRO, 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

Reagentes: Todos os reagentes presentes neste trabalho foram utilizados sem nenhum tratamento.

- Sílica amorfa (Aerosil 200 Degussa)
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr , Fluka)
- Hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25%, Aldrich)
- H₂O deionizada
- Copolímero em bloco polietilenoglicol-polipropileno glicol-polietilenoglicol (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Aldrich)
- Tetraetilortossilicato, 98% (TEOS, Aldrich)
- Ácido clorídrico 36% (HCl, Vetec)
- Tolueno P.A (Vetec)
- 3-aminopropil-trimetoxosilano 97% (APTS,Aldrich)
- N-[3-(trimetoxosilil) propil] etileno diamina 97% (DAPTS, Aldrich)
- Nitrato de Níquel hexahidratado P.A (Vetec)
- Nitrato de Cobalto hexahidratado P.A (Vetec)
- Nitrato de Ferro III (ICO) nonahidratado P.A (Vetec)

3.2 Métodos

3.2.1 Procedimento Experimental

Síntese das amostras de MCM-41

A síntese das amostras de MCM-41 foram baseadas no trabalho de CORMA *et al.* (1997), com temperatura de processamento fixa em 150 ° C e tempo de calcinação em patamares variados para liberação dos poros.

Em uma síntese típica, 2g de sílica amorfa dissolvida em 34g de solução de TMAOH 25% foram adicionados em uma solução contendo 15g de CTABr dissolvidos em 132g de H₂O destilada. Sob agitação, 18g de sílica amorfa é adicionada a solução. O gel resultante apresenta a seguinte composição molar: SiO₂: 0.12CTABr : 0.28TMAOH: 26.2 H₂O. Esse gel foi colocado em autoclaves de Teflon e aço e aquecido a 150° C por cinco dias. Após este tempo de processamento, o sólido foi recuperado por filtração a vácuo e lavagem, e seco em estufa a 80°C por uma noite. O esquema de síntese é apresentado na Figura 18.

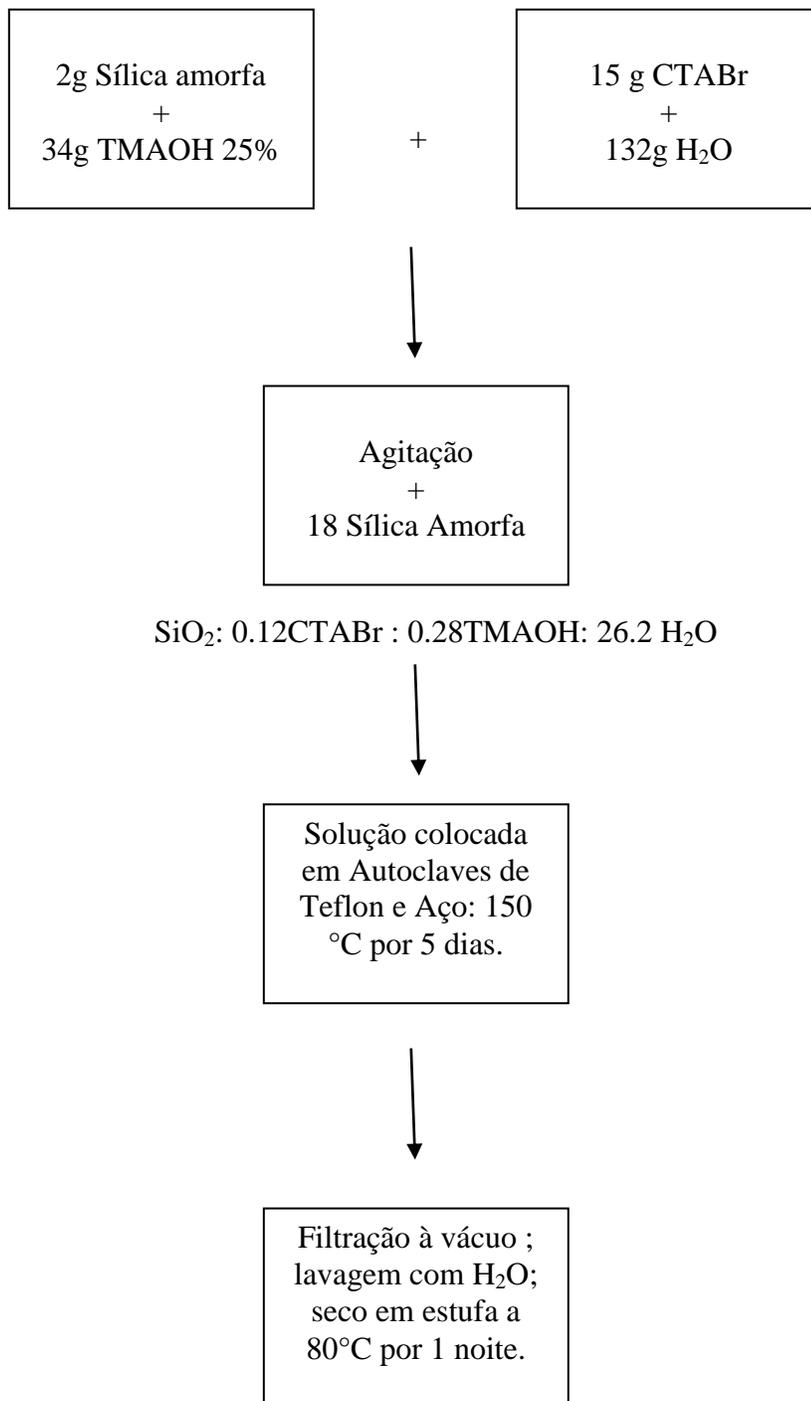


Figura 18: Esquema de preparo da síntese de MCM-41.

Síntese das amostras de SBA-15:

As amostras de SBA-15 foram baseadas no trabalho de ZHANG *et al.*, (1998), com temperatura de processamento fixa em 80 ° C e tempo de calcinação em patamares variados para liberação dos poros.

Em uma síntese típica, 8,42g de copolímero em bloco dissolvido em 221,88g de H₂O destilada e 51,53 de HCl foram agitados por 15 minutos. Após agitação é adicionado 18,12 g de TEOS. A solução formada apresenta a seguinte composição molar: 1SiO₂:0,0168EO₂₀PO₇₀EO₂₀: 5,85HCl: 162,7H₂O. Esta solução foi colocada em autoclaves de Teflon e Aço e aquecido a 80°C por 48 horas. Após este tempo o sólido foi recuperado por filtração a vácuo, lavagem e secagem a 100 ° C por uma noite. O esquema de síntese é apresentado na Figura 19.

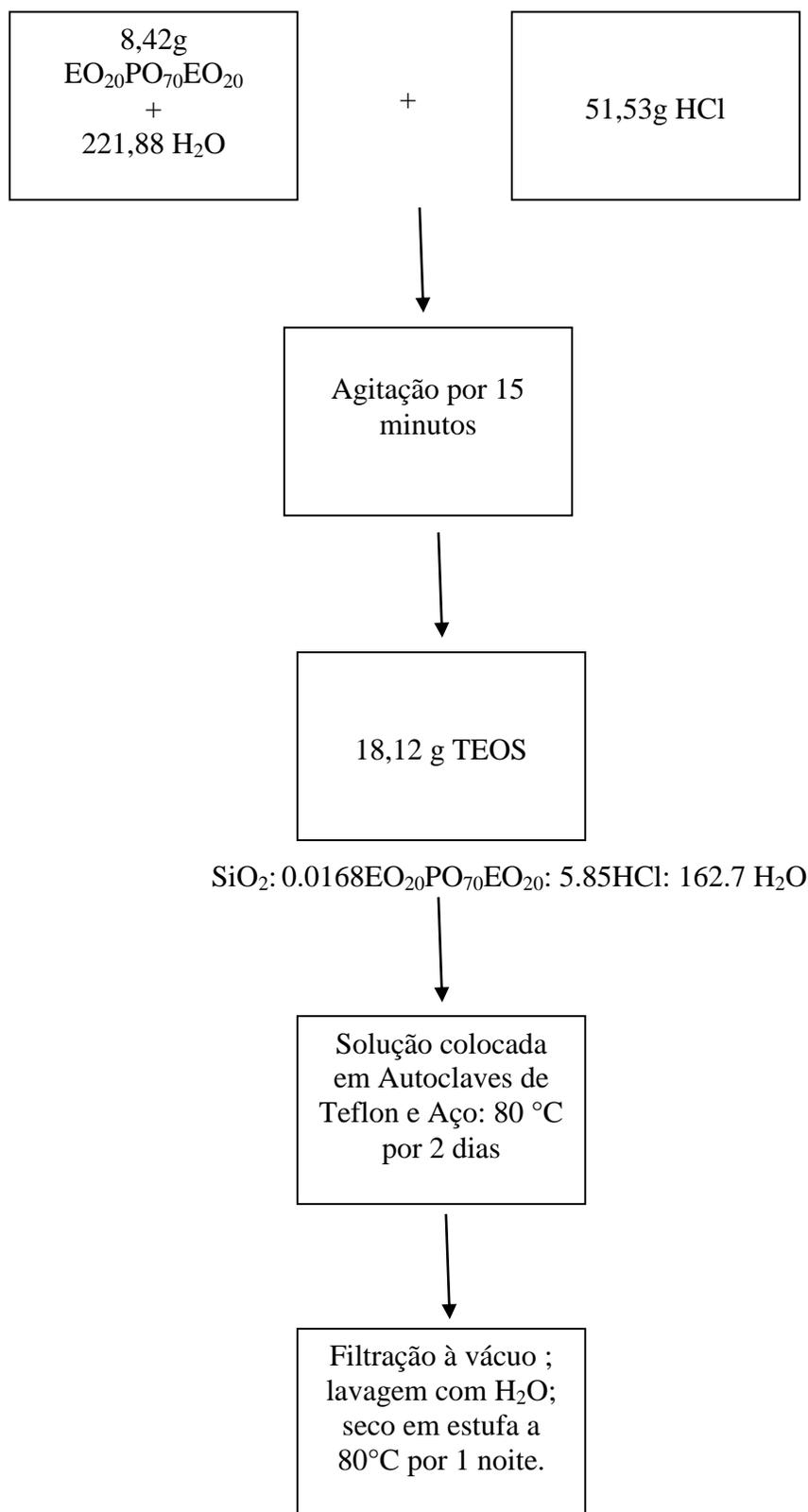


Figura 19: Esquema de preparo da síntese de SBA-15.

Calcinação das amostras

A eliminação dos cátions orgânicos, para liberação dos poros das amostras de MCM-41 e SBA-15, foi realizada através de calcinação em condições estáticas a 540°C por 8 horas, sendo o aquecimento feito a 5°C/min, 2°C/min e 0,2°C/min, com patamares de 30 min cada a 150°C e 350°C, conforme mostrado na Figura 20.

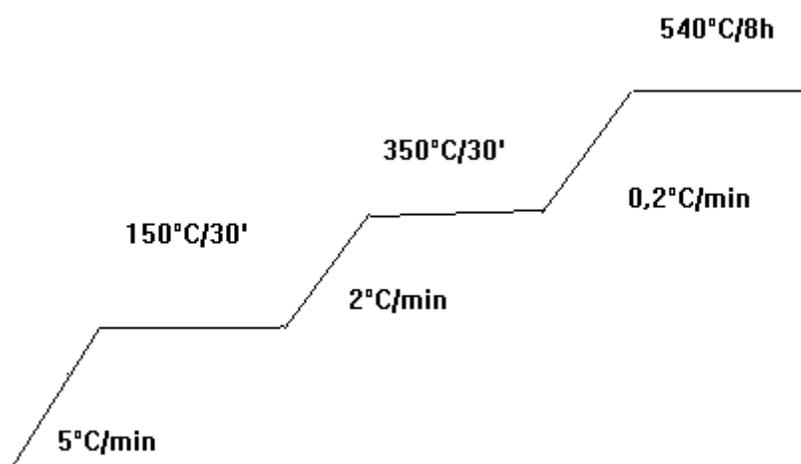


Figura 20: Rampa de calcinação do material mesoporoso.

Síntese das amostras com propriedades básicas

As sínteses das amostras de MCM-41 e SBA-15 com propriedades básicas foram baseadas no trabalho de Magalhães (2006), utilizando como precursores o APTS e DAPTS. Para ancorar tais substâncias, em 4 g de SBA-15 ou MCM-41 preparadas anteriormente foram adicionadas a 60 ml de tolueno. A esta suspensão adicionou-se 4g de APTS ou DAPTS, que foi mantida sob agitação e refluxo por 2 horas. O metanol formado foi destilado por 30 minutos a 105°C. Após a destilação do metanol adicionou-se mais 20 ml de tolueno, esta suspensão foi mantida sob agitação e refluxo a 100°C por mais 30 minutos. O produto foi recuperado por filtração e lavagem com tolueno e então seco a 60°C. Na Figura 22 podemos observar a reação de ancoramento de grupos aminos (JANA *et al.*, 2011). Esquema de síntese na Figura 21.

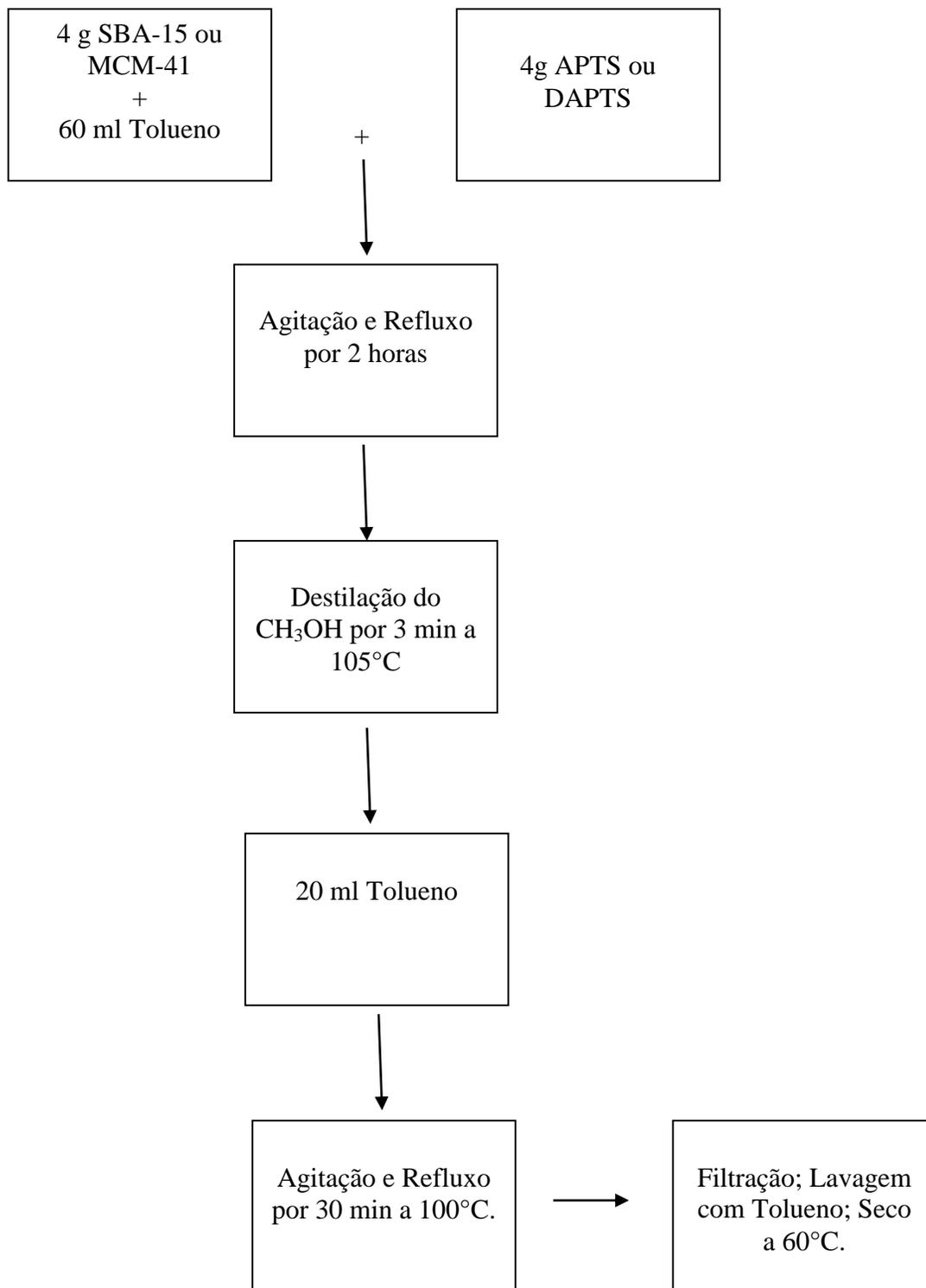


Figura 21: Esquema de preparo de síntese de peneira molecular mesoporosa com propriedades básicas.

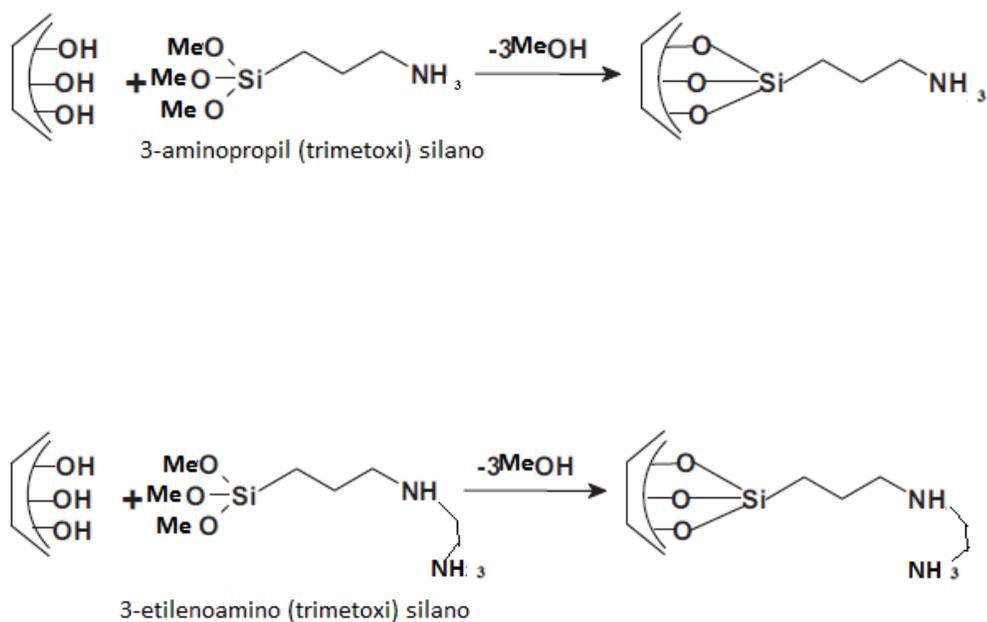


Figura 22: Reação de ancoramento de grupos aminos (JANA *et al.*, 2011).

Síntese das amostras com propriedades de oxidação

As sínteses de MCM-41 e SBA-15 com propriedades de oxidação foram baseadas no trabalho de HAITAO *et al.*, (2010), metais de transição como Fe^{+3} , Co^{+2} e Ni^{+2} foram introduzidos nas amostras de MCM-41 e SBA-15 funcionalizadas através do processo de adsorção. 2,5 g de amostra funcionalizada foi imersa em 100 ml de solução aquosa contendo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.05 ~ 0.15 mol/L, pH de 7.5) por agitação durante 24 horas. O sólido foi obtido por filtração, e posteriormente lavado com água destilada e seco a temperatura de 80°C por uma noite. Na Figura 22 temos a reação de ancoramento de grupos aminos (JANA *et al.*, 2011). Esquema de síntese na Figura 23 e reação de ancoramento na Figura 24..

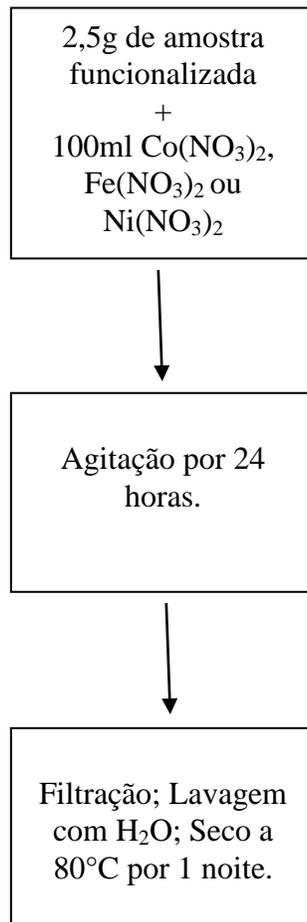


Figura 23: Esquema de reação de síntese de Peneira Molecular Mesoporosa com propriedades de oxidação.

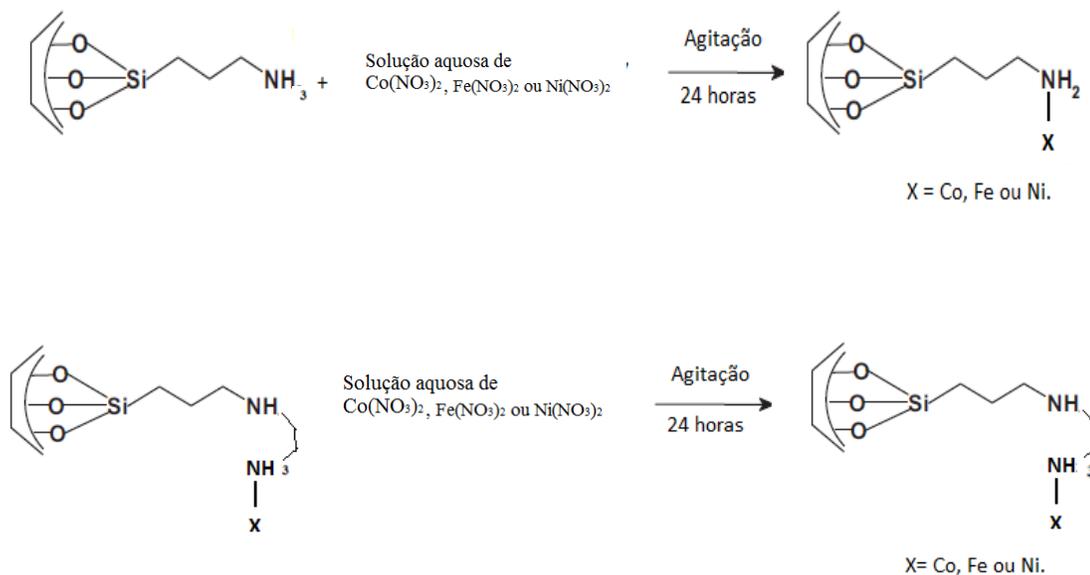


Figura 24: Reação de ancoramento de metais de transição.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Difração de Raios X

Todas as amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX) com intuito de verificar a formação da estrutura mesoporosa hexagonal proposta para peneira molecular.

Os difratogramas de raios X de todas as amostras foram obtidos em um equipamento Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15 A. A varredura era normalmente feita de 1 a 10° (2θ) com intervalos de 0,020° e tempo de aquisição de 2s.

3.3.2 Adsorção de nitrogênio

A análise de adsorção / dessorção de nitrogênio foi utilizada para determinação da área superficial, volume dos poros, diâmetro médio e distribuição dos poros das amostras. As isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento ASAP2020 da Micromeritics. Para cada análise foram utilizados 0,2 g da amostra, a qual foi tratada a 300°C por 12 horas, sob vácuo. As isotermas de adsorção / dessorção foram obtidas numa faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0 a 1. A área superficial das amostras foi determinada pelo método BET, enquanto que o volume e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH.

3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com objetivo de identificar as possíveis alterações na frequência e intensidades de vibração, atribuídas aos grupos.

Foi utilizado um espectrômetro de Thermo Nicolet 6700 modelo 1600. Para esta análise, foram preparadas pastilhas de KBr com uma pequena concentração das amostras de catalisadores. Os espectros foram registrados entre as regiões 400 - 4000 cm^{-1} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difração de raios X

A difratometria de raios X fornece informações a respeito da estrutura dos materiais. Através desta técnica é possível determinar se ocorreu ou não a formação de um material cristalino, a presença de uma ou mais fases cristalinas, percentagem de cristalinidade obtida, tamanho de célula unitária e identificação do tipo de estrutura formada.

As peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e SBA-15 não são cristalinas pois as paredes de seus poros são desordenadas. No entanto, elas apresentam um ordenamento dos poros à longa distância que resulta em um padrão típico no difratograma de raios X.

Neste trabalho, as peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e SBA-15 foram identificadas por comparação de seus difratogramas de raios X com difratogramas padrão (ZHAO *et al.*, 1988 e MAGALHÃES, 2006).

4.1.1 Amostras de MCM-41 e SBA-15

Nas Figuras 24 e 25 são apresentados difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 e SBA-15 sintetizadas.

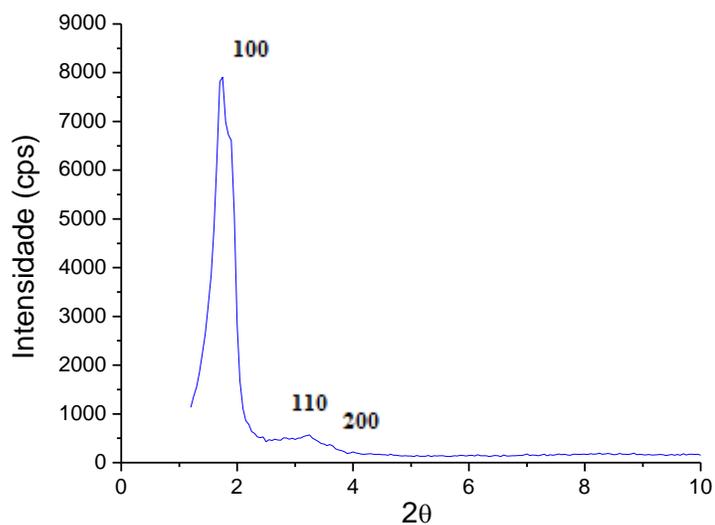


Figura 24: Difratograma de raio X da amostra de MCM-41.

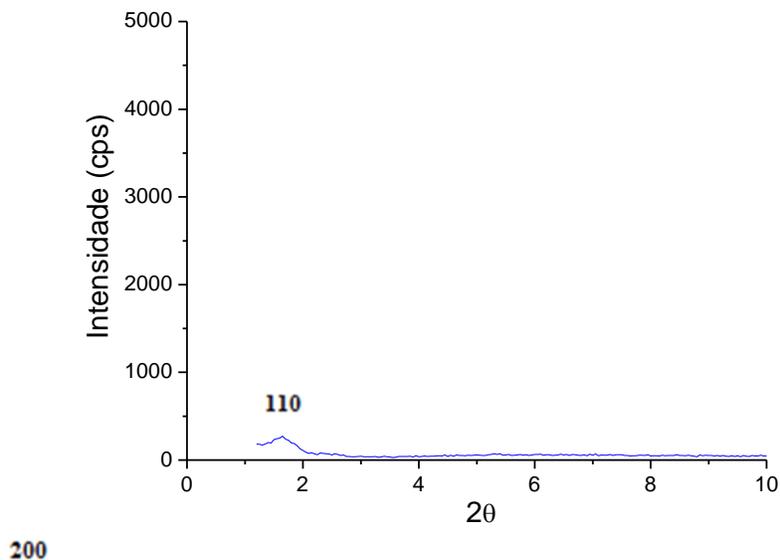


Figura 25: Difratoograma de raio X da amostra de SBA-15.

Na Figura 24 observa-se a presença de 3 picos de difração correspondentes aos planos (100), (110) e (200). Isto indica que esta amostra apresenta uma estrutura hexagonal, característica de uma MCM-41 bem ordenada. Na Figura 25, observa-se a presença de 2 picos de baixa intensidade que podem ser associados aos planos (110) e (200). O pico de difração principal para uma estrutura tipo SBA-15, ou seja, aquele correspondente ao plano (100) não é visualizado neste difratograma. Isto ocorre porque o equipamento utilizado não permite a varredura para ângulos menores que 1° (2θ).

4.1.2 Amostras de MCM-41 e SBA-15 com propriedades básicas

As Figuras 26 a 29 representam os resultados obtidos nas análises por difração de raios X das amostras sintetizadas (MCM-41 e SBA-15) com propriedades básicas.

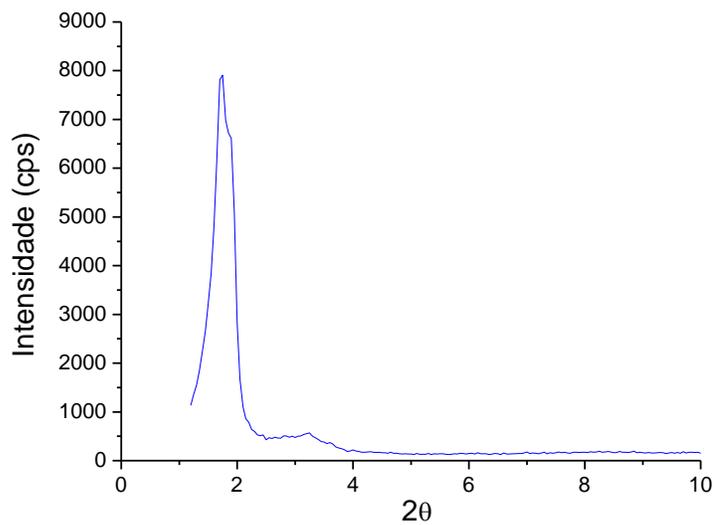


Figura 26: Difratoograma de raio X da amostra de AP MCM-41.

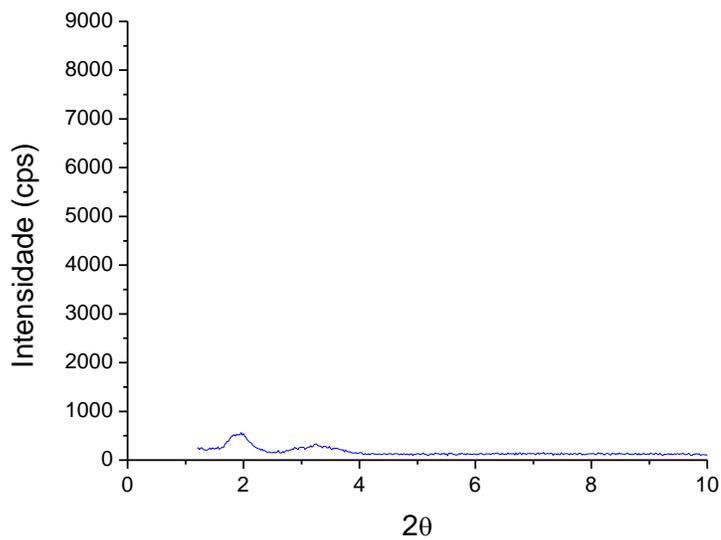


Figura 27: Difratoograma de raio X da amostra de DP MCM-41.

As Figuras 26 e 27 mostram os difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 ancoradas com grupamentos aminopropila e etilenodiaminopropila, respectivamente. Na Figura 26 observa-se que o DRX da amostra de MCM-41 ancorada com grupamentos aminopropila apresenta um DRX típico de uma amostra de MCM-41 com alto grau de ordenamento, indicando

que esta estrutura foi preservada. No entanto a Figura 27 indica que no ancoramento de grupos diamino-propila ocorreu um colapso parcial da estrutura da amostra de MCM-41.

As Figuras 28 e 29 mostram os difratogramas de raios X da amostra de SBA-15 ancorada com grupamento aminopropila e etilenodiaminopropila, respectivamente.

Pelas Figuras 28 e 29 não é possível inferir se a incorporação de grupamentos aminopropila e etileno diaminopropila provoca ou não o colapso da estrutura. Isto ocorre pela impossibilidade de se visualizar o pico correspondente ao plano (100) por estar em ângulos de difração inferiores a 1° (2θ).

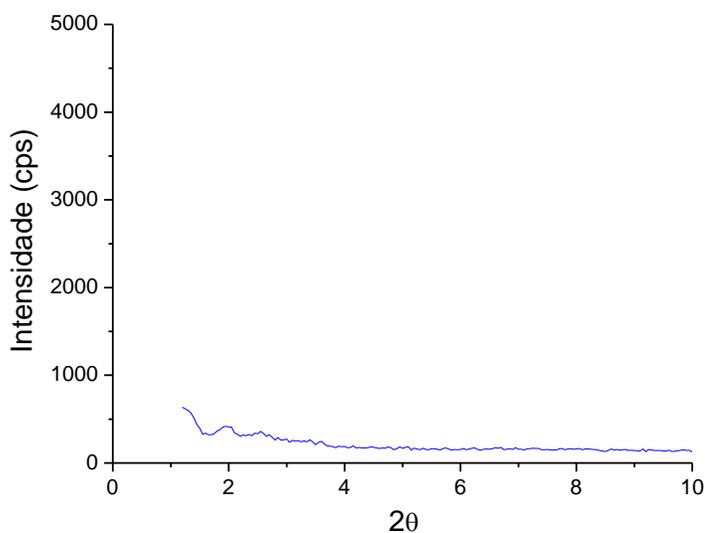


Figura 28: Difratograma de raio X da amostra de AP SBA-15.

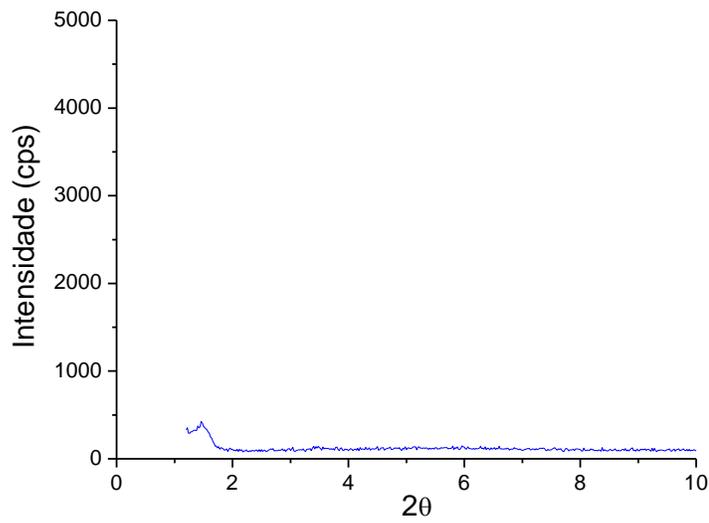


Figura 29: Difratoograma de raio X da amostra de DP SBA-15.

4.1.3 Amostras com propriedades de oxidação

As Figuras 30 a 38 apresentam os difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 e SBA-15 com propriedades de oxidação, ou seja, amostras com grupamentos amino ancorados e coordenados a cátions de metais de transição.

Pelas Figuras 30 a 32 observa-se que a incorporação de cátions Co^{3+} e Ni^{2+} não provoca a perda do grau de ordenamento da amostra de MCM-41 ancorada com grupos amino-propila. No entanto, a incorporação de cátions Fe^{3+} provocou uma perda significativa do grau de ordenamento.

Como a difração de raios X evidenciou colapso da estrutura da amostra de MCM-41 ancorada com grupamentos etilenodiaminopropila, não foi feita a incorporação de cátion de metais de transição sobre esta amostra.

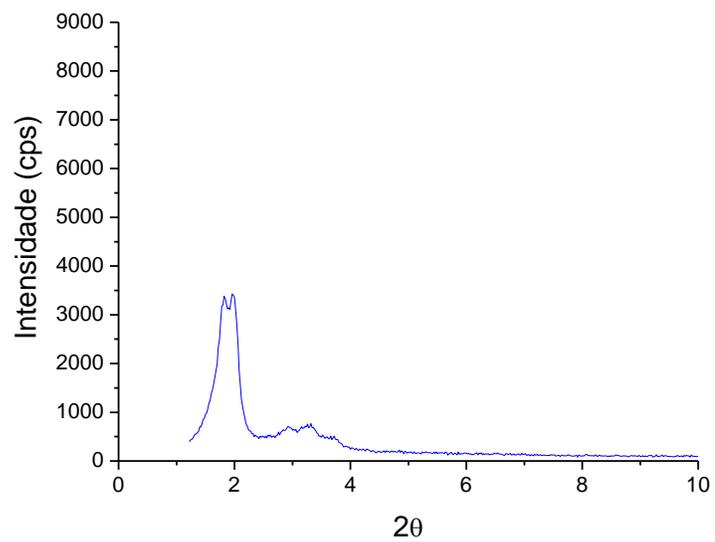


Figura 30: Difratoograma de raio X da amostra de Co AP MCM-41.

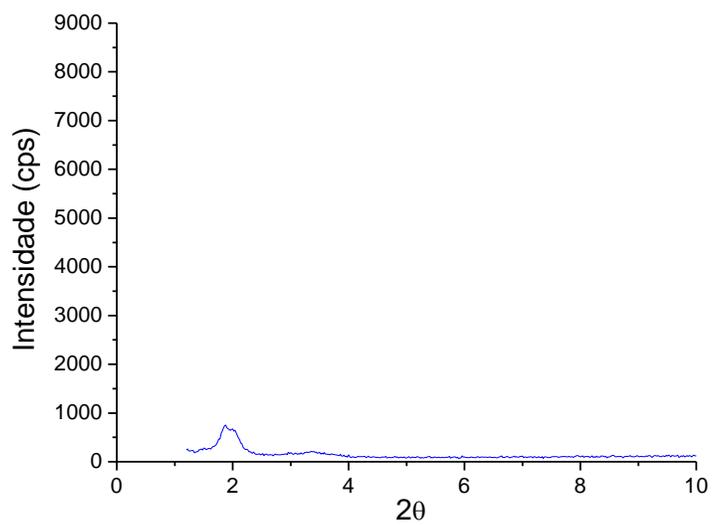


Figura 31: Difratoograma de raio X da amostra de Fe AP MCM-41.

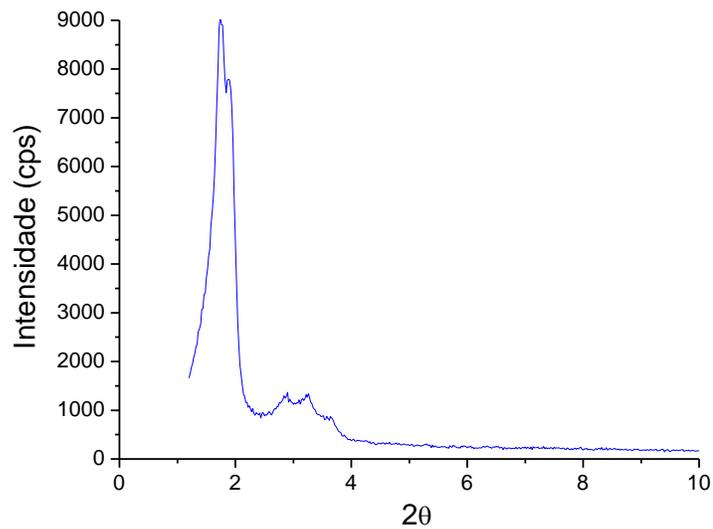


Figura 32: Difratoograma de raio X da amostra de Ni AP MCM-41.

Como não foi possível a visualização do pico principal de DRX das amostras de SBA-15 devido a limitações do difratômetro, não se pode inferir nenhuma informação significativa a respeito no grau de ordenamento destas amostras pelas Figuras 33 a 38.

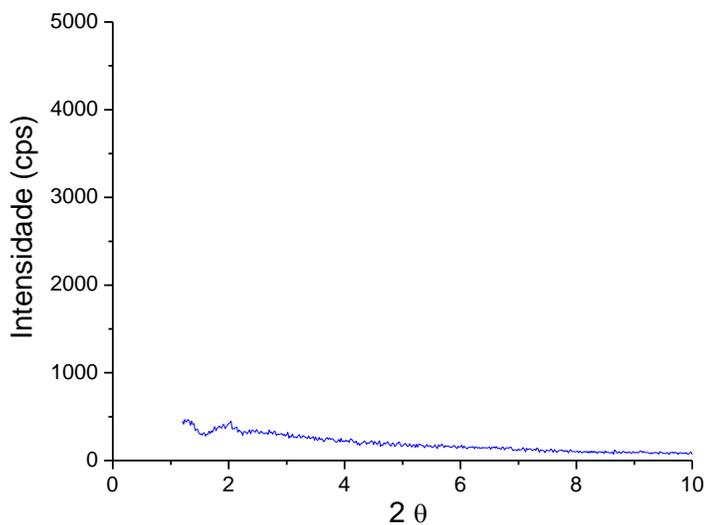


Figura 33: Difratoograma de raio X da amostra de Co AP SBA-15.

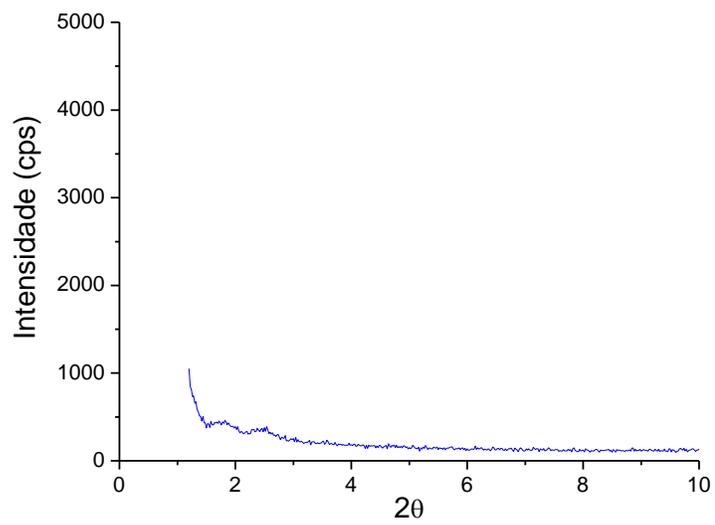


Figura 34: Difratoograma de raio X da amostra de Fe AP SBA-15.

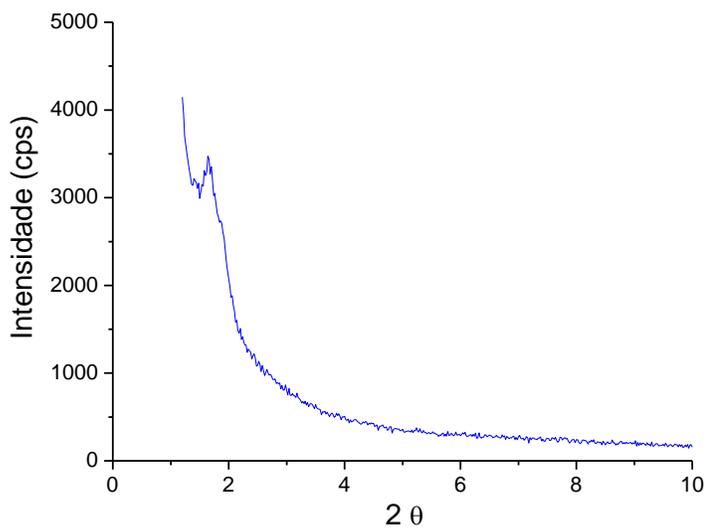


Figura 35: Difratoograma de raio X da amostra de Ni AP SBA-15.

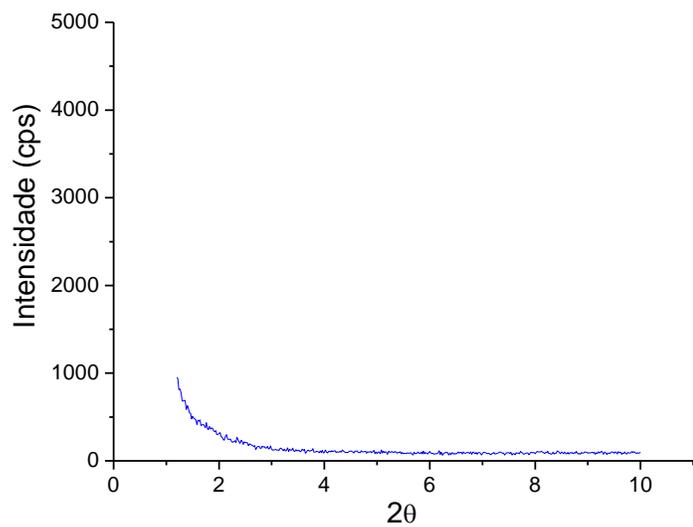


Figura 36: Difratoograma de raio X da amostra de Co DP SBA-15.

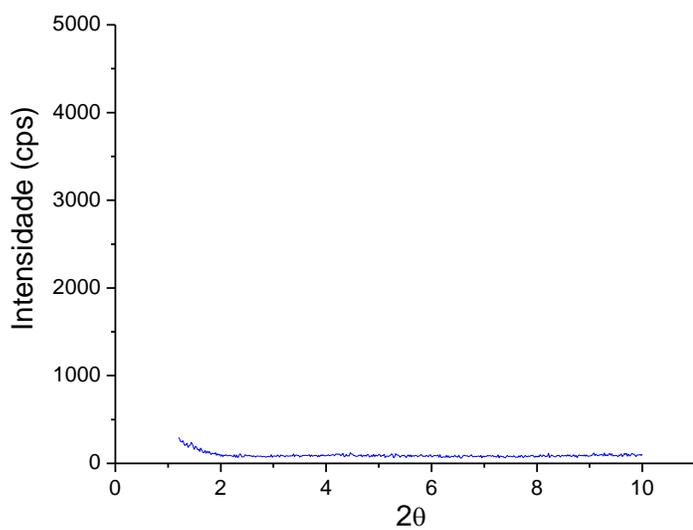


Figura 37: Difratoograma de raio X da amostra de Fe DP SBA-15.

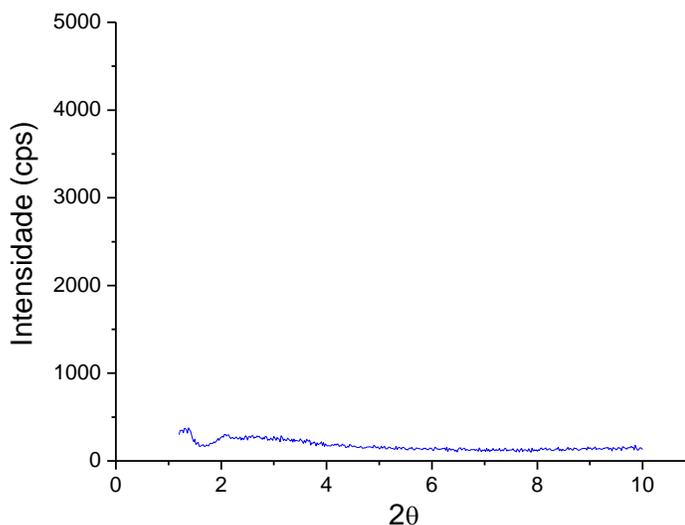


Figura 38: Difratoograma de raio X da amostra de Ni DP SBA-15.

4.2 Isotermas de adsorção de Nitrogênio

As Isotermas de adsorção - dessorção de N_2 para todas as amostras de MCM-41 e SBA-15 obtidas são apresentadas nas Figuras 39 a 53. Nestas observa-se que todas as isotermas são do tipo IV, típica de materiais apresentando poros na faixa de 20 a 50 nm (20 - 500 Å), ou seja, mesoporos.

Nas Figuras 39 e 40 observa-se que as amostras de MCM-41 e SBA-15 de partida apresentam isotermas com um degrau de adsorção em pressões relativas intermediárias bem nítidas devido à condensação capilar nos mesoporos, indicando uma distribuição de tamanho de poros bastante estreita. Este degrau de adsorção situa-se em pressões relativas de 0,4 - 0,6 para a amostra de MCM-41 e de 0,6 - 0,8 para amostra de SBA-15. Isto indica que estas amostras apresentam uma estrutura bem ordenada com poros de cerca de 40 Å (MCM-41) e 85 Å (SBA-15). Após o degrau de adsorção observa-se que a quantidade adsorvida praticamente não se altera, indicando ausência de mesoporos secundários.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas as Isotermas de adsorção de N_2 sobre a amostra de MCM-41 ancorada com grupamentos aminopropila e etilenediaminopropila, respectivamente. Observa-se que o ancoramento de grupamentos aminopropila provoca uma diminuição do degrau

de adsorção atribuído a condensação capilar, indicando uma redução no volume de mesoporos. No entanto, este degrau permanece bastante nítido, indicando que os mesoporos remanescentes continuam apresentando uma distribuição de tamanho estreita. Pela isoterma (Figura 43) desta amostra pode-se inferir que, o ancoramento de grupos amino reduzem o volume de mesoporos da MCM-41, porém não afetam sua estrutura. Esta redução de volume de mesoporos deve ter sido ocasionada pela presença de espécies volumosas no interior destes. Na Figura 42 pode-se observar que o degrau de adsorção devido a condensação capilar está ausente, indicando um colapso da estrutura, confirmando os dados de difração de raios X.

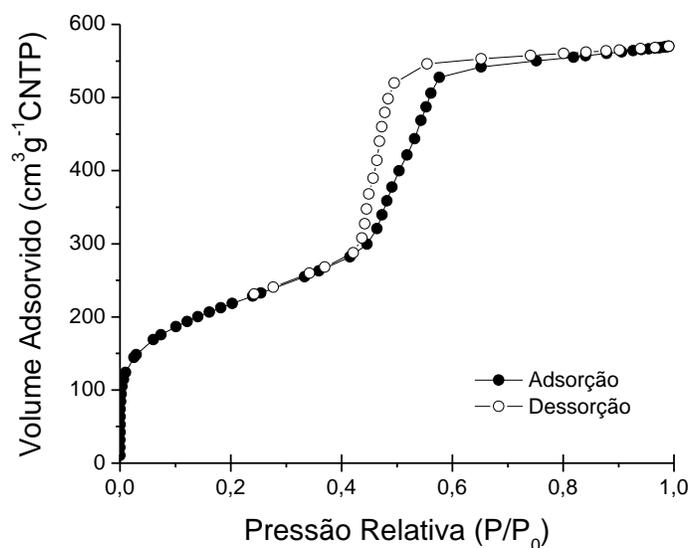


Figura 39: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de MCM-41.

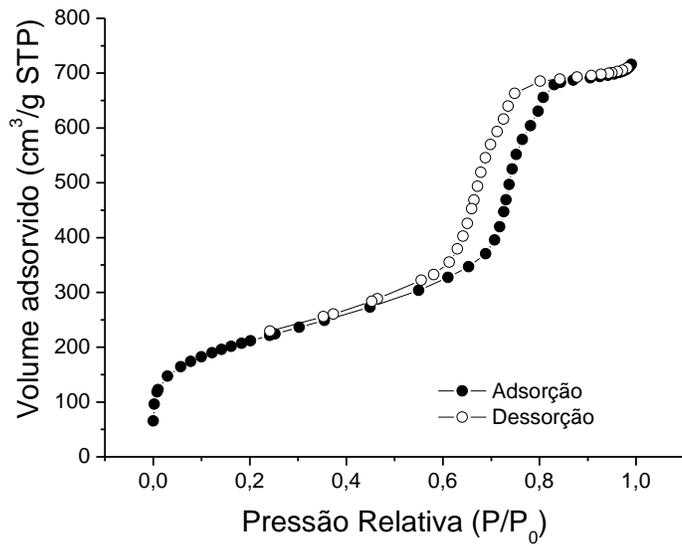


Figura 40: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de SBA-15.

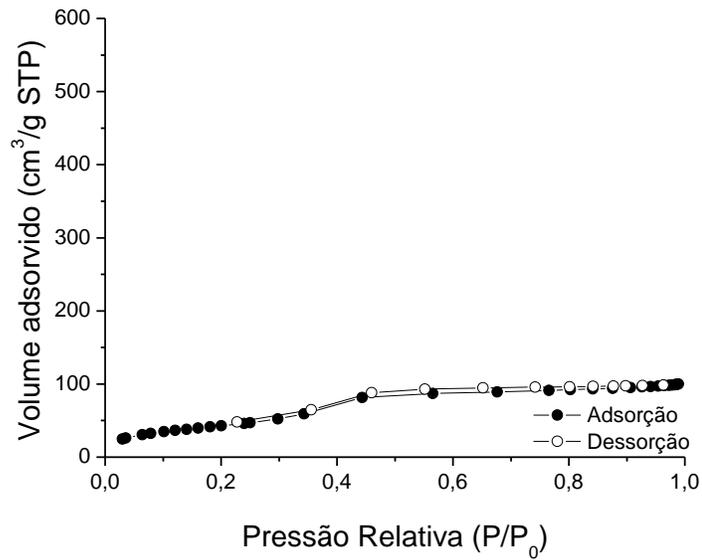


Figura 41: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de AP MCM-41.

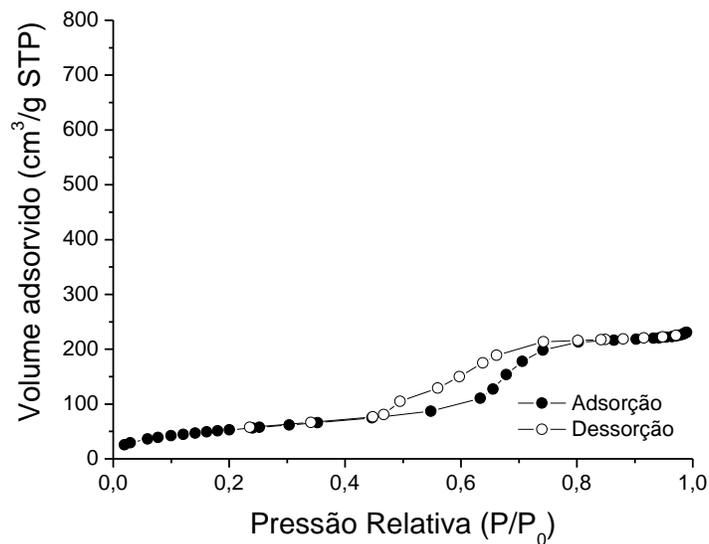


Figura 42: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de AP SBA-15

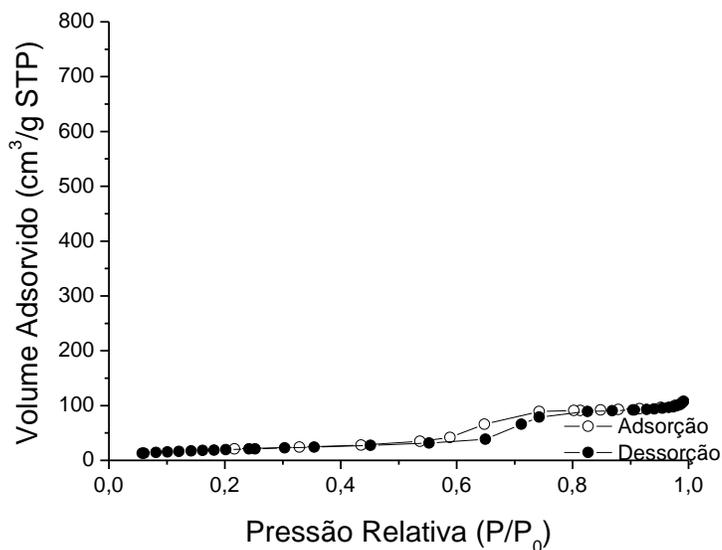


Figura 43: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de DP SBA-15.

Nas Figuras 42 e 43 são apresentadas as Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ sobre as amostras obtidas pelo ancoramento de grupos aminopropila e etilenodiaminopropila sobre a amostra de SBA-15.

Observa-se uma redução no degrau de adsorção com o ancoramento indicando uma redução no volume de mesoporos. No entanto, este degrau de adsorção permanece nítido

indicando que os mesoporos continuam apresentando uma distribuição de tamanho estreita. Estes dados indicam que os grupamentos ancorados estão bloqueando parcialmente os poros. Isto se confirma ao se verificar que amostras com grupos aminopropila aparentemente possuem volumes de mesoporos maiores que aquelas com grupos etilenodiaminopropila mais volumosos.

Analisando as Figuras 44 a 46 observa-se que a incorporação de um metal de transição não provoca alterações significativas na estrutura porosa das amostras de MCM-41 ancoradas com grupamentos amino-propila. Pelas figuras 48 a 50 também não são observadas alterações significativas nas amostras de SBA-15 ancoradas com grupamentos amino-propila após a incorporação de Co ou Ni. Nas amostras que se incorporou Fe, observa-se uma redução no grau de adsorção.

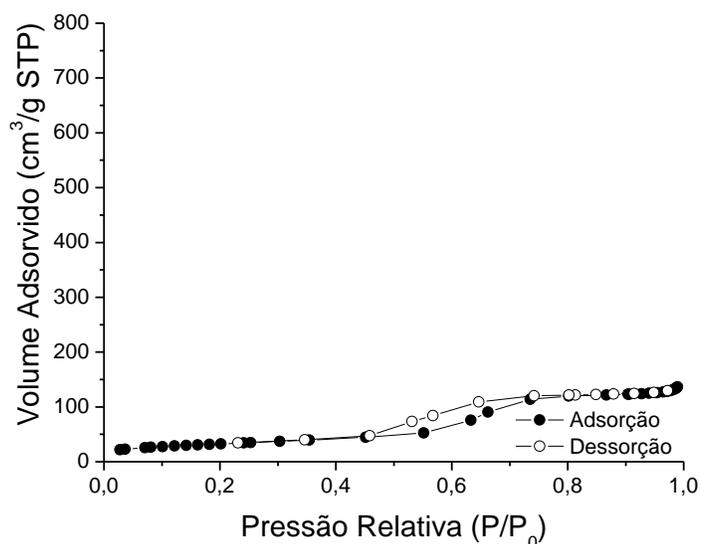


Figura 44: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Co AP MCM-41.

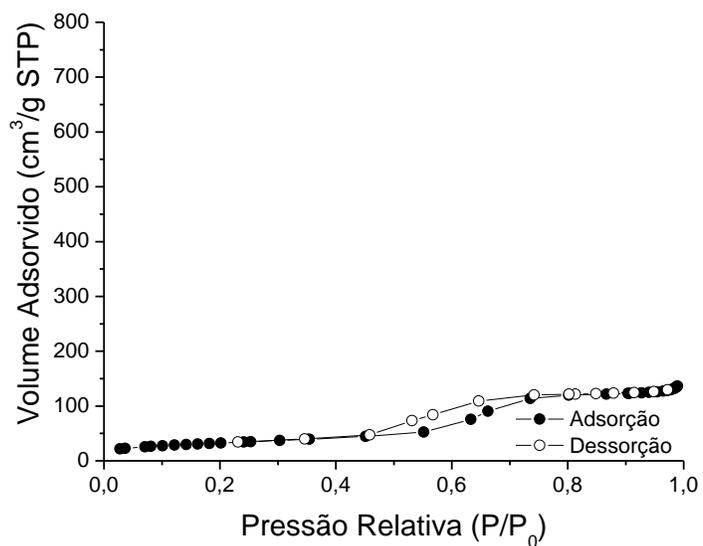


Figura 45: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Fe AP MCM-41.

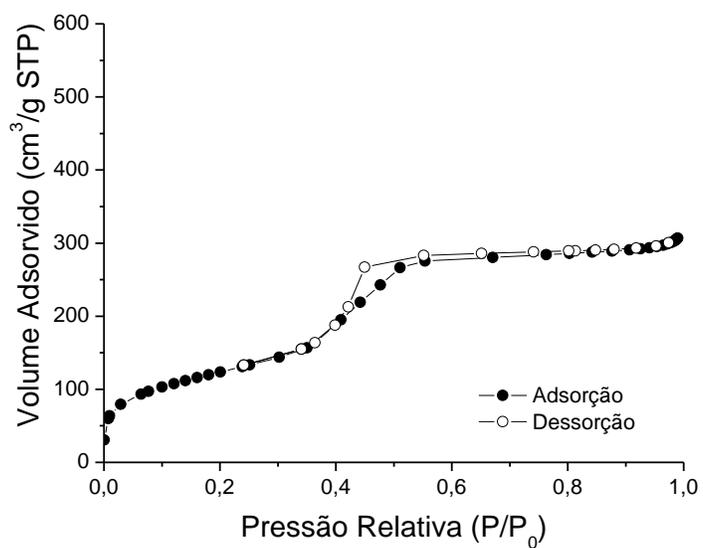


Figura 46: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Ni AP MCM-41.

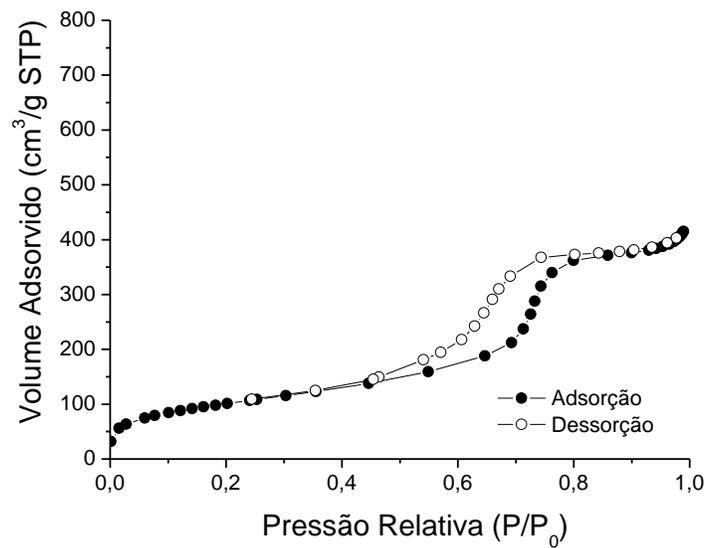


Figura 47: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Co AP SBA-15.

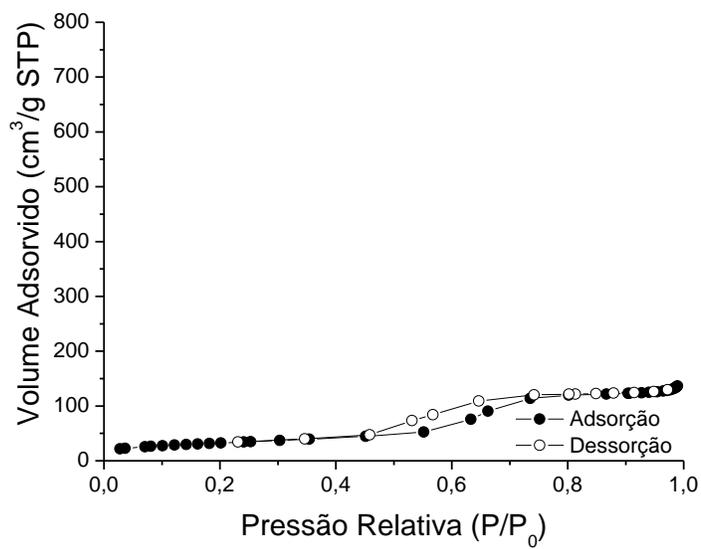


Figura 48: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Fe AP SBA-15.

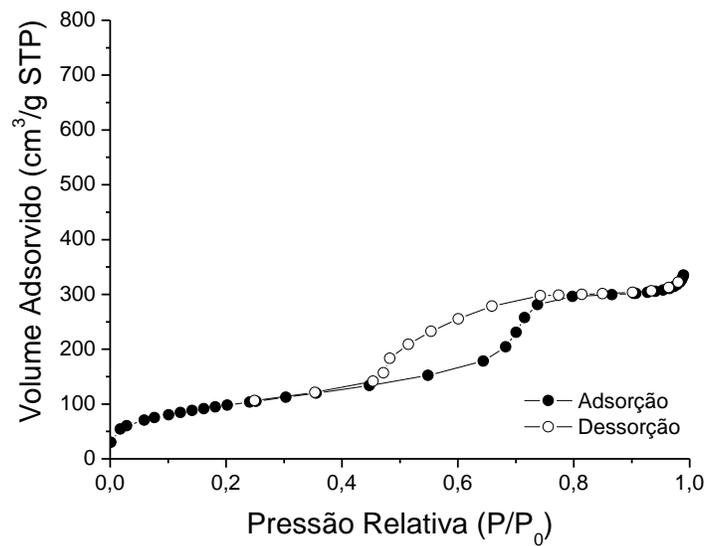


Figura 49: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Ni AP SBA-15.

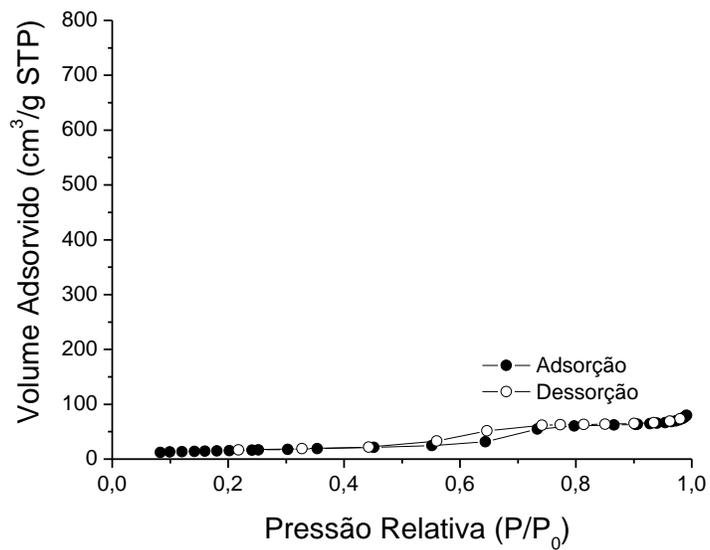


Figura 50: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de Co DP SBA-15.

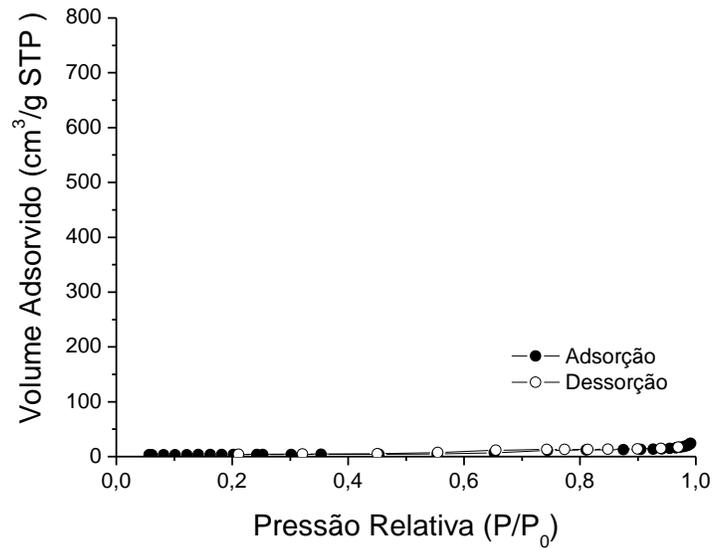


Figura 51: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra de Fe DP SBA-15.

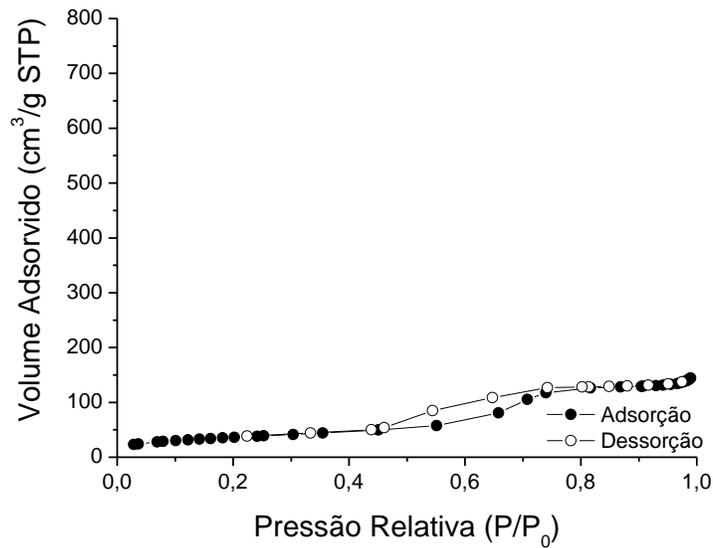


Figura 52: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra de Ni DP SBA-15.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das propriedades texturais das amostras obtidas, determinados a partir das Isotermas de adsorção-dessorção N_2 . Nesta tabela podemos confirmar os resultados de volume de mesoporos inseridos ao se analisar as isotermas no item anterior.

Tabela 7: Parâmetros texturais dos vários materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 determinados a partir das Isotermas de Adsorção-Dessorção a 77 K.

Amostra	D_{100} (Å)	Área Superficial (m ² /g)		Volume de Poros (cm ³ /g)	
		BET	Externa	Primários	Total
MCM-41	39	760	21	0,81	0,83
AMINO MCM-41	31	158	23	0,12	0,16
Co AMINO MCM-41	34	491	49	0,45	0,56
Fe AMINO MCM-41	31	35	10	0,02	0,04
Ni AMINO MCM-41	35	440	30	0,41	0,49
SBA-15	85	751	67	0,99	0,98
AMINO SBA-15	63	196	23	0,31	0,39
DIAMINO SBA-15	67	74	18	0,12	0,17
Co AMINO SBA-15	79	364	102	0,44	0,63
Fe AMINO SBA-15	60	116	29	0,15	0,20
Ni AMINO SBA-15	73	354	28	0,45	0,50
Co DIAMINO SBA-15	67	58	57	0,05	0,121
Fe DIAMINO SBA-15	67	13	6	0,01	0,03
Ni DIAMINO SBA-15	66	131	24	0,15	0,24

Comparando a sílica de SBA-15 e MCM-41 pura com a funcionalização de APTES e DAPTES e a introdução de metais de transição, observa-se a diminuição do diâmetro de poros, volume de poros e área superficial devido ao espaço ocupado pelas cadeias dos amino grupos ligados na superfície interna dos mesoporos e uma certa quantidade de metal de transição introduzido. Todos os parâmetros diminuíram com a introdução de amino grupos. Com a adição de metais de transição, os parâmetros aumentam ou ficam constantes, com exceção da adição do metal de transição Fe que possui uma carga mais elevada 3^+ diminuindo alguns parâmetros.

4.2 Espectroscopia no Infravermelho

As figuras 53 a 55 ilustram os espectros no infravermelho das amostras de MCM-41 e SBA-15 apresentando diferentes grupamentos amins ancorados em sua superfície. Notou-se que os espectros de todas as amostras apresentaram bandas em torno de 1000 a 1200 cm^{-1} , oriundo da sílica que é responsável pela formação da superfície destes materiais. A banda em torno de 1650 cm^{-1} corresponde à água adsorvida na superfície destes materiais (WANG *et al.*, 2005).

Nas amostras onde se ancorou grupamentos aminopropila e diaminopropila, observou-se uma banda em torno de 700 cm^{-1} , característica do estiramento N-H e outra banda próxima de 1470 cm^{-1} podendo estar relacionada com o estiramento C-H do grupamento CH_2 presentes nas amostras organofuncionalizadas (WANG *et al.*, 2005).

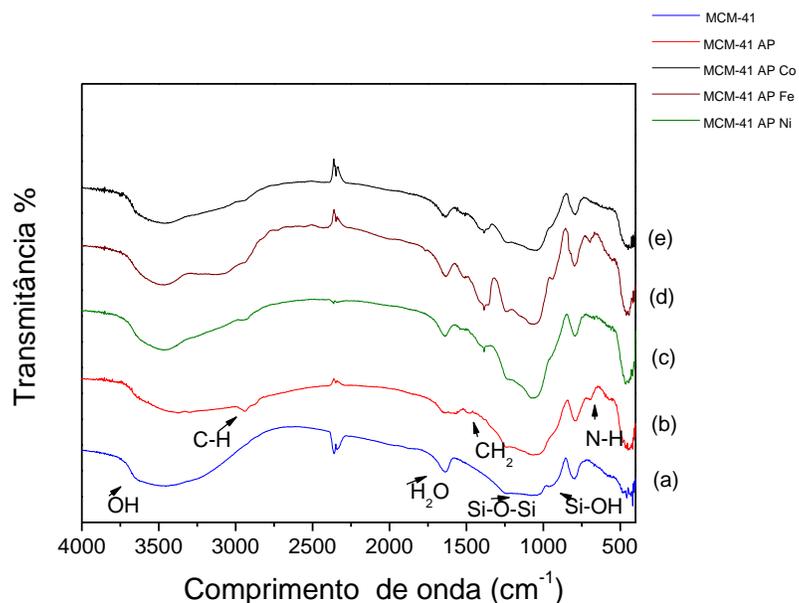


Figura 53: Espectroscopia no Infravermelho das amostras de MCM-41 com propriedades de oxidação: (a) MCM-41, (b) AP MCM-41, (c) Co AP MCM-41, (d) Fe AP MCM-41 e Ni AP MCM-41

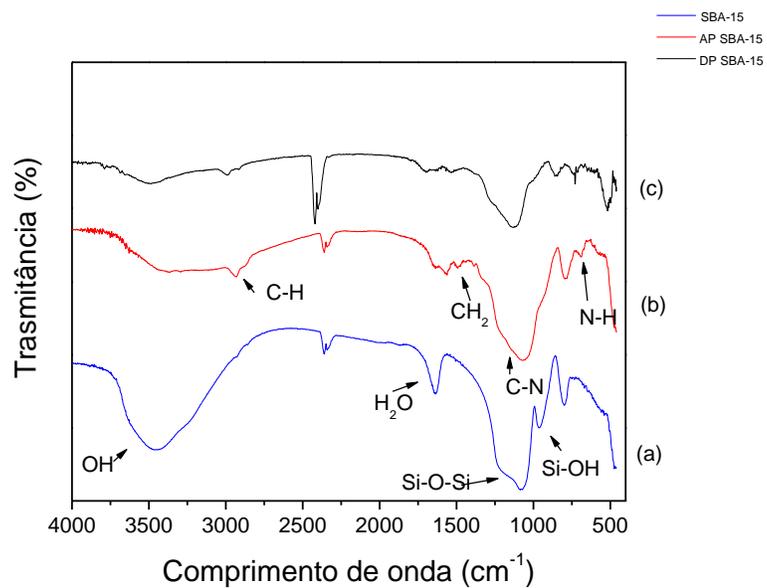


Figura 54: Espectroscopia no Infravermelho das amostra de SBA-15 funcionalizadas com amino-propil: (a) SBA-15, (b) AP SBA-15 e (c) DP SBA-15.

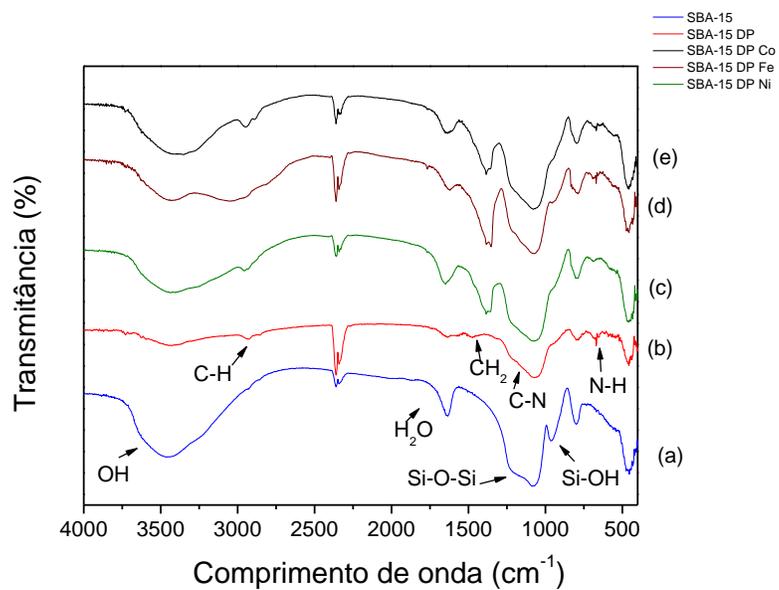


Figura 55: Espectroscopia no Infravermelho das amostras de SBA-15 com propriedades de oxidação: (a) SBA-15, (b) DP SBA-15, (c) Co DP SBA-15, (d) Fe DP SBA-15 e Ni DP SBA

5 CONCLUSÃO

MCM-41:

- Obtenção de amostras com alto grau de ordenamento.
- MCM-41 com aminopropila: redução da mesoporosidade primária: grupos orgânicos volumosos nos poros.
- MCM-41 com etilenodiaminopropila: ausência de mesoporosidade primária, confirmado pelo DRX.
- Incorporação de Co^{2+} ou Ni^{2+} : aumentou o volume de mesoporos em relação a AP-MCM-41, devido provavelmente a um ordenamento dos grupos orgânicos.
- Incorporação de Fe^{3+} : volume de mesoporos é reduzido ainda mais.

SBA-15:

- SBA-15 de partida: alto grau de ordenamento (degrau de adsorção bem nítido).
- SBA-15 com aminopropila e etilenodiaminopropila: redução da mesoporosidade primária em ambos os casos, sendo maior para etilenodiaminopropila por este ser mais volumoso.
- Incorporação de Co^{2+} ou Ni^{2+} : aumenta o volume de mesoporos em relação a AP-SBA-15 e EDP-SBA-15: devido provavelmente a um ordenamento dos grupos orgânicos.
- Incorporação de Fe^{3+} : volume de mesoporos é reduzido ainda mais.

SBA-15 e MCM-41: foi possível comprovar a incorporação de grupos orgânicos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. Bellifa; D. Lahcene; Y. N. Tchenar; A. Choukchou-Braham; R. Bachir; S. Bedrane; C. Kappenstein. Preparation and characterization of 20 wt% V₂O₅-TiO₂ catalyst oxidation of cyclohexane. *Applied Catalysis*, V.305, P.1-6, 2006.

A. Corma; Q. Kan; M.T. Navarro, S. Perez-Pariente; F. Key. Synthesis of MCM-41 with diferente pore diameters without addition of auxiliary organics. *Chemical Mater*, V.9, P.213-2126, 1997.

A. C. Silva; T. L. Fernandez; N. M. F. Carvalho; M. H. Herbst; J. Bordinhão; A. H. Jr; J. L. Wardell; E. G. Oestreiche; O. A. C. Antunes. Oxidation of cyclohexane catalyzed by bis-(2-pyridylmethyl) amine Cu (II) complexes. *Applied Catalysis*, V. 317, P.154-160, 2007.

A. E. B. Cruz; J. A. M. Banda; H. Mendonza; C. E. Ramos-Galvan; M. A. Meraz Melo; D. Esquivel. Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel. *Catalysis Today*, V.166, P.111-115, 2011.

A. Molinari; A. Maldotti; A. Bialovcic; G. Magnaca. Fe (III) – porphyrin heterogenezed on MCM-41: Matrix effects on the oxidation of 1,4-pentanediol. *Catalysis Today*, V.161, P.14-25, 2008.

A. Sakthivel and P. Selvam. Mesoporous (Cr) MCM-41: A mild and efficient heterogeneous catalysts for selective oxidation of cyclohexane. *Journal of catalysis*, V.211, P.134-143, 2002.

A. Szegedi; Z. Kónya; D. Méhn, E. Solymar; G. Pal-Borbely; Z. E. Horvath; L. P. Biró; T. Kiricisi. Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: Synthesis and characterization. *Applied Catalysis A*;, V.272, P.257-266, 2004.

A. Taguchi; F. Schiith. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous*, V.27, P.131-149, 2005.

B. F. dos Santos. Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 com diferentes tamanhos de poros e ativas para catálise ácida. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRRJ/RJ, Rio de Janeiro. 2004.

B. F. Soares. Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo SAPO-34 e MeAPSO-34. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRRJ/RJ, Rio de Janeiro. 2006.

B. V. Sérgio. Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em Zircônia: Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2005.

Blasco . Supported Heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-Butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters. *Journal of catalysis*, V.177, P.306-313, 1998.

B. Li; J. Wang; J. Fu; J. Wang; C. Zou. Selective liquid phase oxidation of benzoin to benzyl over transition metals doped MCM-41 with air. *Catalysis Communications*, V.9, P.2000-2002, 2008.

C. W. Alves. Oxidação seletiva de Hidrocarbonetos saturados catalisada. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.

C. A. Alvez. Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores metaloporfirínicos suportados em MCM-41. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade de Brasília, 2006.

J. R. Costa. Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para síntese da sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas. Dissertação (Mestrado em Química) – UFPB/PB, Paraíba, 2007.

C. Hess; U. Wild; R. Schlögl. The mechanism for the controlled synthesis of highly dispersed vanadia supported on silica SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, V.95, P.339-349, 2006.

M. M. V. Dias. Síntese, caracterização e atividade catalítica de complexos de Mo(II) suportados em materiais mesoporosos lamelares. Relatório de estágio – Universidade de Lisboa, 2007.

Dongyuan. Triblock copolymer synthesis of mesoporous sílica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, V.279. P.548, 1998.

D. Blasco-Jimenez; I. Sobczak; M. Ziolkowski; A.J. Lopez-Peinado. Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes. *Catalysis Today*, V.152, P.119-215, 2010.

D. Kumar; K. Schumacher; C. du F. V. Hohenesche, M. Grun, K. K. Unger. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterization. *Physicochemical and Engineering Aspects*, V.187-188, P. 109-116, 2001.

D. Brunel; A. Cauvel; F. Fajula, F. Di Renzo. MCM-41 type sílicas as supports for immobilized catalysts. *Zeolites*, 1995.

E. Aimengol; A. Corma; V. Fornés; H. García; J. Primo. Cr²⁺-phthalocyanine and Co²⁺-perfluorophthalocyanine incorporated inside γ -faujasite and mesoporous MCM-41 as heterogeneous catalysis for the oxidation of ciclohexane. *Applied Catalysis*, V.181, P.305-312, 1999.

F. W. Vittorazzi. Peneiras Moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidos por várias técnicas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRRJ/RJ, Rio de Janeiro. 2006.

F. Farzaneh, M. Poorkhosravani; M. Ghandi. Utilization of immobilized biomimetic iron complexes within nanoreactors of Al-MCM-41 as cyclohexane oxidation catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.308, P.108-113, 2009.

F. Habimana, X. Li; S. Ji; B. Lang; D. Jun; C. Li. Effect of Cu promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for partial oxidation of methane to syngas. *Journal of natural gas chemistry*, V.18, P.392-398, 2009.

G. Qian; D. Ji; G. Lu; R. Zhao; Y. Qi; J. Juo. Bismuth-containing MCM-41 synthesis, characterization and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of cyclohexane. *Journal of Catalysis*, V.232, P.378-385, 2005.

H. Cui, Y. Zhang; Z. Qiu; L. Zhao; Y. Zhu. Synthesis and characterization of cobalt-substituted SBA-15 and its high activity in epoxidation of styrene with molecular oxygen. *Applied Catalysis B*, V.101, P.45-53, 2010.

H. X. Yuan; Q. H. Xia; H. J. Zhan; X. H. Lu; K. X. Ju. Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol by oxygen in a solvent-free system over metal-containing ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis*, V.304, P.178-184, 2006.

G. E. L. Junior. Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo buriti (*Mauritia flexuosa* L.) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15. Tese (Doutorado em Química) – UFRN/RN, Natal, 2010.

J.L. Figueiredo; F. Ramoa Ribeiro. Lisboa, Fundação Caloiste Gulbenkian, 1989.

J. B. T. Magalhães, R. C. de Sousa; L. D. Fernandes. Síntese de Peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 apresentando atividade básica pela funcionalização com diferentes grupos amina. *Revista Universidade Rural*, V.25, P.35-45, 2006.

J. Hu; K. Li; W. Li; F. Ma, Y. Guo. Selective oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by schiff base-modified ordered mesoporous sílica materials empregnated with the transition metal-monosubstituted Keggin-type polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*, V. 364, P.211-220, 2009.

J. Iglesias; S. A. Melero; J. Sainz-Pardo. Direct synthesis of organically modified Ti-SBA-15 materials. *Journal of Molecular Catalysis*, V.291, P.75-84, 2008.

L. Martins; D. Cardoso. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Quimica Nova*, V.29, 2006.

L. Martins; D. Cardoso. Basic catalysis by surfactante containing MCM-41. *Recent Progress in Mesostructured Materials*, 2007.

L. Zhou; J. Xu; H. Miao; F. Wang; X. Li. Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone over CO_3O_4 nanocrystals with molecular oxygen. *Applied Catalysis*, V.292, P.223-228, 2005.

J. D. R. Lima. Obtenção de sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com poros grandes. Projeto de Final de curso- Universidade Federal do Ceará, 2010.

J. B. Magalhães T.. Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para produção de chalconas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRRJ, 2006.

L. Martins. Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFSCar/ São Carlos, 2008.

M. Laspéras; T. Llorett; L. Chaves; I. Rodriguez, A. Cauvel; D. Brunel. Amine functions linked to MCM-41 type sílicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, 1997.

M. R. Mello, D. Planon, G. Q. Silveira, P. L. Lewillyn, C. M. Ronconi. Amine-modified MCM-41 mesoporous sílica for carbono dioxide capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, V.143, P.174-179, 2011.

P. C. de Andrade; L. M. Ribeiro; P.C. Ouvinha; R.M. Fedrizzi; L. D. Fernandes. Síntese de Al-SBA-15 utilizando diversas técnicas. XXII Congresso Ibero-Americano de catálise, 2010.

P. Selvam; S. E. Dapurkar. The effect of vanadium sources on the synthesis and catalytic activity of V-MCM-41. *Journal of catalysis*, V.229, P.64-71, 2005.

P. Wu; P. Bai; K. Miao; F. Wang; X. S. Zhao. Au nanoparticles dispersed on functionalized mesoporous silica for selective oxidation of cyclohexane. *Catalysis Today*, V.158, P.220-227, 2010.

P. Wang; Q. Lu; J. Li. Palladium supported on functionalized mesoporous silica as an efficient catalyst for Heck reaction. *Materials Research Bulletin*, V.45, P.129-134, 2010.

R. Gómez-Reynoso; J. Ramirez; R. Nares; R. Luna; F. Murrieta. Characterization and catalytic activity of Ni/SBA-15, synthesized by deposition-precipitation. *Catalysis Today*, V.107-108, P.926-932, 2005.

R. Luna; J. Ramirez; R. Nares; R. Luna; F. Murrieta. Characterization and catalytic activity of Ni/SBA-15, synthesized by deposition-precipitation. *Catalysis Today*, V.107-108, P.926-932, 2005.

R. Luque; S. K. Badamali; J. H. Clark; M. Fleming; D. J. Macquarrie. Controlling Selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwavw conditions. *Applied Catalysis*, V.341, P.154-159, 2008.

S. Lim; D. Ciuparu; Y. Yang; G. Du; L. D. Pfefferle; G. L. Haller. Improved Synthesis of highly ordered Co-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, V.101, P.200-206, 2007.

S. Luo; J. Sun. Preparation of bimodal MCM-41 encapsulated Co (III) - porphyrin complex and its catalytic properties in cyclohexane oxidation. Elsevier, 2007.

S. Sana; S. Bhunia; B. Dutta; S. Koner. Anchoring of copper (II) complexes onto the organically modified MCM-41: Preparation, characterization and catalytic epoxidation. Applied Catalysis A: General, V.392. P.225-232, 2011.

S. S Reddy; B. David Raju; A. H. Padmasri; P. K. S. Prakash; K. S. Rama Rao. Novel and efficient cobalt encapsulated SBA-15 catalysts for the selective oxidation of cyclohexane. Catalysis Today, V.141, P.61-65, 2009.

M. L. P. Silva . Síntese e caracterização de Peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 a partir de fontes alternadas de sílica e de alumínio. Tese (Doutorado em Ciências da Terra e exatas) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

S G Wang. Aminogroups immobilized on MCM-48: an efficient heterogeneous catalyst for the knoevenagel reaction. Catalysis Communications, V.4, P.469-470, 2003.

T. A. Fernandes; C. D. Nunes; P.D. Vaz; M. J. Calhorda, P. Brandão; J. Rocha, I. S. Gonçalves, A. A. Valente. Synthesis and catalytic properties of manganese (III) and oxovanadium (IV) complexes anchored to mesoporous MCM-41. Microporous and Mesoporous, V.112, P.14-25, 2008.

T. Blasco, A. Corma; A. Martínez; P. Martínez-Escolano. Supported Heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of Isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters. Journal of catalysis, V.177, P.306-313, 1998.

T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente. Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structure. Journal of catalysis, V.156, P.65-74, 1995.

T. Yasmim; R. Muller. Synthesis and surface modification of mesoporous MCM-41 silica materials. *Journal of chromatography*, V,1217, P.3362-3374, 2010.

T. Tsoncheva; L. Jivanova; J. Rosenholm; M. Linden. Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous sílicas for ethyl acetate total oxidation. *Applied Catalysis*, V.89, P.365-374, 2009.

T. X. Bui; S. Kang; S. Lee; H. Choi. Organically Functionalized Mesoporous SBA-15 as solvents for removal of selected pharmaceuticals from water. *Journal of Hazardous Materials*, 2011.

U. Schuchardt; D. Cardoso; R. Sercheli; R. Pereira; R. S. da Cruz; M. C. Guerreiro; D. Mandelli; E.V. Spinace; E. L. Pires. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge. *Applied Catalysis*, V.211, P.1-17, 2001.

V. Ciesla; F. Schiith. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous materials*, V.21, P.131-149, 1999.

X. Liu; H. Sun; Y. Yang. Rapid synthesis of highly ordered Si-MCM-41. *Journal of colloid and Interface Science*, V.319, P.377-380, 2008.

W. Zhan; Y. Guo; Y. Wang; Y. Guo; G. Lu. Synthesis and application of MCM-41 molecular sieves modified by lanthanum in oxidation of cyclohexane. Elsevier, 2007.

Z. Wangcheng; L. Guanzhong; G. Yanglong; G. Yun, W. Yanqin; W. Yunsong; Z. Zhigang; L. Xiaohui. Synthesis of cerium-doped MCM-48 molecular sieves and its catalytic performance for selective Oxidation of cyclohexane. *Journal of rare earths*, V.26, P.515, 2008.