

UFRRJ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação

**Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise
Básica para a Produção de Chalconas**

Juliano Borges Teixeira Magalhães

2006



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

**Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise Básica para a
Produção de Chalconas**

Juliano Borges Teixeira Magalhães

Sob orientação do Professor
Lindoal Domiciano Fernandes

Tese submetida como requisito parcial para obtenção de grau de **Magister Scientiae** em Engenharia Química, Área de Concentração em Cinética, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2006

660.2995

M188s

T

Magalhães, Juliano Borges Teixeira,
1981-

Síntese de peneiras moleculares
MCM-41 ativas em catálise básica
para a produção de chalconas /
Juliano Borges Teixeira Magalhães.
- 2006.

51f. : il.

Orientador: Lindoval Domiciano
Fernandes.

Dissertação (mestrado) -
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Instituto de
Tecnologia.

Bibliografia: f. 46-51.

1. Catalisadores - Teses. 2.
Peneiras moleculares - Teses. 3.
Síntese - Teses. I. Fernandes,
Lindoval Domiciano. II.
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro. Instituto de Tecnologia.
III. Título.

Bibliotecário: _____

Data: ___/___/___

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

JULIANO BORGES TEIXEIRA MAGALHÃES

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Cinética, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores, como requisito parcial para obtenção do grau de **Magister Scientiae**, em 06/02/2006.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 06/02/2006.

Lindoval Domiciano Fernandes. D.Sc. DEQ/IT/UFRRJ

José Luiz Fontes Monteiro. D.Sc. PEQ/COPPE/UFRRJ

Cristiane Assumpção Henriques. D.Sc. CTC/DQA/UFRRJ

Cláudia de Oliveira Veloso. D.Sc. CTC/DQA/UFRRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar a Deus, pois nas horas mais difíceis Ele sempre esteve comigo;

Agradeço aos meus pais, meu irmão, minha madrinha e demais familiares, pelo apoio, amizade e compreensão;

Agradeço à minha namorada, Karla Isabel Redighieri, pelo amor e companheirismo de sempre;

Agradeço ao professor Lindoval Domiciano Fernandes pela oportunidade que tive de ter sua orientação por seis anos;

Agradeço à “galera do 433” por onde morei durante cinco anos;

Agradeço aos membros do Laboratório de Catálise da UFRRJ;

Agradeço ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRRJ pela realização da análise de DRX;

Agradeço ao IMA pela realização da análise de MEV;

Agradeço ao LADEQ/UFRRJ pela realização da análise de TGA;

Ao Instituto de Química, em especial ao Adriano, pela doação de parte dos reagentes;

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

MAGALHÃES, Juliano Borges Teixeira. **Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise Básica para a Produção de Chalconas**. Seropédica: UFRuralRJ, 2006, 51p. (Dissertação, Mestrado em Ciências em Engenharia Química)

Neste trabalho, amostras de peneiras moleculares mesoporosas tipo MCM-41 foram sintetizadas a partir de um gel de síntese apresentando a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂: 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100 H₂O. Este gel foi tratado hidrotermicamente ou 100°C por 24 horas ou 150°C por 5 dias para formar as amostras de Si-MCM-41. Após a calcinação a 540°C, para a remoção do tensoativo e liberação dos poros, estas amostras foram funcionalizadas através de reação com duas fontes de amina: 3-aminopropil(trimetoxi)silano e 3-etilenodiaminopropil(trimetoxi)silano. O processo de ancoramento se mostrou eficiente com a incorporação de grupamentos aminopropila e etilenodiaminopropila em quantidades próximas da teórica. Essas amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), titulação potenciométrica, análise termogravimétrica (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através dessas, pode-se observar que os catalisadores apresentavam estruturas bem ordenadas da peneira molecular MCM-41 possuindo diferentes tamanhos de poros. A amostra sintetizada a 150°C por 5 dias era formada por partículas de 2 µm, enquanto que aquelas sintetizadas a 100°C por 24 horas era formada por partículas menores que 1 µm. As amostras foram avaliadas cataliticamente utilizando-se a reação de Claisen-Schmidt, em diferentes temperaturas (105, 140 e 165°C), para a formação de chalconas simples e substituídas. Foi observado que todas as amostras eram ativas para a produção de chalconas. Para as amostras contendo grupamentos aminopropila, ancorados em sua superfície, foi observado um aumento de atividade com o aumento da temperatura. No entanto, as amostras com grupamentos etilenodiaminopropila apresentaram um máximo de atividade a 140°C. Esta redução de atividade para a temperatura mais alta pode ser explicada considerando que estas amostras apresentavam dois sítios básicos próximos podendo promover reações bimoleculares de degradação, formando depósitos de coque na superfície do catalisador, desativando-o. Uma coloração escura no meio reacional indicou a formação de compostos secundários. Observou-se, também, que as amostras apresentando diâmetros de poros maiores eram mais ativas e que esta diferença de atividade era mais evidente para temperaturas mais altas.

Palavras chave: Catalisadores Básicos, MCM-41, Chalconas.

ABSTRACT

MAGALHÃES, Juliano Borges Teixeira. **Synthesis of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves Actives in the Basic Catalysis to form Chalcones.** Seropédica: UFRuralRJ, 2006, 51p. (Dissertation, Master of Science in Chemical Engineering)

Samples of MCM-41 mesoporous molecular sieves were synthesized from a gel presenting the following molar composition: 1,0 SiO₂: 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100 H₂O. The gel was hydrothermally treated or at 100°C for 24 hours or at 150°C for 5 days, forming Si-MCM-41 samples. After, calcining at 540°C, for removing surfactant, freeing the porosity, these samples were functionalized by reaction with two amines sources: 3-trimethoxysilylpropylamine and 3-trimethoxysilylpropylenediamine. The grafting process was shown to be very efficient, incorporating amounts of propylamine and etilenediaminepropyl groups near theoretical values. These samples were characterized by X ray diffraction (XRD), potentiometer titration, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electronic microscopy (SEM). From these analyses, it could be seen the samples presented well ordered MCM-41 structures with different pore size. The samples obtained from the 150°C for 5 days synthesis was formed by 2 µm particles while the one obtained from 100°C for 24 hours synthesis was formed by particles lower than 1 µm. The samples were catalytically evaluated by using the Claisen-Schmidt reaction, carried out at different temperatures (105, 140 and 165°C), to form chalcone and substituted chalconas. For the samples presenting propylamine groups grafted on their surface, it was observed that the activity increased with temperature increased. However, the etilenediaminepropyl grafted sample presented a maximum in activity at a temperature of 140°C. This reduction could be explained considering that these samples presented two basic sites very near each other, capable of promoting bimolecular degradation reaction, forming carbonaceous deposits in the sample surface, deactivating them. A dark color in the reaction medium evidenced secondary compounds formation. It was observed, also, that the samples presenting higher pore size were more catalytic actives and that this activity difference was more evident at higher temperatures.

Key Words: Basic catalysts, MCM-41, Chalcones.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
REVISÃO	
BIBLIOGRÁFICA.....	3
2 Peneiras Moleculares Mesoporosas.....	3
2.1 Introdução.....	3
2.1.2 Síntese de materiais porosos ordenados.....	5
2.1.2.1 Mecanismos de formação.....	5
2.1.2.1.1 Mecanismos de formação da MCM-41.....	5
2.1.2.1.2 A rota iônica.....	6
2.1.2.1.3 A utilização de tensoativos neutros.....	7
2.1.2.1.3 A utilização de tensoativos neutros.....	7
2.1.2.2 Influência do pH.....	7
2.1.2.2.1 Mudanças na acidez das espécies de silicatos com a polimerização.....	7
2.1.2.3 Influência do agente tensoativo.....	8
2.1.2.4 Efeito das condições de síntese sobre o diâmetro de poros.....	9
2.1.2.5 Efeito da remoção do tensoativo.....	9
2.1.3 Caracterização das mesoestruturas por difração de raios X.....	10
2.1.3.1 A fase hexagonal: MCM-41.....	10
2.1.3.2 A fase cúbica: MCM-48.....	11
2.1.3.3 A fase lamelar: MCM-50.....	12
2.1.4 Isotermas de adsorção-dessorção de N_2	12
2.1.5 Análise termogravimétrica.....	13
2.1.6 Espectrometria na região do infravermelho (IV).....	14
2.1.7 Catalisadores heterogêneos básicos.....	16
2.1.7.1 Introdução.....	16
2.1.7.2 Classificação dos sólidos básicos quanto a sua força básica.....	18
2.1.7.2.1 Bases fortes.....	18
2.1.7.2.2 Bases moderadas ou fracas.....	18
2.1.7.3 Aplicações da MCM-41.....	19

2.8 A basicidade das peneiras moleculares.....	20
MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Reagentes.....	25
3.2 Síntese das Amostras de Si-MCM-41.....	25
3.2.1 Síntese das amostras de Si-MCM-41.....	25
3.2.2 Calcinação das amostras.....	25
3.2.3 Síntese das amostras com propriedades básicas.....	26
3.2.4 Nomenclatura das amostras.....	27
3.3 Caracterização das amostras.....	27
3.3.1 Difração de raios X.....	27
3.3.2 Isotermas de adsorção – dessorção de nitrogênio.....	27
3.3.2 Análise térmica (ATG).....	27
3.3.3 Titulação potenciométrica.....	27
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
3.3.5 Espectrometria na região do infravermelho (IV).....	28
3.3.6 Avaliação catalítica.....	28
3.3.6.1 Síntese das chalconas via catálise homogênea.....	28
3.3.6.2 Síntese das chalconas via catálise heterogênea.....	29
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1 Análise da Difração de Raios X.....	31
4.2 Titulação Potenciométrica.....	32
4.3 Análise Térmica (ATG).....	32
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
4.5 Espectrometria na Região do Infravermelho.....	35
4.6 Resultados da Avaliação Catalítica.....	37
4.6.1 Síntese das chalconas via catálise heterogênea.....	37
4.6.2 Influência da relação molar acetofenona/benzaldeído.....	37
4.6.3 Influência da temperatura de reação.....	38
4.6.4 Influência do diâmetro de poros.....	38
4.6.5 Influência da fonte de amina.....	39
4.6.6 Influência dos substituintes da acetofenona.....	39

CONCLUSÕES.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
ANEXOS.....	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura da chalcona.....	1
Figura 2.1: Classificação e tipos de sólidos porosos em função de seus poros.....	4
Figura 2.2: Representação esquemática do mecanismo LCT (BECK <i>et al.</i> , 1992b).....	6
Figura 2.3: Representação do mecanismo cooperativo (FIROUZI <i>et al.</i> , 1995).....	6
Figura 2.4. Efeito do pH na taxa de condensação e na propriedade da carga superficial da sílica, (LIN & MOU, 2002d).....	8
Figura 2.5. Difractogramas de raios X padrões da fase hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) (VARTULI <i>et al.</i> , 1995).....	10
Figura 2.6. Representação esquemática da MCM-41 (VILLALBA, 1997).....	11
Figura 2.7. Micrografia (TEM) da MCM-41 (VILLALBA, 1997).....	11
Figura 2.8. Representação esquemática da MCM-48 (ALFREDSON & ANDERSON, 1996).....	12
Figura 2.9 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K da (a) MCM-41 calcinada; e (b) graftizada com: (1) 3-cloropropil, (2) 3-(2-piridinopropil)-aminopropil, (3) 3-(bis-[3-salicideno-amino]-propil)carbamatopropil e (4) 3-(2-isonicotidoetil)aminopropil (MASCHMEYER, 1995).....	13
Figura 2.10 – Perda de massa da MCM-41 calcinada e graftizada com o grupamento cloropropila (Cl/MCM-41) durante a análise termogravimétrica em ar (LI <i>et al.</i> , 1999).....	14
Figura 2.11 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier das amostras preparadas a partir da pré-hidrólise do TEOS contendo diferentes teores (mol) de grupamentos aminopropila: 0% (a), 5% (b), 10% (c), 15% (d), e (e) para a amostra preparada sem pré-hidrólise do TEOS, contendo 10% de aminopropila. ((A) representa todo o espectro de IV e (B) representa a ampliação deste espectro entre 1350 e 1750 cm^{-1}) (WANG <i>et al.</i> , 2005(a)).....	15
Figura 2.12: Condensação aldólica do tipo Claisen-Schmidt (i) originando a 2'-hidroxichalcona e isomerização da 2'-hidroxichalcona (ii) originando a flavanona.....	17
Figura 2.13: Funcionalização da MCM-41 (CAUVEL <i>et al.</i> , 1997).....	22
Figura 2.14: Funcionalização e troca aniônica da MCM-41 (RODRIGEZ <i>et al.</i> , 2000).....	22
Figura 3.1. Programação de temperatura para a calcinação das amostras.....	26

Figura 3.2. Funcionalização da MCM-41 calcinada com 3-amino(trimetoxi)propilsilano (a) e com 3-etilenoamino(trimetoxi)silano (b).....	27
Figura 3.3. Estrutura da chalcona (1), 4-hidroxi-chalcona (2), 4-metoxi-chalcona (3) e 4-hidroxi-3-metoxi-chalcona.....	27
Figura 3.4. Reação entre benzaldeído e acetofenona, para a formação da chalcona.....	29
Figura 3.5. Reação entre benzaldeído e cetonas substituídas, para a formação das chalconas substituídas.....	29
Figura 3.6. Programação de temperatura para análise dos produtos.....	30
Figura 4.1: Difratoogramas de raios X das amostras M(150/5) fresca (a), M(150/5) calcinada (b), AP-M(150/5) (c), DAP-M(150/5) (d), M(100/1) fresca (e), M(100/1) calcinada, AP-M(100/1) (f) e DAP-M(100/1).....	31
Figura 4.2 - Curvas de titulação de 0,5 g de (□)AP-M(150/5), (■) AP-M(100/1), (○) DAP-M(150/5), (●) DAP-M(100/1). (a) pH e (b) concentração molar de íons hidrogênio <i>versus</i> volume de ácido clorídrico adicionado.....	32
Figura 4.3: Análise termogravimétrica dos catalisadores.....	33
Figura 4.4. Microscopia eletrônica de varredura da amostra: M(150/5) calcinada, em diferentes ampliações: (a) 20000x e (b) 500x.....	34
Figura 4.5. Microscopia eletrônica de varredura da amostra: M(100/1) calcinada, em diferentes ampliações: (a) 20000x e (b) 500x.....	35
Figura 4.6. Espectrometria na região do infravermelho para as amostras: M(150/5) calcinada (a), AP-M(100/1) (b), AP-M(150/5) (c), DAP-M(100/1) (d) e DAP-M(150/5).....	36
Figura 4.7. Influência da relação molar acetofenona/benzaldeído, 0,1/0,05 (●) e 0,05/0,075 (○), na conversão do reagente limitante a 165°C com limitante/AP-M(150/5), igual a 0,05 gmol/g.....	37
Figura 4.8. Mecanismo proposto na literatura para a formação da chalcona (WANG <i>et al.</i> , 2005).....	38
Figura 4.9. Influência da temperatura na conversão do benzaldeído na reação entre 0,025 gmol de benzaldeído e 0,05 gmol de acetofenona utilizando 1 g de catalisador, (a) AP-M(150/5), (b) AP-M(100/1), (c) DAP-M(150/5) e (d) DAP-M(100/1), nas seguintes temperaturas: (■) 105°C, (○) 140°C e (▲) 165°C.....	40

Figura 4.10. Influência do diâmetro de poros dos catalisadores na conversão do benzaldeído na reação entre 0,025 gmol de benzaldeído e 0,05 gmol de acetofenona utilizando 1 g de catalisador, onde : (a), (b) e (c) estão apresentadas as reações a 105, 140, e 165°C respectivamente, utilizando como catalisadores, (■) AP-M(150/5) e (o) AP-M(100/1), enquanto que (d), (e) e (f) seguem a mesma ordem para as temperaturas, porém com catalisadores (■) DAP-M(150/5) e (o) DAP-M(100/1).....41

Figura 4.11. Influência da fonte de amina dos catalisadores na conversão do benzaldeído na reação entre 0,025 gmol de benzaldeído e 0,05 gmol de acetofenona utilizando 1 g de catalisador, onde : (a), (b) e (c) estão apresentadas as reações a 105, 140, e 165°C respectivamente, utilizando como catalisadores, (■) AP-M(150/5) e (o) DAP-M(150/5), enquanto que (d), (e) e (f) seguem a mesma ordem para as temperaturas, porém com catalisadores (■) AP-M(100/1) e (o) DAP-M(100/1).....42

Figura 4.12. Influência dos grupos substituintes na acetofenona na conversão, para uma mistura inicial de 0,025 gmol da acetofenona substituída [(▼) acetofenona, (■) 4-metoxi-acetofenona, (○) 4-hidroxi-acetofenona e (▲) 4-metoxi-3-hidroxi-acetofenona] e 0,038 gmol de benzaldeído, utilizando 1 g de AP-M(150/5) a 165°C.....43

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros texturais e termodinâmico extraídos das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (MASCHMEYER, 1995).....	13
Tabela 2.2: Atividades catalíticas de catalisadores sólidos básicos para a isomerização de 2,3-dimetilbut-1-eno (SELS <i>et al.</i> , 2003).....	18
Tabela 2.3 – Reações entre benzaldeído e 2'-hidroxiacetofenona com vários grupos substituintes em ausência de solvente sobre o catalisador onde o TEOS foi pré-hidrolisado com 10% de amina (Cat-10-P), a 140°C/10 h.....	24
Tabela 4.1: Teores de N nas amostras funcionalizadas com APTS e DAPTS.....	33

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1: Tipos de catalisadores básicos heterogêneos (HATTORI, 2001).....	16
Quadro 2.2: Aplicações da MCM-41 como catalisador básico.....	19
Quadro 2.3: Aplicações da MCM-41 como catalisador ácido em reações de processo de Química Fina e em reações de hidrocarbonetos de interesse na indústria do petróleo.....	20
Quadro 2.4: Aplicações da MCM-41 como catalisador de oxi-redução.....	20
Quadro 2.5: Aplicações da MCM-41 como suporte a outros catalisadores por um processo de impregnação ou troca iônica.....	21

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

As reações de condensação são muito importantes na síntese orgânica para a produção de compostos que possuem interesse farmacêutico como, por exemplo, os flavonóides. Os flavonóides pertencem a um grupo de substâncias polifenólicas, apresentando em sua estrutura básica 15 átomos de carbono, possuindo dois anéis aromáticos interligados por 3 átomos de carbono arranjados linearmente. Eles estão presentes na maioria das plantas, concentrando-se nas sementes, nas cascas das frutas, nas cascas de árvores e nas flores. Vários autores relatam que os flavonóides possuem diversos tipos de atividade biológica, tais como: anti-malarial, anti-cancerígena, anti-inflamatória, dentre outras. Um representante importante desse grupo são as chalconas (Figura 1.1). Elas são produzidas geralmente pela condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeídos e acetofenonas, podendo ser substituídos ou não. Esse tipo de reação é geralmente catalisada por bases fracas, como aminas primárias, secundárias, terciárias, amônia ou sal de amônio (MARCH, 1990), em condições homogêneas.

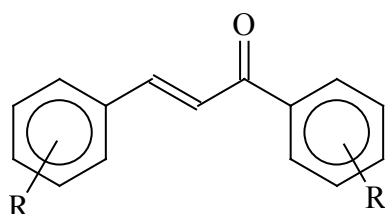


Figura 1.1 – Estrutura da chalcona

Recentemente, os estudos na indústria química estão focados no desenvolvimento da chamada química verde. Estes processos envolvem principalmente a substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos. Como vantagens na utilização destes últimos, pode-se citar a facilidade de sua separação dos reagentes e dos produtos e o fato deles não serem corrosivos. Desta forma, diversos sólidos apresentando propriedades básicas têm sido testados como catalisadores para reações de condensação, tais como, KF (RAND *et al.*, 1966), óxidos de alumínio e magnésio (MOISON *et al.*, 1987; TEXIER-BOULLET & FOUCALD, 1982), zeólitas (CORMA *et al.*, 1990), hidrotalcitas (CORMA *et al.*, 1992), aminogrupos imobilizados em sílica gel (CAUVEL *et al.*, 1997), argilas, carbonatos alcalinos e alcalinos terrosos.

Esses catalisadores sólidos básicos têm despertado grande interesse no meio científico, pois eles podem participar de inúmeras reações envolvendo um carbânion como intermediário, como, por exemplo, as reações de condensação.

Na década de 90, uma nova família de materiais porosos, apresentando um sistema de mesoporos de tamanho bem definido com arranjo espacial regular foi descoberta por cientistas da Mobil (BECK, 1992). Esta família de materiais foi denominada M41S e é composta por três tipos de fases: uma com simetria hexagonal $P6mm$ (MCM-41), apresentando um sistema de poros unidirecional, outra com simetria cúbica $Ia3d$ (MCM-48) e uma terceira fase lamelar (MCM-50), que sofre colapso quando é calcinada para remoção do tensoativo (CIESLA & SCHUTH, 1999; CORMA,

1997; BIZ & OCCELI, 1998). Dentre as fases estáveis, a MCM-41 é a mais estudada devido à facilidade de síntese quando comparada com a MCM-48. Estes materiais apresentam altas áreas superficiais ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e diâmetro de poros entre 20 e 100 Å, originando um grande potencial na síntese orgânica, especialmente quando são envolvidas moléculas apresentando elevados diâmetros cinéticos. Recentemente, vários autores relataram a utilização de materiais mesoporosos, nos quais uma função básica foi incorporada por diferentes técnicas, em reações de condensação.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da funcionalização de amostras de MCM-41 com 3-aminopropil(trimetoxi)silano e 3-etilenoaminopropil(trimetoxi)silano, de modo a torná-las ativas à condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenonas.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas

2.1.1 Introdução

Sólidos inorgânicos porosos têm 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 atualmente podem ser classificados com base nos detalhes de sua microestrutura em três grandes grupos, quais sejam: os suportes amorfos ou paracristalinos, as peneiras moleculares cristalinas e os materiais lamelares modificados (BECK, 1991; KRESG *et al.*, 1992a, 1992b).

Materiais amorfos ou paracristalinos representam uma importante classe de sólidos inorgânicos que encontraram aplicações industriais por muitos anos. Exemplos típicos destes materiais são as sílicas amorfas e as aluminas paracristalinas. A estrutura das sílicas é formada por partículas densas apresentando 100-250 Å, sendo a porosidade resultante dos espaços interpartículas. Assim, sua estrutura não possui um ordenamento a longa distância e seus poros tendem a apresentar uma distribuição de tamanhos bastante larga.

Materiais paracristalinos, tais como as aluminas, também apresentam uma distribuição de tamanhos de poros larga, porém seus difratogramas de raios X são mais definidos, sendo normalmente constituídos por alguns picos largos. A microestrutura destes materiais é formada por pequenas regiões cristalinas de fases condensadas de alumina e sua porosidade resulta dos espaços irregulares entre estas regiões. Os poros presentes nestes dois tipos de materiais se encontram na região dos mesoporos, na faixa de 13-200 Å. Em contraste com estes tipos de sólidos de estrutura mal definida, existem materiais cuja distribuição de tamanho de poros é muito estreita porque é controlada precisamente pela natureza cristalina de sua micro-estrutura. Estes materiais recebem a denominação de peneiras moleculares, sendo as zeólitas seus membros mais importantes.

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 permitem a adsorção de moléculas apresentando certas dimensões, enquanto rejeitam outras de dimensões maiores.

No entanto, os poros das peneiras moleculares cobrem apenas uma pequena faixa de diâmetros até aproximadamente 15 Å, sendo que os membros mais comuns apresentam poros na faixa de 6-8 Å. Normalmente, os componentes que possuem poros maiores são pouco estáveis termicamente, resultando ou em materiais amorfos ou que apresentam poros menores, quando aquecidos em condições relativamente brandas.

Assim, o uso de peneiras moleculares está restrito às reações cujas moléculas reagentes sejam relativamente pequenas.

No terceiro grupo de sólidos porosos encontram-se os materiais cuja estrutura é formada de camadas as quais podem ser afastadas umas das outras com a inclusão de pilares entre elas. Este tipo de tratamento origina materiais apresentando um certo grau de porosidade. Exemplos destes materiais são as argilas, que podem sofrer inchamento em contato com água e serem pilarizadas com a interposição de cátions entre suas camadas de aluminossilicato, gerando as chamadas argilas pilarizadas (PLS). A distribuição de poros destes materiais pilarizados é mais estreita que aquela dos materiais amorfos ou paracristalinos, porém mais larga que nos materiais cristalinos.

Desta forma, surge a necessidade de materiais apresentando estrutura cristalina e poros cujas dimensões sejam superiores a 15 Å, ou seja, de materiais que apresentem mesoporos de dimensões bem definidas e arranjados regularmente no espaço. A primeira síntese de materiais mesoporosos ordenados foi relatada na literatura em 1969. Entretanto, devido à falta de análise esta descoberta não foi reconhecida (CHIOLA *et al* 1971; DI RENZO *et al* 1997). KRESGE e colaboradores, em 1992, sintetizaram uma nova família de materiais possuindo estas características. Estes sólidos foram preparados por reações hidrotérmicas de géis de aluminossilicato em presença de tensoativos catiônicos (sais de amônio quaternário), sendo que o tamanho de seus poros pode ser controlado pelo tamanho da cadeia carbônica do tensoativo. Estes novos materiais foram denominados peneiras moleculares mesoporosas da família M41S.

Esta família é composta por três tipos de fases: a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal; a MCM-48 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo presente. A MCM-50 sofre colapso quando calcinada para a remoção do tensoativo entre as camadas de sílica. A MCM-48 apresenta maior potencial de uso em catálise, pois seu sistema de poros tridimensional a torna menos sensível a bloqueios. No entanto, sua síntese ocorre em condições mais limitadas que a MCM-41, daí existirem relativamente poucos trabalhos na literatura sobre a MCM-48 quando comparada com a MCM-41. (ALFREDISSON & ANDERSON, 1996; ALFREDISSON *et al.*, 1997; ECHCHAHED *et al.*, 1997; HARTMANN & BISCHOF, 1998; ROMERO *et al.*, 1997).

A Figura 2.1 apresenta exemplos de materiais que possuem diferentes tamanhos de poros, variando desde microporosos a macroporosos.

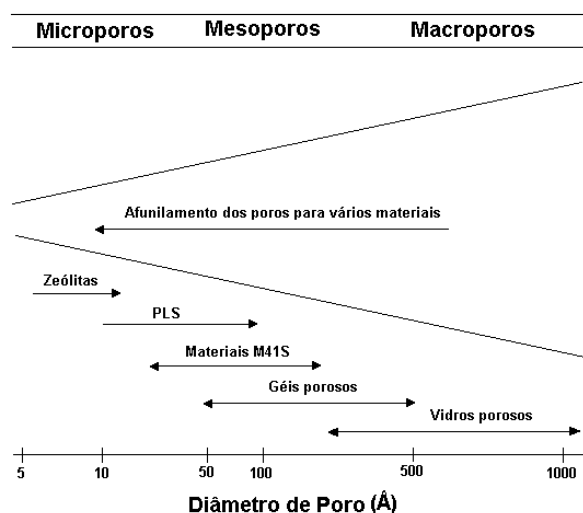


Figura 2.1: Classificação e tipos de sólidos porosos em função de seus poros.

2.1.2 Síntese de materiais porosos ordenados

A descoberta de sólidos mesoporosos ordenados do tipo MCM-41 e materiais relacionados nos anos 90 tem sido um avanço na engenharia de materiais, refino de petróleo e síntese orgânica e, desde então, há um progresso expressivo no desenvolvimento de vários novos sólidos mesoporosos baseados nos métodos de síntese sol-gel. Este método pode ser direto ou indireto. Dependendo das condições de síntese, fonte de sílica ou tipo de surfactante, vários outros materiais mesoporosos podem ser sintetizados (KRESG *et al.*, 1992c; ROTH *et al.*, 1992; ZHAO & GOLDFARB, 1995).

2.1.2.1 Mecanismos de formação

2.1.2.1.1 Mecanismos de formação da MCM-41

As propriedades da MCM-41 mencionadas anteriormente, 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 uma elevada estabilidade térmica. Sabe-se que o surfactante desempenha um papel muito importante na formação da MCM-41, mas o mecanismo preciso para o processo ainda não é claro. Dois mecanismos para a sua formação foram propostos. De acordo com o primeiro deles, proposto por BECK e colaboradores (BECK *et al.*, 1992b), o surfactante forma micelas cilíndricas apresentando um arranjo hexagonal. Os ânions silicato acumulam-se na região contínua entre os cilindros e polimerizam, criando então as paredes inorgânicas de MCM-41. Este mecanismo foi proposto devido à grande semelhança entre as estruturas finais dos M41S e estruturas de fases de cristal líquido (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água. Este é o chamado mecanismo de direcionamento por cristal líquido, ou LCT (*Liquid Crystal Templating*, Figura 2.2).

De acordo com o segundo mecanismo, proposto por FIRUZI e colaboradores (FIROUZI *et al.*, 1995), a formação de micelas cilíndricas e seu rearranjo hexagonal ocorrem por influência dos ânions silicato. É o chamado mecanismo cooperativo. Segundo os autores, antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando da adição da fonte de sílica, ânions silicatos deslocam os contra-íons originais do surfactante, gerando estruturas orgânico-inorgânicas que se organizam numa mesofase silicatográfica, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa (Figura 2.3).

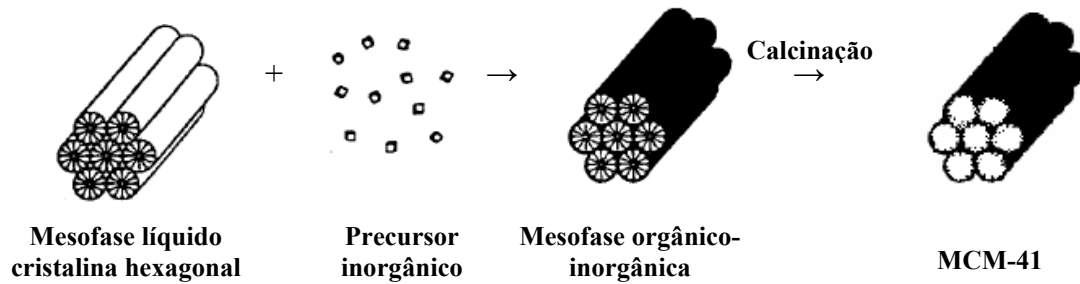


Figura 2.2: Representação esquemática do mecanismo LCT (BECK *et al.*, 1992b).

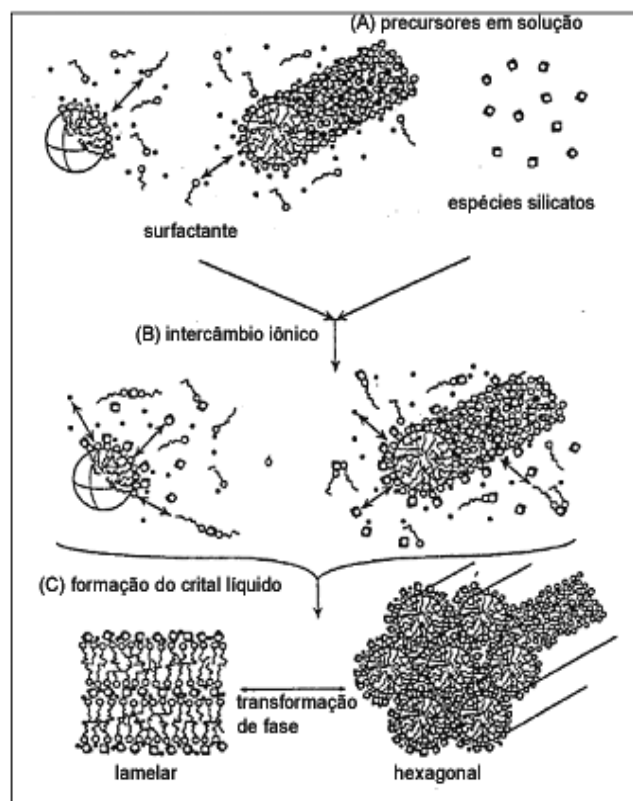


Figura 2.3: Representação do mecanismo cooperativo (FIROUZI *et al.*, 1995).

2.1.2.1.2 A rota iônica

HUO e colaboradores (HUO *et al.*, 1995) identificaram que, dependendo do tipo de tensoativo, se aniônico ou catiônico, das espécies inorgânicas, e com base no mecanismo exposto por FIROUZI *et al.*, poderiam ocorrer quatro rotas para a formação de fases mesoporosas:

Mecanismo ST^+ : a primeira rota envolve um tensoativo catiônico e um precursor inorgânico aniônico, é melhor ilustrado pela síntese de nanoestruturas da família M41S em meio básico.

Mecanismo ST^- : esta rota envolve um tensoativo aniônico e um precursor inorgânico catiônico.

Mecanismo S^+XI^+ : nesta rota tanto o tensoativo como a espécie inorgânica são cátions e interagem com ânions Cl^- ou Br^- . Este mecanismo ocorre na síntese da fase hexagonal SBA-1 e da fase cúbica SBA-3 em meio fortemente ácido.

Mecanismo S⁻M⁺I⁻: neste caso o tensoativo e a espécie inorgânica são ânions com cátions alcalinos Na⁺ ou K⁺ atuando como mediadores, presentes no meio de síntese.

2.1.2.1.3 A utilização de tensoativos neutros

TANEV e PINNAVAIA, (1992), propuseram uma rota de síntese do tipo S⁰I⁰, onde as interações entre o tensoativo e as espécies inorgânicas ocorrem através de ligações de hidrogênio. Estes autores descrevem a síntese de um sólido denominado HMS a partir de um precursor inorgânico neutro e alquilaminas primárias, e do sólido MSU-X utilizando um precursor inorgânico neutro e óxidos de propileno. Entretanto, é possível que na faixa de pH no qual ocorre a síntese do HMS (pH 6-7), a amina (tensoativo neutro) possa estar protonada e, portanto, não seria realmente um mecanismo do tipo S⁰I⁰ e sim do tipo S⁺I⁻.

2.1.2.2 Influência do pH

Nos procedimentos de síntese, há pelo menos três tipos de espécies carregadas em solução: espécies silíceas (I⁻ ou I⁺), surfactante catiônico S⁺ e seu contra-íon (X⁻). Suas interações dependem do tipo de espécies de silicatos oligomerizadas presentes, porque sua densidade de carga depende do grau de oligomerização. Com uma interação forte o suficiente, os íons silicatos migram para a interface micelar, onde o aumento da concentração induz a sua condensação (LIN & MOU, 2002e).

2.1.2.2.1 Mudanças na acidez das espécies de silicatos com a polimerização

É relatado na literatura que a acidez de ânions silicatos oligomerizados aumenta com o tamanho destes. Para o monômero (SiO₄²⁻), o valor de pK_a é cerca de 9,8 na temperatura ambiente, mas diminui para 6,5 com o aumento do grau de condensação (ILER, 1979b). Os oligômeros maiores se tornam mais ácidos e assim mais carregados e competitivos na troca do contra-íon micelar X⁻, segundo Equação 2.1.



Desta forma, a hidrólise e a taxa de condensação das espécies silíceas são dependentes do pH. Como mostra na Figura 2.4, para valores de pH menores que o ponto isoelétrico (pH ~2), o grau de condensação é catalisado por ácido e torna-se mais rápido com a redução do pH. Para pH maior que 2, o grau de condensação apresenta um máximo em pH igual a 8 e decresce novamente. As partículas dos materiais mesoporosos feitas em condições ácidas tendem geralmente a ser maiores que as partículas feitas em condições básicas (DI RENZO *et al.*, 1999; MOU & LIN, 2000). Isso é devido à taxa de nucleação mais lenta em condições ácidas (Figura 2.4). Em condições ácidas, as espécies de silicatos estão menos condensados em oligômeros lineares, enquanto que em solução alcalina as espécies de sílica apresentam mais ligações cruzadas. Então, as partículas destes materiais sintetizados em condições ácidas tendem a apresentar uma interação mais fraca entre surfactante e silicato e, portanto, mais grupos silanóis na superfície. Pelo simples controle do pH, uma grande variedade destes nanocompósitos pode ser sintetizada (LIN & MOU, 1996c; LIN *et al.*, 1998a, 1998b). Como exemplo, pode-se citar a síntese da MCM-41 em condições alcalinas (pH cerca de, 11 – 12), que conduz a espécies aniônicas de silicatos altamente carregados em

solução e uma menor taxa de condensação. As amostras de MCM-41 sintetizadas nas mesmas condições apresentam uma maior concentração de grupamentos silanóis em sua superfície.

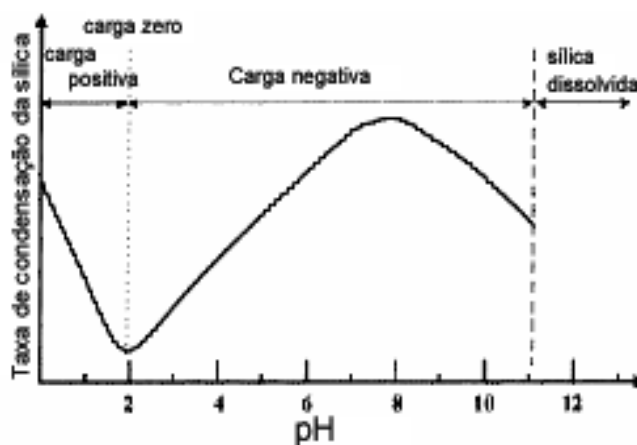


Figura 2.4. Efeito do pH na taxa de condensação e na propriedade da carga superficial da sílica, (LIN & MOU, 2002d).

2.1.2.3 Influência do agente tensoativo

Surfactantes pertencem a uma grande classe de moléculas conhecidas como anfífilicas, ou seja, possuem uma parte hidrofílica (“cabeça” do tensoativo), que são solúveis em água e uma parte hidrofóbica (“cauda” do tensoativo), que são solúveis em solventes apolares ou solúveis parcialmente em água. Esses tensoativos são divididos em não-iônicos como o decanol tetraetoxilado, catiônicos, como o brometo de cetiltrimetilamônio, aniônicos, como o octanoato de potássio e zwitteriônicos, como os fosfolípidios.

A importância da estrutura do agente surfactante na determinação da estrutura da mesofase pode ser esclarecida pelo uso do parâmetro de empacotamento (HUO *et al.*, 1996; LIN *et al.*, 1997a) definido pela Equação 2.

$$g = \frac{V}{la_0} \quad (2)$$

Onde, V é o volume da cadeia hidrofóbica do surfactante, l é o comprimento da cadeia do surfactante e a_0 é a área efetiva da cabeça hidrofílica da molécula do surfactante na interface. Este parâmetro simples pode servir como um guia para racionalizar as mesoestruturas dos produtos na síntese de materiais mesoporosos. De uma estrutura altamente curva a lamelar (L_α), os valores de g aumentam na ordem L_1 (micelas esféricas, $g < 1/3$) $< N_C$ (micelas nemáticas) $< H_1$ (micelas cilíndricas, $g = 1/3 - 1/2$), V_1 (micelas cúbicas, $g = 2/3 - 3/4$) $< L_\alpha$ (micelas lamelares, $g = 1/2 - 1$).

Para um sistema surfactante/silicato, dois fatores são decisivos para o empacotamento do surfactante: o primeiro é o balanceamento de carga entre a cabeça do surfactante e o silanato ou silanol carregado (Si-O^- ou Si-OH_2^+) na interface, e o outro é o empacotamento da cadeia orgânica. Uma alta quantidade de sílica na superfície neutraliza a carga do surfactante resultando em uma menor área superficial por “cabeça” de surfactante, resultando em valores de g maiores. Por outro lado, grupamentos hidrofóbicos mais compridos também originam maiores valores de g (LIN & MOU, 2002). O balanceamento de carga é controlado principalmente pelo pH, cosurfactantes e

contra-íons, enquanto que o empacotamento orgânico é influenciado pela temperatura e aditivos orgânicos. Em condições alcalinas, as espécies aniônicas de silicatos condensam na superfície catiônica através de interações coulômbicas (S^+T).

2.1.2.4 Efeito das condições de síntese sobre o diâmetro de poros

De acordo com o trabalho de BECK e colaboradores (BECK *et al.*, 1992b), o valor do diâmetro de poros da MCM-41 está diretamente ligado às propriedades do surfactante, como o comprimento de sua cadeia, a natureza do solvente, a solubilização de agentes orgânicos no interior da micela e das condições de síntese. Eles mostraram que variando o comprimento da cadeia, de 8 para 12 e 16 átomos de carbono, o diâmetro médio de poros, determinados por fisissorção de argônio, aumentou de 18 para 22 e 37 Å, respectivamente, para amostras puramente silíceas. Com a adição de agentes orgânicos, como o mesitileno (MSE), o diâmetro médio dos poros aumentou de 40 (razão MES/Surfactante = 0) para 65 Å (razão MES/Surfactante = 1,5).

2.1.2.5 Efeito da remoção do tensoativo

As principais características da MCM-41, como alta área superficial (~1000 m²/g), elevado diâmetro de poro (12 a 100Å) e arranjo hexagonal regular no espaço, conferem a este material um grande potencial de uso em catálise envolvendo moléculas com elevado diâmetro cinético. No procedimento de síntese da MCM-41 é necessário remover o agente direcionador de estrutura (ex.: brometo de cetiltrimetilamônio), calcinando a amostra fresca a temperaturas elevadas. Esta calcinação pode ocasionar o colapso total ou parcial da estrutura (GU *et al* 1999). De forma, a preservar sua estrutura, alguns estudos foram, e estão sendo feitos, para a remoção do tensoativo sem causar colapso de sua estrutura.

WHITEHUST, em 1992, estudou a extração do agente direcionador de estrutura com solventes polares, como o etanol, ou uma mistura azeotrópica de heptano, juntamente com um cátion doador dissolvido, HCl (WHITEHUST, 1992).

Posteriormente, em um trabalho realizado pelos pesquisadores, HITZ & PRINS, (1997), a estrutura, a atividade e a estabilidade da MCM-41 foram avaliadas frente à remoção do tensoativo utilizando solvente. Neste trabalho, foi observado uma baixa eficiência na remoção e um efeito negativo na estrutura do poro destes materiais.

KEENE *et al.* removeram completamente o tensoativo com tratamento da MCM-41 utilizando o ozônio, mantendo a estrutura (KEENE *et al.*, 1998).

Nestes processos mencionados anteriormente, diferentes espécies de nitrogênio e bromo são eliminadas de seus poros. Então, de forma a reduzir a emissão de formas tóxicas destas substâncias, estudos com extração com fluido supercrítico estão sendo feitos. A baixa viscosidade e a alta difusividade inerente aos fluidos supercríticos são propriedades importantes para a remoção destes direcionadores. KAWI *et al.*, (1998), observaram que 90% do agente direcionador, hidróxido de cetiltrimetilamônio, no interior dos poros de uma MCM-41 foi removido por metanol modificado com CO₂ supercrítico a alta pressão (35 MPa). Posteriormente, XIAO-BING *et al.*, (2003) conseguiram remover 92,4% do tensoativo utilizando como co-solvente o metanol e diclorometano com o CO₂ supercrítico, com uma pressão de 15 MPa.

2.1.3 Caracterização das mesoestruturas por difração de raios X

2.1.3.1 A fase hexagonal: MCM-41

De acordo com o trabalho de KRESG *et al.*, (1992^a), o melhor material sintetizado em seus experimentos foi o que apresentou quatro reflexões, na análise por difração de raios X (DRX). A primeira reflexão é de intensidade elevada para ângulos baixos (índice de Miller 100) e as outras três de intensidade baixa para ângulos um pouco maiores (índices 110, 200 e 210), conforme Figura 2.5, que continuam presentes mesmo após calcinação a 540°C. Acredita-se que estas reflexões são resultado de um arranjo hexagonal dos poros da MCM-41, que são formados por paredes de sílica amorfa.

As Figuras 2.6 e 2.7 apresentam a forma esquemática da estrutura da MCM-41, onde se observa que cada poro se encontra rodeado por outros seis. O parâmetro de cela unitária, que pode ser calculado pela expressão $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$, onde d_{100} corresponde à distância interplanar (100), está relacionado com o tamanho do poro e a espessura da parede. Isto significa que variações nos picos de difração da MCM-41, e, portanto, no parâmetro de cela unitária a_0 , indicam variações no tamanho de seus poros e/ou de suas paredes.

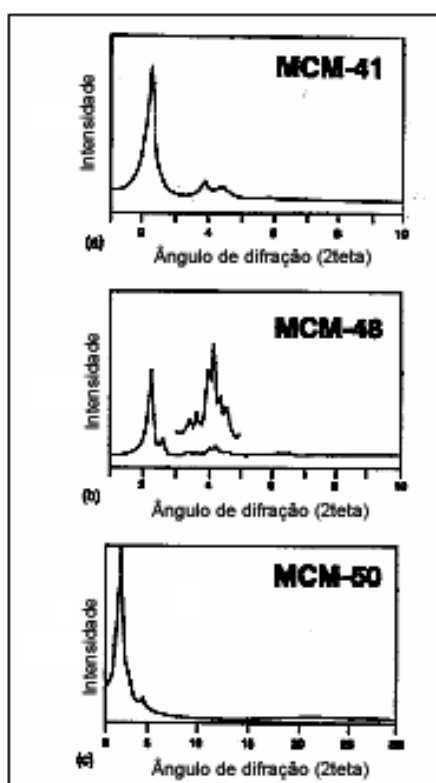


Figura 2.5. Difratomogramas de raios X padrões da fase hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) (VARTULI *et al.*, 1995).

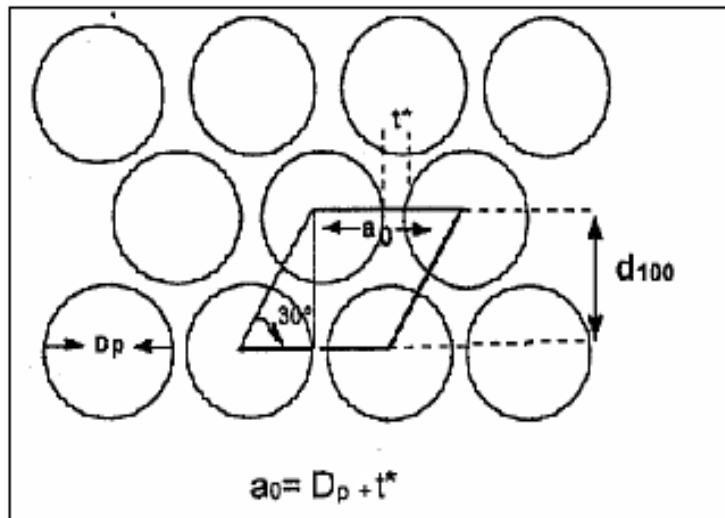


Figura 2.6. Representação esquemática da MCM-41 (VILLALBA, 1997).

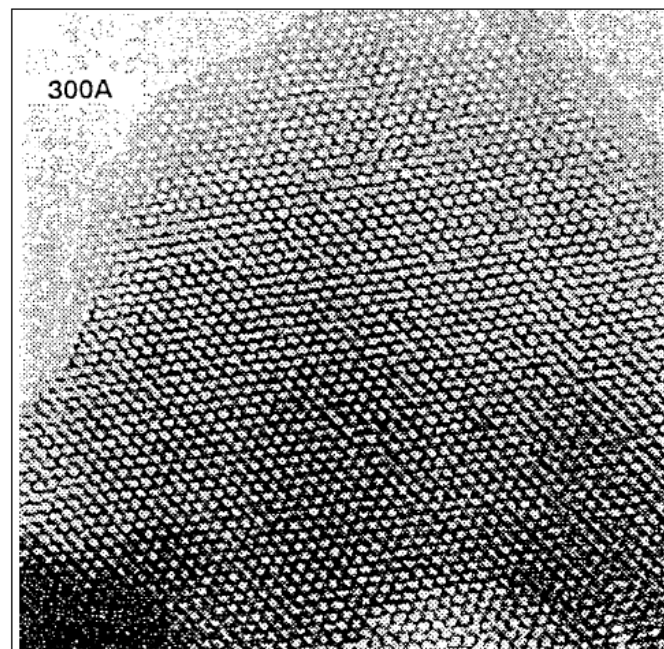


Figura 2.7. Micrografia (TEM) da MCM-41 (VILLALBA, 1997).

2.1.3.2 A fase cúbica: MCM-48

Outra fase importante da família M41S é a MCM-48, pois ela apresenta uma simetria cúbica, $Ia3d$, e um arranjo espacial regular tridimensional de poros. Um difratograma de raios X padrão da MCM-48 está apresentado na Figura 2.5. ALFREDSSON & ANDERSON, (1996), comparando os padrões de difração de raios X, propuseram um modelo para a MCM-48 baseado em uma forma de giróide de um modelo superficial de período mínimo (Q^{230}). O modelo do giróide pode ser aproximado pela expressão analítica abaixo, Equação 3:

$$\cos x \cdot \text{sen} y + \cos y \cdot \text{sen} z + \text{sen} x \cdot \cos z = 0 \quad (3)$$

As paredes da superfície do giróide formam compartimentos iguais, mas que não se interseccionam, o que significa que duas moléculas em cada lado do giróide não se encontram. O sistema de poros da MCM-48 pode ser representado por um sistema de canais intergeminados que não se interseccionam (Figura 2.8).

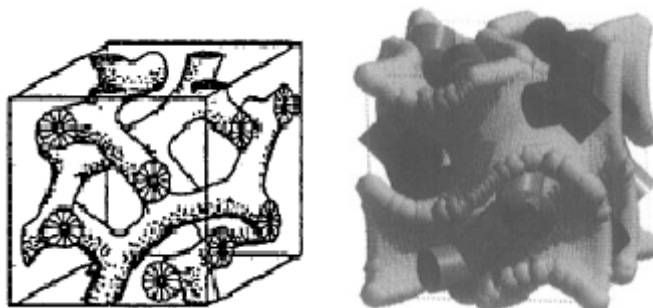


Figura 2.8. Representação esquemática da MCM-48 (ALFREDSON & ANDERSON, 1996).

2.1.3.3 A fase lamelar: MCM-50

A estrutura de rede da MCM-50 se assemelha à estrutura da fase cristal líquido lamelar (Figura 2.5). A não observação de picos a ângulos de difração altos no difratograma padrão de raios X da MCM-50, sugere que as camadas de silicato nesta mesoestrutura não são tão ordenadas como as camadas de silicatos da kanemita ou magadita (TORRES *et al.*, 1997). A estrutura lamelar MCM-50 carece de estabilidade térmica e, a menos que seja feito um tratamento com tetraetóxi-silano (TEOS), a mesma colapsa após a remoção do tensoativo.

2.1.4 Isotermas de adsorção-dessorção de N_2

A Figura 2.9 (a), apresenta uma isoterma de adsorção-dessorção de N_2 típica de uma MCM-41. Uma distribuição de tamanho de poros estreita pode ser observada por um salto brusco na isoterma de adsorção de N_2 em pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,3 e 0,5. O valor de (P/P_0) no ponto médio deste salto está relacionado com o diâmetro médio de poros. O volume adsorvido a baixas pressões relativas de adsorbato (P/P_0) corresponde à adsorção em múltiplas camadas às superfícies externa e interna, ou seja, às paredes dos poros e não indica a presença de fases microporosas. Esta isoterma é reversível com a presença de histerese na zona condensação capilar. Este fenômeno é característico de materiais mesoporosos.

Com a introdução de moléculas orgânicas no interior dos poros da MCM-41, ocorre a diminuição do volume de mesoporos, da área superficial e do diâmetro de poros, conforme Figura 2.9 e Tabela 2.1. Na Tabela 2.1, o parâmetro C do método BET representa uma diferença entre as interações das moléculas do adsorbato e aquelas localizadas na superfície do sólido e entre as moléculas de adsorbato entre si. Assim, quando o parâmetro C varia, significa que a polaridade da superfície do material em questão também está variando. Neste caso, o aumento de C reflete num aumento de hidrofobicidade dos materiais induzidos pela graftização da MCM-41 com moléculas orgânicas.

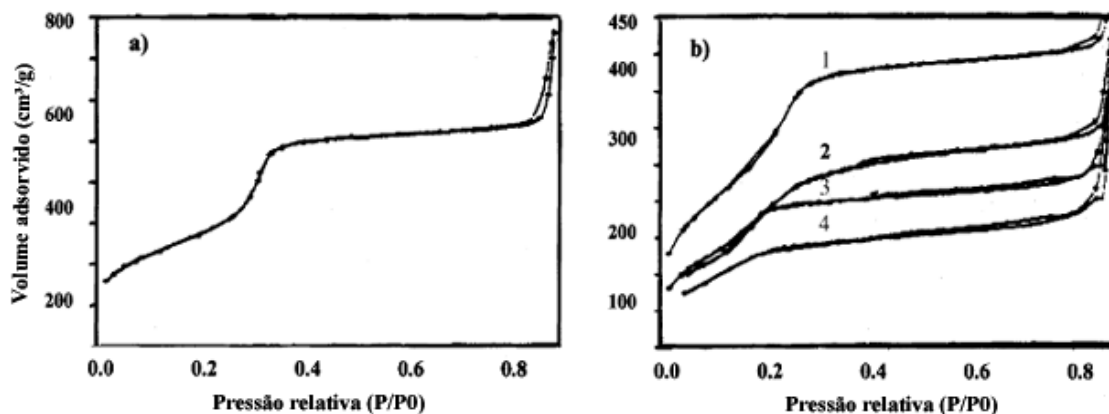


Figura 2.9 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K da (a) MCM-41 calcinada; e (b) graftizada com: (1) 3-cloropropil, (2) 3-(2-piridinopropil)-aminopropil, (3) 3-(bis-[3-salicideno-amino]-propil)carbamatopropil e (4) 3-(2-isonicotidoetil)aminopropil (MASCHMEYER, 1995).

Tabela 2.1 – Parâmetros texturais e termodinâmico extraídos das isothermas de adsorção-dessorção de N_2 (MASCHMEYER, 1995).

Materiais	Área superficial (m^2/g)	Volume de mesoporos (cm^3/g)	Diâmetro (Å)	Parâmetro C (BET)
MMS ^a	920	0.76	33	100
Cl-MMS ^b	851	0.57	27	60
PyriMeN-MMS ^c	577	0.35	24	50
NH ₂ EtNH-MMS ^d	586	0.29	20	22
SalDPT-amino-MMS ^e	608	0.31	20	19
IsoNicEtN-MMS ^f	436	0.22	13	28

^a MCM-41 calcinada

^b 3-cloropropil-MCM-41

^c 3-(2-piridinopropil)-aminopropil-MCM-41

^d 3-(2-aminoetil)aminopropil-MCM-41

^e 3-(bis-[3-salicideno-amino]-propil)carbamatopropil-MCM-41

^f 3-(2-isonicotidoetil)aminopropil-MCM-41

2.1.5 Análise termogravimétrica

Na Figura 2.10 está apresentado um gráfico típico de uma análise termogravimétrica (ATG), onde se pode observar a perda de massa da MCM-41 calcinada e funcionalizada com grupamento cloropropila (LI *et al.*, 1999) em função da temperatura. Para a amostra calcinada, observa-se somente uma região de perda de massa abaixo de 100°C, correspondente à perda da água fisissorvida na superfície da MCM-41, ou seja, na etapa de calcinação destes materiais, todo o tensoativo presente foi removido. Quando se realiza uma ATG da MCM-41 funcionalizada com um grupamento cloropropila, duas regiões de perda de massa podem ser observadas. A primeira perda, que ocorre abaixo de 100°C, corresponde à perda de água fisissorvida na superfície da MCM-41, e uma segunda perda, entre 300 e 600°C, correspondente à decomposição da matéria orgânica existente nesses materiais. Lin e colaboradores também realizaram a ATG de diferentes bases orgânicas graftizadas na MCM-41 e observaram estas mesmas regiões de perda de massa (LI *et al.*, 1999).

WANG e colaboradores, funcionalizaram a sílica e observaram que a perda de massa correspondente à degradação dos grupamentos aminopropila ancorados sobre a matriz inorgânica, ocorria entre 250 e 500°C (WANG *et al.*, 2005(a)).

Quando esses mesmos autores funcionalizaram a superfície da SBA-15 com aminopropila, foi observado que a perda de massa correspondente à degradação desses grupamentos estava ocorrendo entre 230 e 500°C (WANG *et al.*, 2005(b)).

Desse modo, a degradação de grupamentos aminopropila em matrizes inorgânicas deve ocorrer entre 200 e 500°C.

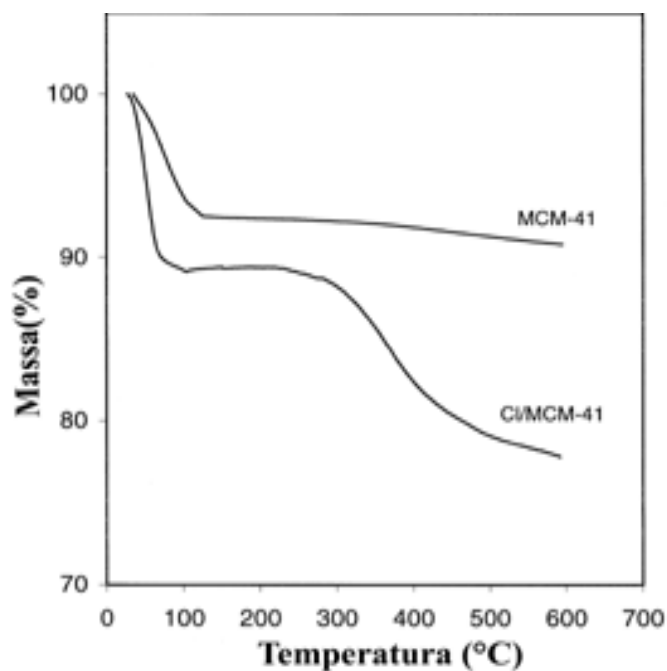


Figura 2.10 – Perda de massa da MCM-41 calcinada e graftizada com o grupamento cloropropila (Cl/MCM-41) durante a análise termogravimétrica em ar (LI *et al.*, 1999).

2.1.6 Espectrometria na região do infravermelho (IV)

A Figura 2.11 ilustra os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras de sílicas funcionalizadas com diferentes teores de APTS, preparadas com e sem a pré-hidrólise do TEOS. A figura mostra que a pré-hidrólise do TEOS não exerce influência sobre o espectro de IV. Uma banda típica de Si-O-Si entorno de 1200, 1070, 791, e 470 cm^{-1} associada com a sílica condensada na rede estão presente em todos os casos. Na região de baixa frequência, a presença da fraca deformação angular em 687 cm^{-1} e a deformação simétrica NH_3^+ em 1510 cm^{-1} confirma a incorporação do grupamento aminopropila. A intensidade desses dois picos aumentam com o aumento do teor de APTS. O pico do estiramento de C-N é normalmente observado entre 1000 e 1200 cm^{-1} . Entretanto, esse pico não pôde ser identificado, por causa da sobreposição com a absorbância da deformação Si-O-Si 1000 a 1130 cm^{-1} e Si-CH₂-R entre 1200-1250. A banda fraca entorno de 1450 e 1470 cm^{-1} , associada com -CH₂ pôde ser vista nas amostras contendo APTS e aumenta com o aumento desse teor (Figura 2.11(B)) (WANG *et al.*, 2005(a)).

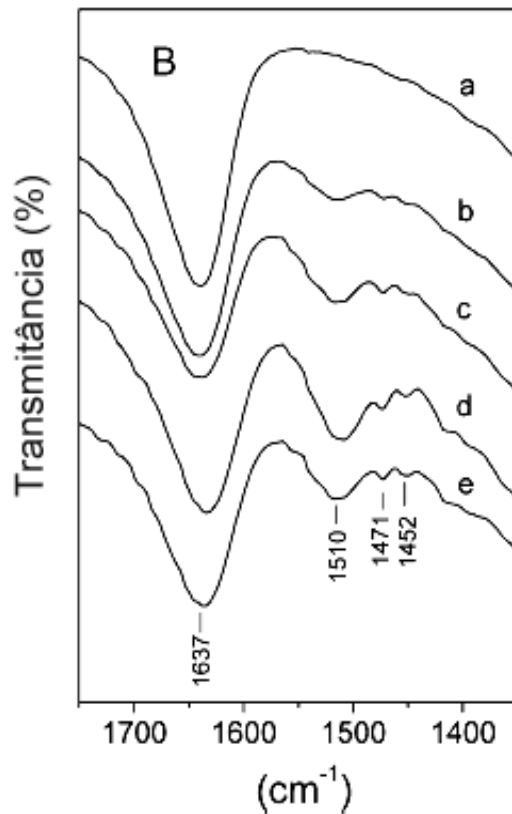
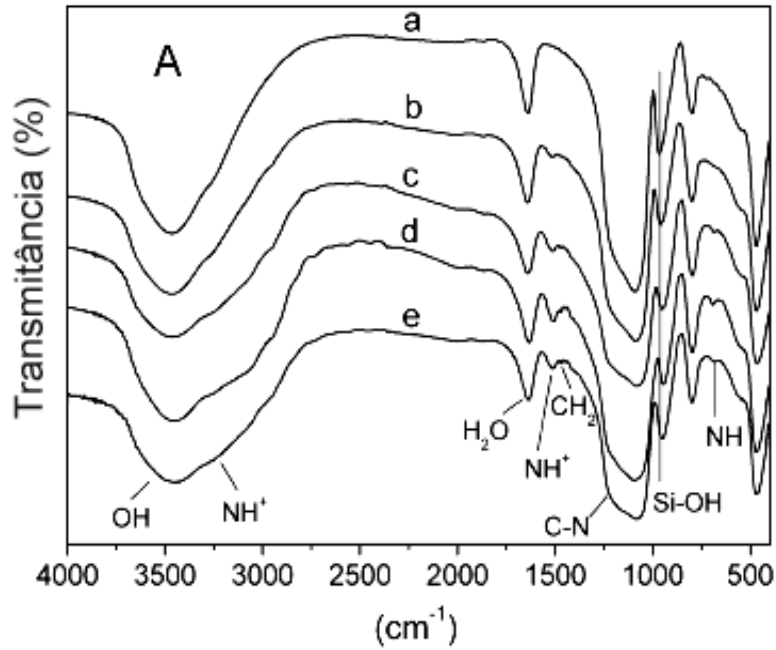
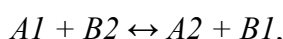


Figura 2.11 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier das amostras preparadas a partir da pré-hidrólise do TEOS contendo diferentes teores (mol) de grupamentos aminopropila: 0% (a), 5% (b), 10% (c), 15% (d), e (e) para a amostra preparada sem pré-hidrólise do TEOS, contendo 10% de aminopropila. ((A) representa todo o espectro de IV e (B) representa a ampliação deste espectro entre 1350 e 1750 cm^{-1}) (WANG *et al.*, 2005(a)).

2.1.7 Catalisadores heterogêneos básicos

2.1.7.1 Introdução

Um grande número de interações químicas podem ser interpretadas como interações ácido-base. Ácido e base são conceitos pareados, assim, determinado composto se comportará como ácido em presença de uma base suficientemente mais forte. Assim, em uma relação ácido-base temos:



Onde $B1$ é a base conjugada do ácido $A1$ e $A2$ é o ácido conjugado da base $B2$.

Ao contrário dos catalisadores sólidos ácidos, os catalisadores sólidos básicos são menos estudados. O estudo de catalisadores sólidos básicos foi iniciado por PINES *et al.*, (1955). Eles mostraram que o metal sódio depositado sobre a alumina atuava como um catalisador efetivo para a isomerização de alquenos. Mais tarde, na década de 70, estudos sobre catalisadores sólidos básicos tornaram-se mais populares (HATTORI, 1995c). Inicialmente, somente óxidos metálicos com propriedades básicas eram utilizados como catalisadores básicos na ausência de metais alcalinos como K e Na. Nos últimos anos, catalisadores do tipo não-óxidos têm sido reconhecidos como catalisadores básicos heterogêneos. Os tipos de catalisadores sólidos básicos estão listados na Tabela 2.1. Estes catalisadores atuam como bases sobre os reagentes ou por abstração de um próton (base de Brønsted) ou por doação de um par de elétrons para os reagentes (base de Lewis) para formar intermediários aniônicos para alimentar um ciclo catalítico. Deve-se ressaltar que os materiais listados no Quadro 2.1 podem atuar como ácido frente a reagentes de caráter fortemente básico.

Quadro 2.1: Tipos de catalisadores básicos heterogêneos (HATTORI, 2001).

Óxidos metálicos

Óxidos de metais alcalinos terrosos

Óxidos de metais alcalinos

Óxidos de terras raras

ThO₂, ZrO₂, ZnO₂, TiO₂

Zeólitas

Zeólitas trocadas com cátions alcalinos

Zeólitas impregnadas com cátions alcalinos

Cátions de metais alcalinos suportados

Cátions metálicos em alumina

Cátions metálicos em sílica

Cátions metálicos em óxidos alcalinos terrosos

Metais alcalinos e hidróxidos de metais alcalinos em alumina

Argilas

Hidrotalcitas

Crisolitas

Sepiolitas

Não óxidos

KF suportado em alumina

Como foi dito anteriormente, os catalisadores heterogêneos básicos são pouco usados na indústria de química fina, quando comparados aos catalisadores heterogêneos ácidos. A substituição de catalisadores homogêneos básicos por catalisadores heterogêneos básicos seria desejável, pois além de simplificar o processo eles são menos danosos ao ambiente.

TANABE & HOELDERICH, (1999), fizeram um levantamento da aplicação industrial dos catalisadores heterogêneos básicos e ácidos. Eles contabilizaram um total de 127 processos industriais onde catalisadores heterogêneos ácidos, básicos e bifuncionais ácidos-básicos estão envolvidos. Dentre estes, 103 utilizam catalisadores ácidos, 14 bifuncionais ácido-básicos e 10 básicos.

Nos últimos anos, os pesquisadores estão direcionando sua atenção para a produção de substâncias de interesse farmacêutico como anti-malarias (LI et al., 1995), anti-HIV (MANTAS *et al.*, 2000), bactericidas (ANKHIWALA, 1990), anti-inflamatórios (BALLESTEROS *et al.*, 1995), anti-cancerígenos (DINKOVA-KOSTOVA *et al.*, 1998), dentre outras aplicações. O fato é que todas essas substâncias são derivadas das chalconas ou de outros flavonóides e são produzidas via catálise homogênea utilizando bases fortes ou moderadas como catalisadores (Figura 2.12). Então surge o interesse de se utilizar catalisadores heterogêneos capazes de produzir os mesmos produtos de interesse, mas melhorando os processos de fabricação e sem agredir o meio ambiente.

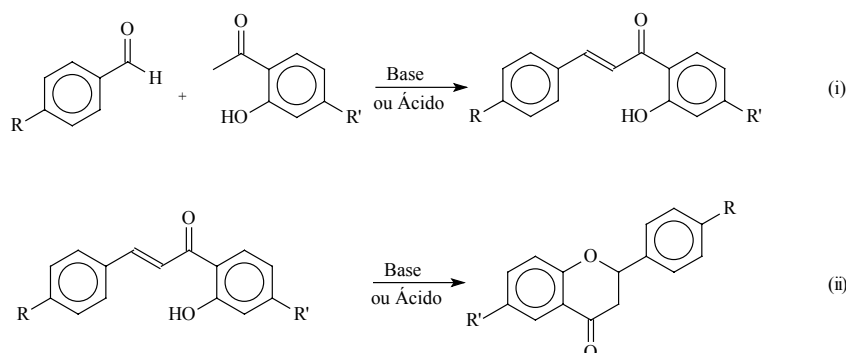


Figura 2.12: Condensação aldólica do tipo Claisen-Schmidt (i) originando a 2'-hidroxichalcona e isomerização da 2'-hidroxichalcona (ii) originando a flavanona.

Na década passada, os catalisadores básicos heterogêneos estudados para essa finalidade foram óxido de magnésio (DREXLER & AMIRIDIS, 2003), alumina (VARMA *et al.*, 1985), hidróxido de bário (AGUILERA *et al.*, 1987), hidrotalcitas (CLIMENT *et al.*, 2004) e fosfatos naturais modificados com NaNO_3 ou KF (SEBTI *et al.*, 2003).

Recentemente, grupamentos aminopropila ou diaminopropila ancorados em materiais mesoporosos estão sendo estudados como catalisadores básicos em diferentes reações, como a condensação de Knoevenagel, adições de Michael e as reações nitroaldólicas. Poucos estudos são feitos nas reações de Claisen-Schmidt, com esses catalisadores.

Quatro são as características para a atribuição de materiais como catalisadores sólidos básicos (Hattori, 2001):

1. Caracterizações da superfície por vários métodos tais como, mudança de cor com indicadores ácido-base, adsorção de moléculas ácidas e espectrometrias (UV, IR, XPS, ESR, etc.) indicam a existência de sítios básicos na superfície.

2. A atividade catalítica pode ser relacionada com a quantidade de sítios básicos e/ou com a força destes sítios. E o envenenamento destes por moléculas ácidas como HCl, H₂O e CO₂.
3. Os materiais exibem atividades similares aos catalisadores básicos homogêneos para reações catalisadas por bases bem conhecidas em sistemas homogêneos. Os mecanismos de reação que ocorrem na superfície são essencialmente os mesmos que ocorrem nas soluções básicas homogêneas.
4. Os mecanismos de reações estudados, a distribuição de produtos e observações espectroscópicas das espécies na superfície indicam que intermediários aniônicos estão envolvidos nas reações.

2.1.7.2 – Classificação dos sólidos básicos quanto a sua força básica

Em uma breve revisão feita por ONO, 2003, os catalisadores sólidos básicos foram classificados como bases fortes, bases moderadas ou fracas. A seguir, estão listados alguns tipos destes catalisadores.

2.1.7.2.1 – Bases fortes

Vários tipos de catalisadores básicos estão relatados na literatura como sendo bases fortes. Eles são caracterizados pela alta atividade catalítica para a isomerização de alcenos, apresentando valores altos de pK_a (valor do pK_a do propeno = 38 (CRAM, 1965)). Na Tabela 2.2, as atividades catalíticas de sólidos altamente básicos para a isomerização do 2,3-dimetilbut-1-eno à 2,3-dimetilbut-2-eno a 201K são listadas (HANDA *et al.*, 2001). Óxidos de metais alcalinos terrosos como MgO e CaO são ativos para vários tipos de reações, e suas propriedades catalíticas serão mostradas mais adiante.

Tabela 2.2: Atividades catalíticas de catalisadores sólidos básicos para a isomerização de 2,3-dimetilbut-1-eno (SELS *et al.*, 2003).

Catalisador	Temperatura do pré-tratamento (K)	Tempo de reação (min)	Conversão (%)
RbNH ₂ /Al ₂ O ₃ (2,6) ^a	573	10	90,2
KNH ₂ /Al ₂ O ₃ (2,6) ^a	573	10	87,3
NaNH ₂ /Al ₂ O ₃ (2,6)	573	10	0,1
KNO ₃ /Al ₂ O ₃ (2,6)	873	30	49,4
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ (2,6)	873	30	4,2
K/Al ₂ O ₃ (12,0)	573	10	7,0
CsOH/Al ₂ O ₃	873	30	67,8
RbOH/Al ₂ O ₃	873	30	36,4
KOH/Al ₂ O ₃	873	30	34,1
NaOH/Al ₂ O ₃	873	30	0
CaO	998	10	63,0
4MgO.Al ₂ O ₃ ^b	773	1200	1,3
KY ^b	773	1200	<0,1

Condições: 0,25 g de catalisador; 24 mmol 2,3-dimetil-2-buteno; 1 h de pré-tratamento; número no parênteses, quantidade do suporte em milimoles por grama.

^a 0,63 g de catalisador

^b Temperatura de reação igual a 313 K

2.1.7.2.2 Bases moderadas ou fracas

Estes materiais podem ser caracterizados por apresentar atividades baixas ou moderadas para a isomerização de alcenos a baixa temperatura. A principal vantagem destes catalisadores é a facilidade de seu manuseio, utilização e separação do meio reacional. Eles podem ser trabalhados em atmosfera ambiente, já que a adsorção de dióxido de carbono e água seja relativamente fraca e podem ser removidos facilmente dos reatores mesmo em temperaturas altas. Entre as bases moderadas ou fracas, estão as zeólitas, as hidrotalcitas, ALPONS, sílicas mesoporosas funcionalizadas com aminogrupos (ONO, 2003).

2.1.7.3 Aplicações da MCM-41

Como foi visto anteriormente, o membro mais estudado da família M41S é a MCM-41, devido à sua facilidade de síntese quando comparada aos outros membros estáveis termicamente. A MCM-41 pode ser utilizada como suporte em diversos campos da catálise, tais como:

1) Catalisador básico: quando se incorporam metais alcalinos ou alcalinos terrosos, se impregnam óxidos (MgO) destes metais ou ancoram aminogrupos em sua estrutura são gerados sítios básicos capazes de ser ativos em inúmeras reações orgânicas com moléculas de peso molecular elevado e uma estreita distribuição de tamanho de poros.

2) Catalisador ácido: a incorporação de cátions trivalentes, como alumínio e boro, à sua estrutura ou incorporação de heteropoliácido, tornam estes materiais ativos para a catálise ácida.

3) Catalisador de oxi-redução: por substituição isomórfica de Ti, V ou Sn na rede silícea. A presença destes metais em posições tetraédricas gera catalisadores ativos em numerosas reações de oxidação seletiva de moléculas orgânicas volumosas com hidroperóxidos como agentes oxidantes.

4) Suporte de metais e de complexos de metais de transição.

Nos Quadros 2.2, 2.3, e 2.4 estão listadas algumas aplicações da MCM-41 relatadas na literatura.

Quadro 2.2: Aplicações da MCM-41 como catalisador básico.

Catalisador	Aplicações	Referências
(HO)NR ₄ Si/MCM-41	- Condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e acetona; - Adição de Michael entre etil 2-oxociclopentano 2-carboxilato e metil vinil cetona; - Síntese de cromenos e coumarinas	(RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2000)
NH ₂ -(CH ₂) ₂ -Si/MCM-41	- Síntese de monoglicerídeo	(CAUVEL <i>et al.</i> , 1997)
NH ₂ -(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -Si/MCM-41	- Condensação de Knoevenagel entre 3,4,5-trimetoxibenzaldeído e malononitrila	(CHOUDARY <i>et al.</i> , 1999)
KLaO ₂ /MCM-41	- Síntese de Jasminaldeído	(JAENICK <i>et al.</i> , 2000)

Quadro 2.3: Aplicações da MCM-41 como catalisador ácido em reações de processo de Química Fina e em reações de hidrocarbonetos de interesse na indústria do petróleo.

Catalisador	Aplicações	Referências
Reações em processos de Química Fina		
Al-MCM-41	- Alquilação de 2,4-di-terc-butilfenol com álcool cianamílico;	ARMENGOL <i>et al.</i> , 1995
	Terc-butilação de antraceno, naftaleno e tiantreno;	ARMENGOL <i>et al.</i> , 1997
	- Obtenção de dimetilacetatos;	CLIMENT <i>et al.</i> , 1996
	- Tetraidropiranilização de álcoois e fenóis;	KLOESTRA & BEKKUM, 1995
	- Acilação de 2-metoxinaftaleno com anidrido acético.	GUNNEWEGH <i>et al.</i> , 1996
Al-MCM-41	- Craqueamento de gasóleo em vácuo e craqueamento de n-heptano;	(CORMA <i>et al.</i> , 1996b)
	- Craqueamento de polietileno;	(AGUADO <i>et al.</i> , 1995)
	- Teste de microatividade (MAT) com hexadecano;	(ROOS <i>et al.</i> , 1994)
	- Craqueamento de cumeno;	(MOKAYA <i>et al.</i> , 1996)
	- Oligomerização de propeno;	(LE & THOMSON, 1992)
	- De-alquilação 1,3,5-tri-terc-butilbenzeno;	(BECK <i>et al.</i> , 1992b)
	- Alquilação de naftaleno com α -olefinas de cadeia longa;	(LE & THONSON, 1993)
- Alquilação de benzeno com etileno.	(LE, 1992)	
Al-MCM-41 /Al ₂ O ₃	- Craqueamento de nafta	(LE & THONSON, 1995)
Al-MCM-41 /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	- Craqueamento de gasóleo	(AUFDEMBRINK <i>et al.</i> , 1995)
Al-MCM-41/USY	- Craqueamento de gasóleo de vácuo	(KLOETSTRA <i>et al.</i> , 1996)
	- Conversão de n-butano, conversão de n-hexano, alquilação de isobutano com 2-buteno, alquilação de benzeno com 1-tetradeceno;	(KRESG <i>et al.</i> , 1994)
	- Alquilação do 4-terc-butilfenol com isobuteno e estireno.	(KOZHEVNIKOV <i>et al.</i> , 1995)
H ₂ SO ₄ /H-MCM-41 ou BF ₃ /H-MCM-41	- Alquilação de isobuteno com buteno.	(DEGNAN <i>et al.</i> , 1993)

^aHPA: heteropoliácido

Quadro 2.4: Aplicações da MCM-41 como catalisador de oxi-redução.

Catalisador	Aplicações	Referências
Ti-MCM-41	- Oxidação de α -terpinol e ciclohexeno com TBHP;	(BLASCO <i>et al.</i> , 1995)
	- Hidroxilação de benzeno a fenol.	(TANEV <i>et al.</i> , 1994)
Mn-MCM-41	- Oxidação de propeno a CO ₂ .	(BURCH <i>et al.</i> , 1996)
Sn-MCM-41	- Hidroxilação de fenol e 1-naftol com H ₂ O ₂ e oxidação de tolueno e 2-metilnaftaleno.	(DAS <i>et al.</i> , 1995)
Cr-MCM-41	- Oxidação de fenol, 1-naftol e anilina com H ₂ O ₂ .	(ULAGAPPAN & RAO, 1996)

Quadro 2.5: Aplicações da MCM-41 como suporte a outros catalisadores por um processo de impregnação ou troca iônica.

Catalisador	Espécie Ativa Suportada	Aplicações	Referências
H-MCM-41	Ni	- Oligomerização de propeno;	(BHOORE <i>et al.</i> , 1993)
	Co	- Hidrotratamentos;	(JENTYS <i>et al.</i> , 1996)
	V ₂ O ₅ -TiO ₂	- Redução seletiva de NO _x	(BECK <i>et al.</i> , 1992c)
H-MCM-41/Al ₂ O ₃	Pd	- Hidrogenação de benzeno	(BOGHARD, 1993)
Al-MCM-41	Ni,Mo	- Hidrocraqueamento (MHC), hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodessulfurização (HDS) de gasóleo em vácuo.	(CORMA, 1995)
	Pt	- Hidrogenólise de etano;	(DEL ROSSI, 1993)
		- Isomerização de parafinas lineares;	(GIRGIS & TSAO, 1996)
	Cr ₂ O ₃	- Oligomerização de 1-deceno .	(PELRINE <i>et al.</i> , 1996)
Al-MCM-41/Al ₂ O ₃	Ni, W	- Hidrocraqueamento de ceras pesadas	(APELIAN <i>et al.</i> , 1993)

2.8 A basicidade das peneiras moleculares

Em sistemas homogêneos, um grande número de reações catalisadas por ácidos e bases é conhecido. Em sistemas heterogêneos, por outro lado, um pequeno número de catalisadores básicos é conhecido quando comparados com os processos envolvendo catalisadores ácidos. A catálise ácida atrai muita atenção devido à sua grande aplicação em processos de refino de petróleo e por serem reconhecidos como os principais catalisadores para processos de craqueamento, que apresenta o maior consumo de catalisador dentre os processos industriais.

As peneiras moleculares podem adquirir propriedades básicas por impregnação com fluoreto de potássio (CLACENS *et al.*, 2004) e óxidos metálicos (JAENICKE *et al.*, 2000).

Recentemente, foi mostrado que estudos feitos com hidrotalcitas fornecem bons resultados para condensação aldólica (CAMPANAT *et al.*, 2004; CLIMENT *et al.*, 2004). Além das hidrotalcitas, outros tipos de catalisadores estão sendo estudados para a condensação aldólica, por exemplo, óxidos metálicos suportados em óxido de zinco (SARAVANAMURUGAN *et al.* 2005) e funcionalização das peneiras moleculares mesoporosas do tipo SBA-15 (WANG *et al.*, 2005), MCM-41 (MACQUARIE & JACKSON, 1997), com grupamentos amina.

A funcionalização da MCM-41 com aminogrupos pode ser feita por síntese direta ou por tratamento pós-síntese.

MACQUARIE & JACKSON, (1997), relataram síntese direta da MCM-41 contendo o grupamento 3-aminopropila ancorado na parede de seu poro. Esta funcionalização ocorre na etapa de condensação dos íons silicatos, onde suas hidroxilas reagirão com a 3-aminopropil(trimetoxi)silano (APTS), formando o material, 3-aminopropila-MCM-41, possuindo atividade básica, onde a remoção do direcionador de estrutura é feita por extração com etanol em fase líquida.

Paralelamente a estes pesquisadores, CAUVEL *et al.*, (1997) funcionalizaram a MCM-41 calcinada, ancorando não somente a APTS, como desenvolveram técnicas para gerar diferentes sítios básicos com diferentes aminas, através de duas sequências reacionais: a primeira reação ocorre entre o 3-cloropropiltrimetoxisilano e a MCM-41 calcinada sendo formada a 3-cloropropila-MCM-41 e a segunda reação se processa

entre o composto formado anteriormente com a piperidina, formando finalmente a 3-piperidinopropil-MCM-41 (Figura 2.13). A atividade destes compostos foi testada para a síntese do monoglicerídeo, entre ácido láurico e glicidol.

A partir daí, uma grande variedade de grupamentos amina foram testados para reações como síntese de monoglicerídeo entre ácido graxo e glicidol, condensação de Knoevenagel, adição de Michael, etc.

CHOUDARY *et al.*, (1999), produziram um catalisador mesoporoso do tipo MCM-41 funcionalizado com o grupamento 3-etilenodiaminapropila. Este catalisador foi avaliado cataliticamente para as condensações de Knoevenagel e aldólica, obtendo bons rendimentos para as condensações de Knoevenagel e rendimentos razoáveis dos produtos de condensação aldólica (relação aldeído/catalisador = 5 mmol/g).

RODRIGEZ *et al.*, (2000), sintetizaram um catalisador básico, ancorando um hidróxido de amônio quaternário na superfície da MCM-41. Primeiramente, a Si-MCM-41 foi sintetizada hidrotérmicamente com um gel possuindo composição molar 1,0 SiO₂: 0,26 TMAOH: 0,15 CTABr: 24,3 H₂O. Após a calcinação, o sólido foi funcionalizado, ancorando o cloreto de trietoxisilil-propil-N,N,N-trimetil-amônio (SiNR₄Cl) na superfície da mesma e a troca dos ânions cloreto pelos ânions hidroxila, foi feita com uma solução metanólica de TMAOH (Figura 2.14).

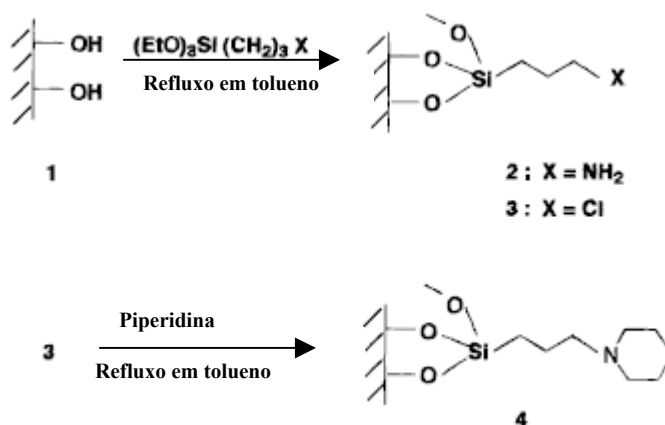


Figura 2.13: Funcionalização da MCM-41 (CAUVEL *et al.*, 1997)

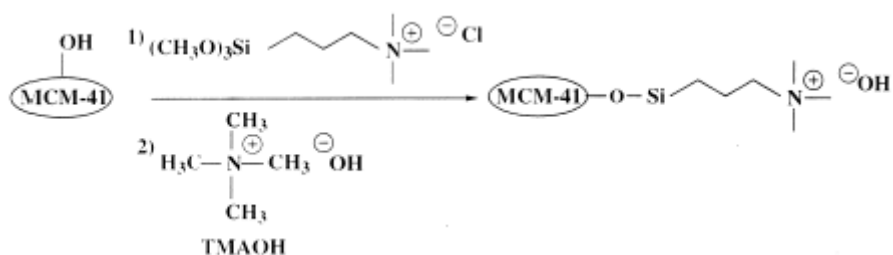


Figura 2.14: Funcionalização e troca aniônica da MCM-41 (RODRIGEZ *et al.*, 2000).

Por este método, duas amostras MCM-41OH contendo diferentes quantidades de hidróxido de amônio quaternário foram sintetizadas: MCM-41OH1, com 1,22 mmol/g e MCM-41OH2 com 0,88 mmol/g. Estes catalisadores foram avaliados cataliticamente

nas reações de condensação de Knoevenagel, adição de Michael e finalmente para a síntese de cromenos e coumarinas.

A condensação de Knoevenagel foi processada entre benzaldeído e cianoacetato de etila, utilizando o clorofórmio como solvente. Pôde ser observado, para um tempo de reação de 1 h, que a conversão para a reação sobre a MCM-41OH1 foi de 88% com 100% de seletividade. Quando a reação foi processada sobre a MCM-41 apresentando diferentes quantidades de hidróxido de amônio quaternário, foi possível observar que a taxa inicial foi diretamente proporcional ao número de ânions hidroxilas existentes, indicando que a reação deve ser de primeira ordem em relação à concentração do catalisador. Entretanto, a atividade por sítio ativo, expresso em mol./min.mmol de TMAOH, foi praticamente constante para os dois catalisadores, indicando boa distribuição dos sítios básicos na superfície da MCM-41.

SARAVANAMURUGAN *et al.*, (2004), reagiram a 2'-hidroxiacetofenona com benzaldeído, para a produção de flavona, utilizando como catalisadores a H-ZSM-5, Mg-ZSM-5 e a Ba-ZSM-5, com uma relação molar aldeído/cetona = 1 e cetona/cat. = 20 mmol/g. Eles mostraram que estes catalisadores são ativos para a produção de flavonas.

CLIMENT *et al.*, (2004), realizaram a condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeídos e acetofenonas, em presença de hidrotalcitas calcinadas e re-hidratadas como catalisadores básicos (10 %p/p com relação aos reagentes). O efeito do teor de água e a composição química dos óxidos mistos Al-Mg re-hidratados foram estudados por estes pesquisadores. Seus resultados mostraram que o óxido misto Al-Mg com razão molar Al/(Al+Mg) de 0,25, contendo 35% de água, foi o catalisador ótimo para esse tipo de condensação. Esse catalisador otimizado, foi testado em condensações para a produção de chalconas de interesse farmacêutico, onde excelentes resultados de conversões e seletividades foram obtidos.

YOSHITAKE *et al.*, (2005), estudaram a funcionalização de materiais mesoporosos tipo MCM-41 e SBA-15 com poliaminas do tipo EDA-, DETA-, TEPA-, e PEHA-. Para a funcionalização, primeiro foi reagido o 3-cloropropil(trimetoxi)silano (CPTMS) com a MCM-41 e SBA-15 e em seguida, as aminas foram reagidas com os materiais mesoporosos graftizados. Eles investigaram os tipos de configurações das aminas nestes materiais utilizando técnicas como DRX, isotermas de adsorção-desorção, análise elementar de C, H e N, IR e RMN ¹³C.

LEUCHINGER *et al.*, (2005), funcionalizaram a superfície da MCM-41 calcinada com uma mistura de 3-aminopropil(trimetoxi)silano e metil(trimetoxi)silano em diferentes proporções. Primeiramente, a MCM-41 calcinada foi suspensa em água sob refluxo por 1h, para hidrolisar os grupamentos siloxanos em silanóis. O material foi recuperado por filtração e seco, para em seguida ser funcionalizado com a mistura 3-aminopropil(trimetoxi)silano:metil(trimetoxi)silano = 1:0, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100 e 0:1. Com isso, eles conseguiram ancorar o 3-aminopropil em diferentes teores (2,7, 1,9, 1,5, 0,7, 0,4, 0,2, 0,1 gmol N/g, respectivamente) sobre a MCM-41. O controle deste teor é muito importante para a aplicação destes materiais como suportes para a imobilização de metais por complexação, fases estacionárias em cromatografia e catálise básica.

WANG *et al.*, (2005), estudaram a condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeídos e 2'-hidroxiacetofenonas, ambos substituídos, para a síntese de flavanonas, utilizando como catalisador o grupamento 3-aminopropila ancorado em uma matriz mesoporosa sintetizada sem a adição do agente direcionador de estrutura. A síntese do catalisador consistia em fazer uma hidrólise da fonte de sílica (TEOS) com HCl e posteriormente a adição de diferentes quantidades de 3-

aminopropil(trimetoxi)silano para a graftização da amina sobre a matriz (5,10, 15% da massa de TEOS). Nesta etapa, as aminas estão protonadas, pois estão em meio ácido, logo, elas são neutralizadas com uma solução alcoólica de TMAOH 0,2M. Primeiramente, uma reação entre 15 mmol de benzaldeído e 10 mmol de 2'-hidroxiacetofenona a 140°C com 0,15 g dos catalisadores, previamente secos. O melhor resultado obtido foi para o catalisador com 10% de 3-aminopropil e não com 15%, como seria esperado. Em seguida, reações entre benzaldeídos e 2'-hidroxiacetofenonas substituídas foram processadas utilizando o mesmo procedimento anterior e os resultados de conversão e seletividade estão listados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Reações entre benzaldeído e 2'-hidroxiacetofenona com vários grupos substituintes em ausência de solvente sobre o catalisador onde o TEOS foi pré-hidrolisado com 10% de amina (Cat-10-P), a 140°C/10 h.

Reação	R (aldeído)	R' (cetona)	Conversão (cetona)	Seletividade (Flavanona)
a	H	H	88	69
b	CH ₃ O	H	94	55
c	Cl	H	86	70
d	NO ₂	H	58	85
e	H	CH ₃ O	83	86
f	H	Cl	90	76
g	CH ₃ O	CH ₃ O	80	82
h	CH ₃ O	Cl	90	68
i	Cl	CH ₃ O	55	87
j	NO ₂	CH ₃ O	60	79

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Todos os reagentes necessários para a realização deste trabalho foram utilizados sem nenhum tratamento:

- Sílica amorfa (Aerosil 200, Degussa);
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Fluka);
- Hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25%, Aldrich);
- 3-aminopropil(trimetoxi)silano (APTMS, Fluka);
- 3-etilenodiaminopropil(trimetoxi)silano (DAPTMS, Fluka);
- Acetofenona (Vetec);
- 4-metoxi-acetofenona (Aldrich);
- 4-hidroxi-acetofenona (Aldrich);
- 4-hidroxi-3-metoxi-acetofenona (Aldrich);
- Benzaldeído (Vetec).

3.2 Síntese das Amostras de Si-MCM-41

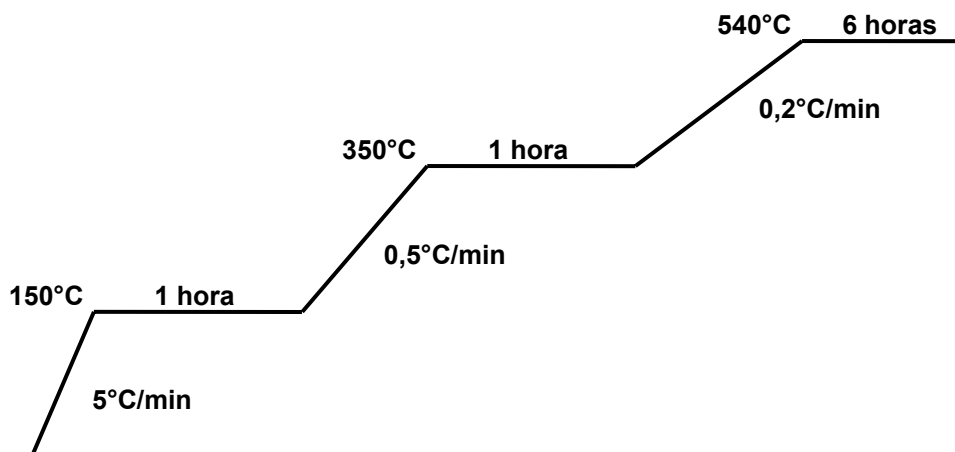
As sínteses das amostras puramente silíceas foram baseadas no trabalho de Corma (1997), sendo variados a temperatura e o tempo de cristalização para resultar em amostras com diferentes tamanhos de poros.

3.2.1 Síntese das amostras de Si-MCM-41

Em uma síntese típica, 0,59 g de sílica amorfa dissolvida em 5,29 g de solução 25% de TMAOH foram adicionadas em uma solução contendo 2,26 g de CTABr dissolvidos em 89,34 g de água deionizada. A esta mistura foram adicionados 2,53 g de sílica amorfa. O gel formado, apresentando a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂: 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100 H₂O, foi colocado em autoclaves de Teflon e aço e aquecido a 150°C por cinco dias ou a 100°C por 24 horas. Após este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavagem e secagem a 80°C por uma noite.

3.2.2 Calcinação das amostras

A eliminação dos cátions orgânicos, para a liberação dos poros das amostras de MCM-41, foi realizada através de calcinação em condições estáticas a 540°C por 6 horas, sendo o aquecimento feito a 5°C/min; 0,5°C/min e 0,2°C/min, com patamares de 60 minutos cada a 150 e 300°C, conforme mostrado no esquema a seguir (Figura 3.1).



3.2.3 Síntese das amostras com propriedades básicas

Para a síntese das amostras de MCM-41 apresentando propriedades básicas foram utilizados como precursores o APTS e DAPTS. Para ancorar estas substâncias, 4 g da MCM-41 preparada anteriormente foram suspensas em 60 cm³ de xileno. A esta suspensão foram adicionados 4 g de APTS ou DAPTS sob agitação e refluxo por 2 horas. O metanol formado foi destilado por 30 minutos a 105°C. Após este tempo, foram adicionados mais 20 cm³ de xileno e o sistema foi mantido a sob agitação a 100°C por mais 30 min. O produto foi recuperado por filtração e lavagem com xileno e água deionizada e então seco à temperatura de 60°C. A Figura 3.2 mostra os esquemas para a funcionalização das amostras de MCM-41 com as diferentes fontes de amina.

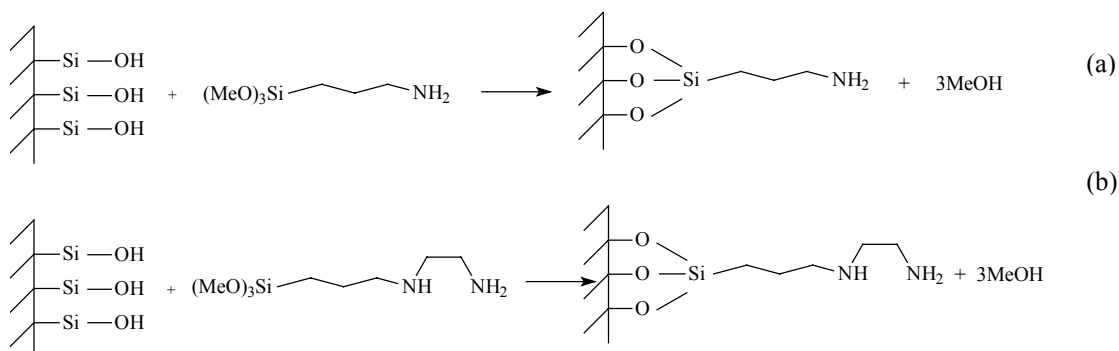


Figura 3.2. Funcionalização da MCM-41 calcinada com 3-amino(trimetoxi)propilsilano (a) e com 3-etilenoamino(trimetoxi)silano (b).

3.2.4 Nomenclatura das amostras

As amostras sintetizadas foram denominadas X-M(T,t), onde:

- X = AP ou DAP, sendo AP para as amostras que foram sintetizadas utilizando o APTS como fonte de amina e DAP para as amostras que utilizaram o DAPTS como fonte de amina;
- T = Temperatura de síntese (°C);
- t = Tempo de síntese (dias).

3.3 Caracterização das Amostras

3.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X foi empregada sistematicamente para a identificação das fases formadas nas amostras sintetizadas.

Para uma estrutura hexagonal ($\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$) o valor do espaçamento $d(h,k,l)$ é expresso da seguinte forma (Equação 3.1):

$$\frac{1}{d^2_{(h,k,l)}} = \frac{4 \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2)}{3 \cdot a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

onde a é o parâmetro de cela unitária; h , k e l são os índices de Miller de uma dada reflexão e d é a distância correspondente. Portanto, conhecendo-se o espaçamento e as reflexões a partir dos difratogramas, pode-se determinar o parâmetro de cela unitária a_0 . No caso particular da reflexão (100) a equação anterior é reduzida a seguinte forma (Equação 3.2):

$$a_0 = \frac{2 \cdot d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (3.2)$$

As medidas foram obtidas utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15 A. A varredura era normalmente feita de $1,2$ a 10° (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2s.

3.3.2 Análise térmica (ATG)

O teor de nitrogênio presente nas amostras foi calculado por análise termogravimétrica, utilizando um analisador termogravimétrico Perkin-Elmer modelo Pyris 1 TGA, no qual a temperatura foi variada de 30 a 700°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de ar.

3.3.3 Titulação potenciométrica

A eficiência da graftização, também foi avaliada por titulação potenciométrica. Em um procedimento típico, 0,5 g da amostra foi suspenso em 20 cm^3 de água. Esta suspensão foi titulada com uma solução de HCl 0,0314 M.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura possibilita a análise morfológica de materiais. O microscópio opera com feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. As amostras dos compósitos foram metalizadas com ouro e as análises foram feitas no equipamento Jeol modelo JSM-5300, com voltagem de aceleração de elétrons de 10 kV e magnitudes de 500 e 20000.

3.3.5 Espectrometria na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho das amostras e da chalcona, foram realizados em um espectrômetro modelo Perkin-Elmer F1600 com resolução de 2cm^{-1} pelo método KBr.

3.3.6 Avaliação catalítica

3.3.6.1 Síntese das chalconas via catálise homogênea

De modo a obter padrões para serem comparados com os produtos formados via catálise homogênea, a chalcona (1) e seus derivados (2), (3) e (4), apresentados na Figura 3.3 foram sintetizados por reação de condensação aldólica em meio básico, através da seguinte metodologia geral (KOHLE & CHADWELL, 1932). Em um balão de 50 cm^3 , imerso em banho de gelo, colocou-se 10 cm^3 de EtOH/H₂O (6:4), uma solução de KOH de razão molar 1:10 em relação à concentração molar da cetona (0,24 M) e o aldeído (0,26 M) sob agitação magnética, seguindo-se a adição de metade da massa de cetona. Após ser verificado o início da reação, adicionou-se o restante da cetona. A reação foi mantida sob agitação constante até a obtenção de um precipitado, o qual foi filtrado, pulverizado e lavado com H₂O destilada até pH neutro, sendo posteriormente recristalizado sucessivamente em solução de EtOH/H₂O. O produto obtido foi seco, acondicionado em frasco escuro e mantido em refrigerador, devido à sua sensibilidade à temperatura e à luz.

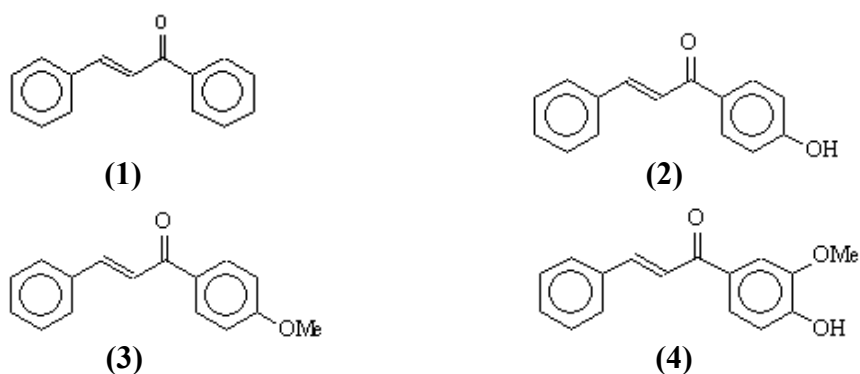


Figura 3.3. Estrutura da chalcona (1), 4-hidroxi-chalcona (2), 4-metoxi-chalcona (3) e 4-hidroxi-3-metoxi-chalcona.

3.3.6.2 Síntese das chalconas via catálise heterogênea

As amostras de Si-MCM-41 funcionalizadas foram avaliadas cataliticamente em reações de condensação aldólica. Estas foram realizadas em batelada, num balão de 3 bocas de 100 cm³, sob atmosfera de N₂, sendo o aquecimento feito por um banho de óleo.

Inicialmente, foi realizado teste em branco utilizando uma mistura de 0,05 g/mol de benzaldeído e 0,1 g/mol de acetofenona, com 1 g de Si-MCM-41 a 165°C sob refluxo (Figura 3.4), para verificar se a amostra de MCM-41, antes da funcionalização possui alguma atividade significativa para essa reação.

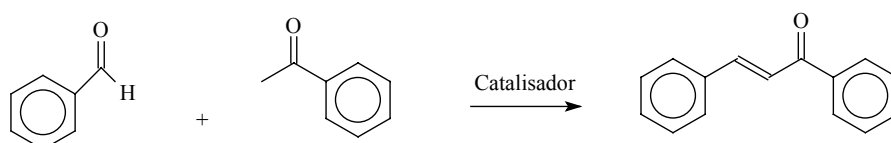


Figura 3.4. Reação entre benzaldeído e acetofenona, para a formação da chalcona.

A grande maioria das reações aldólicas relatadas na literatura ocorre com excesso de aldeído, uma vez que existe a possibilidade de formação do dímero da cetona, pois as cetonas possuem hidrogênios alfa à carbonila. Dessa forma, a influência do excesso de acetofenona ou benzaldeído na produção da chalcona foi investigada misturando 0,05 g/mol de benzaldeído com 0,1 g/mol de acetofenona com 1 g do catalisador AP-M(150/5). Um outro sistema foi preparado, misturando 0,05 g/mol de acetofenona com 0,075 g/mol de benzaldeído com 1 g do catalisador AP-M(150/5). A partir destes resultados, foi escolhido qual reagente deve estar em excesso. Nos dois sistemas, a relação entre reagente limitante/catalisador foi mantida em 0,05 g/mol/g_{cat.}

Nas reações envolvendo outras cetonas (Figura 3.5), foram utilizados 0,038 g/mol de benzaldeído, 0,025 g/mol da cetona e 1 g do catalisador que apresentou o melhor desempenho, sendo o sistema mantido a 165°C.

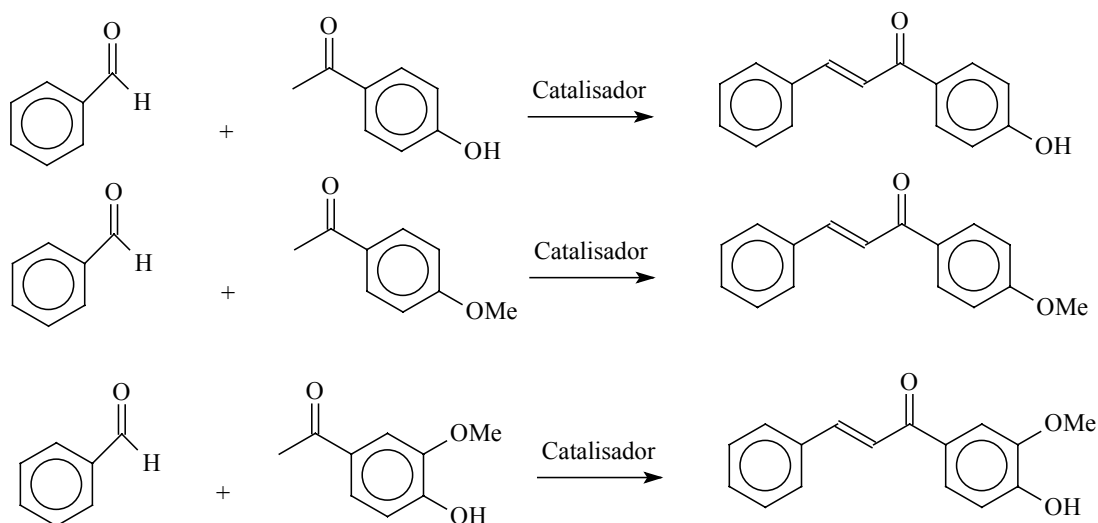


Figura 3.5. Reação entre benzaldeído e cetonas substituídas, para a formação das chalconas substituídas.

Os produtos foram analisados e quantificados por um cromatógrafo a gás (Chrompack 9001) equipado com uma coluna capilar HP-5 de 60 m de comprimento e com um detector de ionização de chama (FID). Para a identificação dos picos, foi feita uma análise em um cromatógrafo a gás equipado com uma coluna CP SIL CB de 30 m e acoplado a um espectrômetro de massas HP 5995 (70eV) e por espectrometria na região do infravermelho (Anexos).

O programa de temperatura utilizado para a análise dos produtos é mostrado na Figura 3.6. A temperatura do injetor e detector iguais a 270 e 290°C. Os produtos da reação foram quantificados a partir dos dados obtidos por cromatografia.

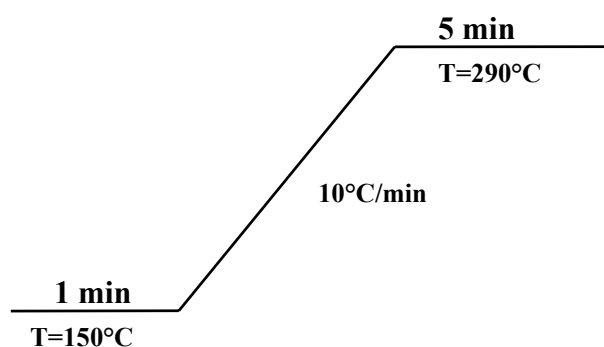


Figura 3.6. Programação de temperatura para análise dos produtos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise da Difração de Raios X

A Figura 4.1 apresenta os resultados de difração de raios X das amostras de MCM-41, fresca e calcinada, e após sua funcionalização com as duas fontes de amina. Por esta figura, pode observar um bom ordenamento de todas as amostras preparadas em diferentes condições e diferentes fontes de amina.

Comparando os difratogramas de raios X da Figura 4.1 (b) e (f), pode-se observar que os picos característicos de (b) se deslocam para ângulos maiores quando comparados com (f). A literatura diz que para o mesmo gel de síntese, quanto maior o tempo e temperatura de envelhecimento, maior será o diâmetro de poros deste material (BASTOS, 2004). Logo, a amostra sintetizada a 100°C por 1 dia deve possuir diâmetro de poros menor que a preparada a 150°C por 5 dias.

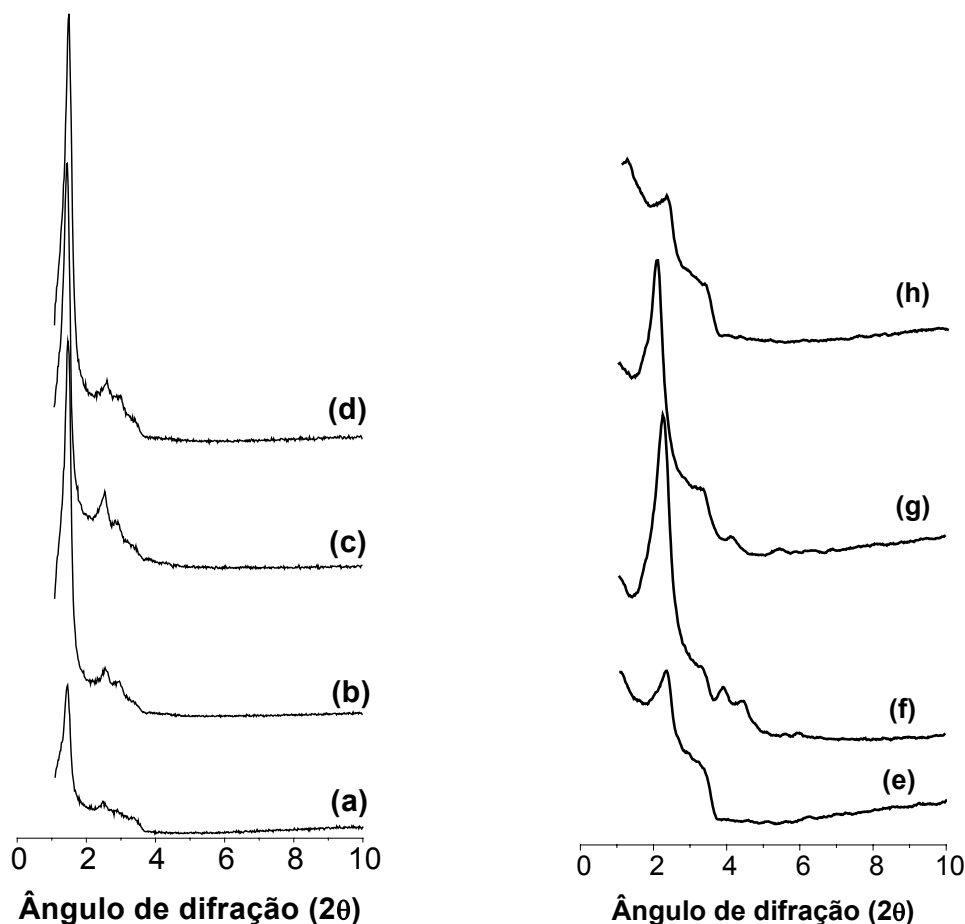


Figura 4.1: Difratogramas de raios X das amostras M(150/5) fresca (a), M(150/5) calcinada (b), AP-M(150/5) (c), DAP-M(150/5) (d), M(100/1) fresca (e), M(100/1) calcinada, AP-M(100/1) (f) e DAP-M(100/1).

Por estes difratogramas pode-se calcular a distância interplanar $d_{(100)}$ destas amostras como sendo de 59,6 Å para a M(150/5) e de 40,9 Å para M(100/1). Observa-se também que a amostra sintetizada a temperatura mais alta apresentava um grau de ordenamento maior.

A incorporação do grupamento aminopropila ou 3-etilenodiaminopropila aparentemente não provoca diminuição do grau de ordenamento da amostra M(150/5). No entanto, a amostra M(100/1) sofre, aparentemente, um colapso de estrutura considerável, particularmente no caso da DAP-M(100/1).

4.2 Titulação Potenciométrica

Uma das técnicas utilizadas neste trabalho para a determinação do teor de nitrogênio nas amostras foi a titulação potenciométrica dos sólidos com HCl 0,0314 M. Nesta, 0,5 g da amostra eram suspensas em 20 cm³ de água destilada e em seguida, foi titulada com a solução de HCl. A Figura 4.2 apresenta os resultados obtidos nesta titulação. Pela Figura 4.2 (a), nada se pode inferir sobre o ponto de viragem para cada material, mas quando os dados são analisados em termos de $[H^+]$ versus volume de HCl adicionado, surgem claramente duas regiões distintas, ou seja, pela interseção destas duas regiões o ponto de equivalência pode ser determinado. Para o catalisador AP-M(150/5), o volume obtido para o ponto de equivalência calculado foi de 10,38cm³, para AP-M(100/1), DAP-M(150/5) e DAP-(100/1) os volumes calculados foram 22,51, 19,55 e 31,07 cm³, respectivamente. A partir destes dados pode-se estimar o teor de amina presente na amostra (Tabela 4.1).

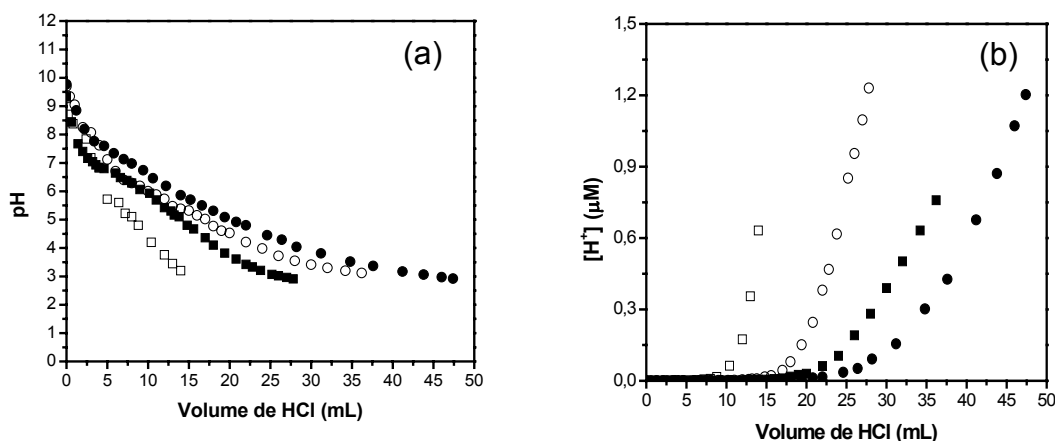


Figura 4.2 - Curvas de titulação de 0,5 g de (□)AP-M(150/5), (■) AP-M(100/1), (○) DAP-M(150/5), (●) DAP-M(100/1). (a) pH e (b) concentração molar de íons hidrogênio versus volume de ácido clorídrico adicionado.

4.3 Análise Térmica (ATG)

A partir da análise da perda de massa do catalisador como função da temperatura, é possível determinar o teor de compostos orgânicos na amostra. Supondo que existam somente grupos aminopropila ou 3-etilenodiaminopropila, pode-se determinar o teor de nitrogênio.

A Figura 4.3 apresenta as curvas de ATG das amostras sintetizadas em diferentes condições e fontes de amina. Por esta figura, pode ser observado que ocorre uma perda de massa próximo a 100°C referente à dessorção de água da superfície destes materiais. Outra perda de massa é observada entre 150 e 500°C, referente à degradação dos grupamentos 3-aminopropila e 3-etilenodiaminopropila existentes nas amostras. A perda de massa após 500°C está relacionada com a condensação dos grupamentos silanóis e moléculas de água que ficaram retidas na rede cristalina destes materiais.

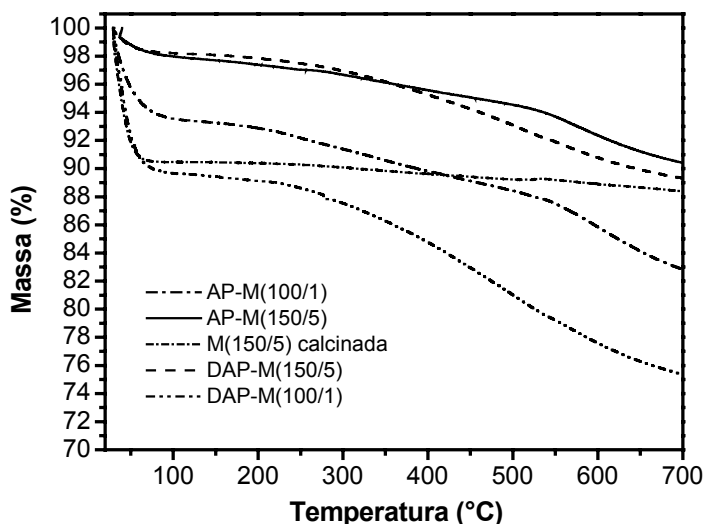


Figura 4.3: Análise termogravimétrica dos catalisadores.

Logo, pelas perdas de massas das diferentes amostras para temperaturas na faixa de 150-500°C, os teores de nitrogênio também puderam ser calculados e estão listados na Tabela 4.1. Por essa tabela, uma análise comparativa entre os métodos utilizados pode ser feita. Foi observado que a titulação forneceu valores mais altos para os teores de nitrogênio das amostras, porém de mesma magnitude.

A literatura relata que o número de grupamentos silanóis presentes na superfície da MCM-41 pode variar de 1,5 a 2,5 por nm² (BRUNEL, *et al.*, 2002). Então, supondo uma MCM-41 possuindo uma área superficial de 700 ou 800 m²/g, o teor de nitrogênio teórico nestes materiais também foram calculados e foi observado que o grau de graftização dos materiais sintetizados neste trabalho está dentro da faixa teórica.

Outra conclusão que pode ser feita com respeito a esses resultados é que as amostras cuja MCM-41 foi sintetizada a 100°C por um dia apresentou um grau de graftização maior que a sintetizada a 150°C por 5 dias, indicando que a M(100/1) apresentava uma quantidade maior de grupamentos silanóis disponíveis em sua superfície. É conhecido na literatura que a síntese de peneiras moleculares mesoporosas a temperaturas mais altas favorece a condensação dos grupos silanóis (BRUNEL, *et al.*, 2002).

Tabela 4.1: Teores de N nas amostras funcionalizadas com APTS e DAPTS.

Amostra	Teor de N por titulação (mmol/g)	Teor de N por TGA (mmol/g)	Teor de N teórico para 700 m ² /g (mmol/g)	Teor de N teórico para 800 m ² /g (mmol/g)
M(150/5) calcinada	-	0	-	-
AP-M(150/5)	0,65	0,60	0,58 – 0,96	0,66 – 1,10
DAP-M(150/5)	1,23	1,03	1,16 – 1,92	1,32 – 2,20
AP-M(100/1)	1,41	0,86	0,58 – 0,96	0,66 – 1,10
DAP-M(100/1)	1,97	1,3	1,16 – 1,92	1,32 – 2,20

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras M(150/5) e M(100/1) em diferentes ampliações. Por exemplo, a Figura 4.4(a) representa a ampliação da região onde as partículas da M(150/5) estão mais dispersas (Figura 4.4(b)). Por estas figuras, pode-se observar que estas amostras apresentam tamanho de partículas de aproximadamente 2 μm para M(150/5) e bem menor que 1 μm para M(100/1).

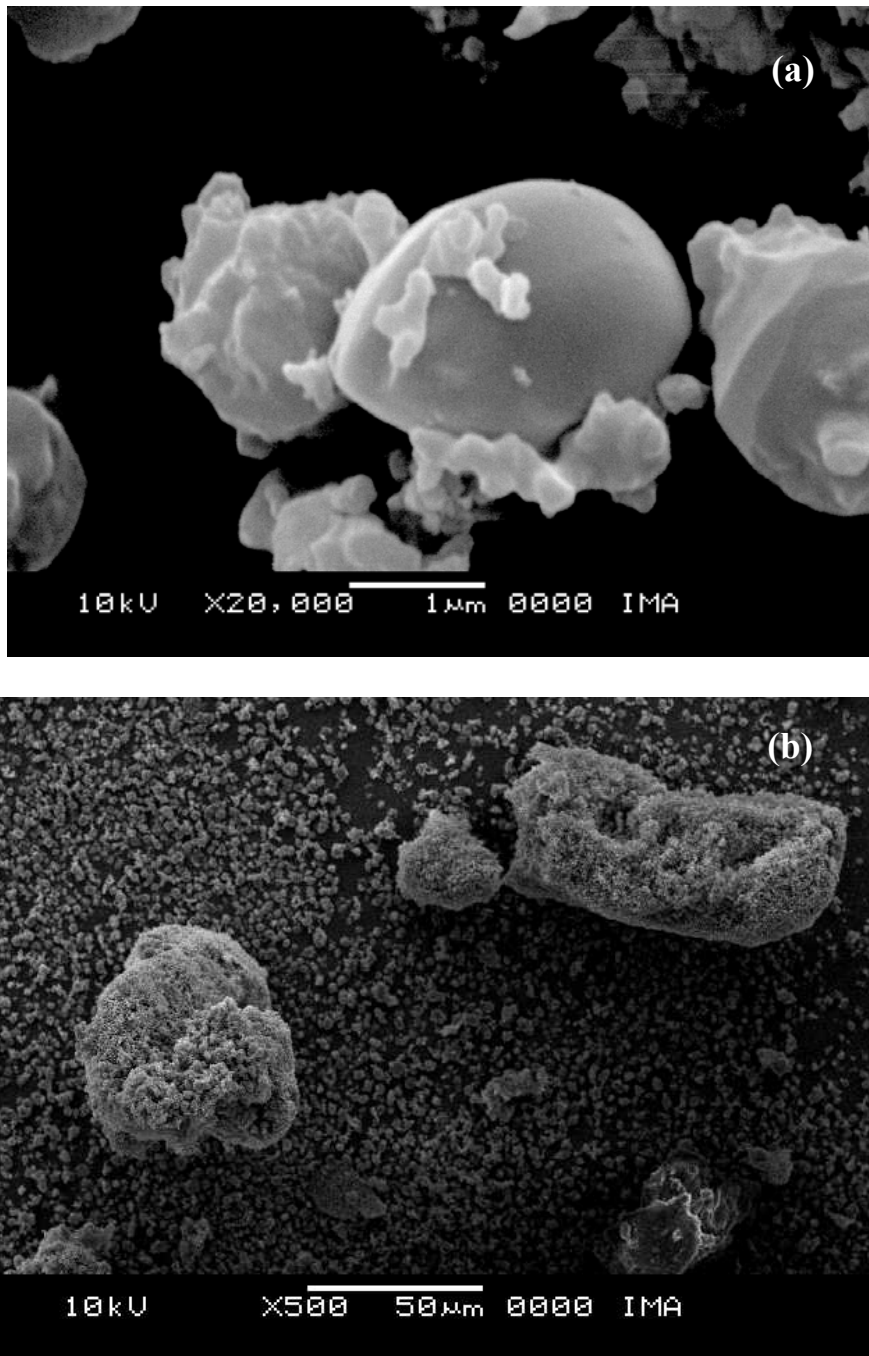


Figura 4.4. Microscopia eletrônica de varredura da amostra: M(150/5) calcinada, em diferentes ampliações: (a) 20000x e (b) 500x.

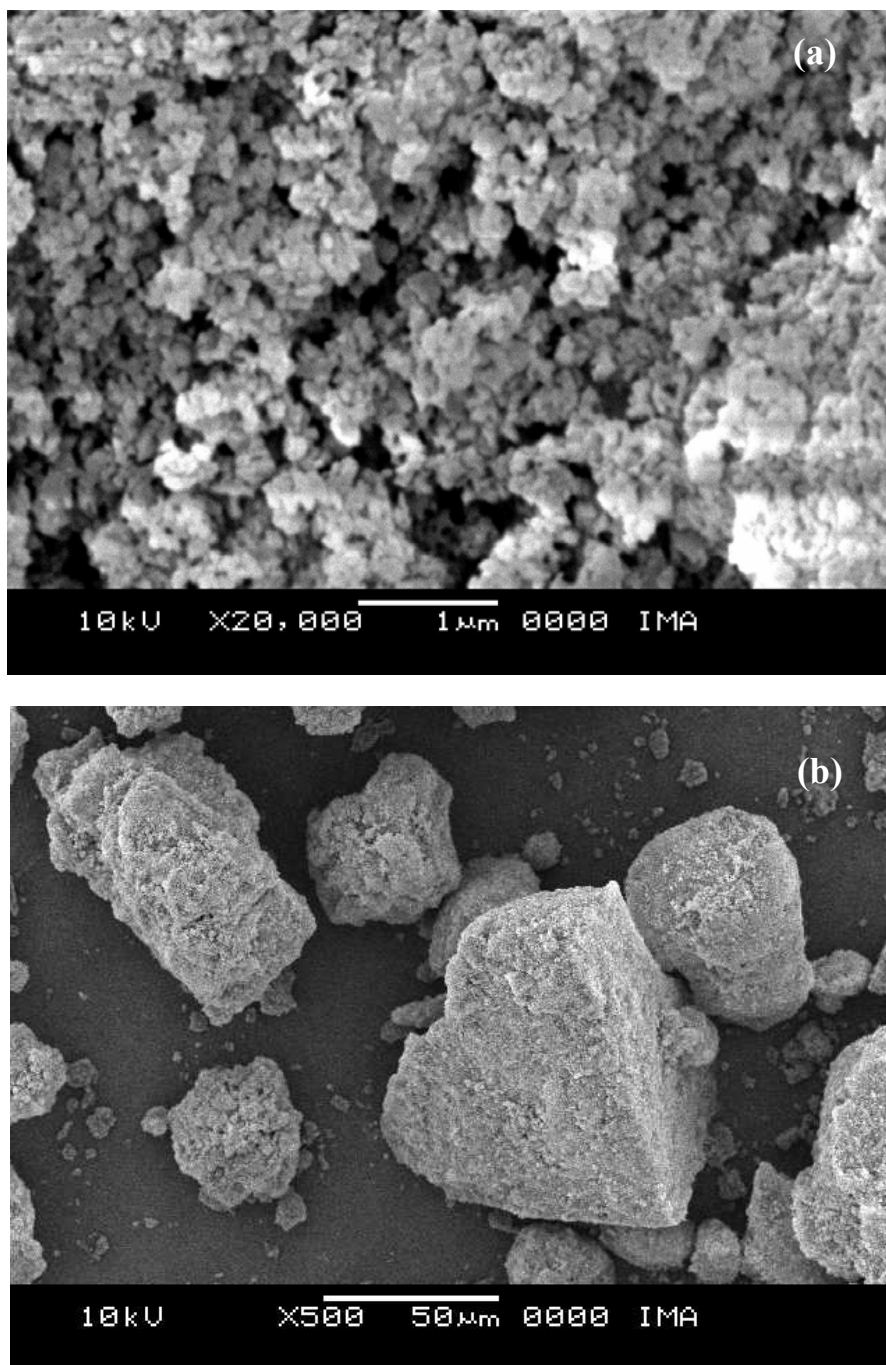


Figura 4.5. Microscopia eletrônica de varredura da amostra: M(100/1) calcinada, em diferentes ampliações: (a) 20000x e (b) 500x.

4.5 Espectrometria na Região do Infravermelho

A Figura 4.6 ilustra os espectros das amostras de MCM-41 apresentando diferentes grupamentos amina ancorados em sua superfície. Os espectros de todas as amostras apresentaram as bandas características de estiramento Si-O-Si em torno de 1000-1200 e 465 cm^{-1} , proveniente da sílica condensada, pois a sílica é responsável pela formação da superfície destes materiais. Outra banda característica foi observada em

torno de 1640 cm^{-1} correspondendo à água adsorvida na superfície destes materiais (WANG *et al.*, 2005(a)).

Para as amostras onde estão presentes os grupamentos aminopropila ou 3-etilenodiaminopropila (Figura 4.6(b), (c), (d) e (f)), foi observado uma banda característica de estiramento N-H na região de baixa frequência, em torno de 700 cm^{-1} . Outra banda que pode confirmar a incorporação dos grupamentos amina aparece próxima de 1470 cm^{-1} podendo estar relacionada com o estiramento C-H do grupamento CH_2 presente nas amostras organofuncionalizadas (WANG *et al.*, 2005).

O espectro da amostra M(150/5) calcinada mostrou uma banda em torno de 967 cm^{-1} , que pode estar relacionada com o grupamento Si-OH não condensado. Analisando os espectros das amostras onde ocorreu a graftização, essa banda não aparece, confirmando novamente a presença de grupamentos amina ancorados em sua superfície.

A banda de estiramento C-N normalmente é observada entre 1000 e 1200 cm^{-1} . Entretanto, essa banda não pode ser observada devido a possível sobreposição da banda de Si-O-Si (WANG *et al.*, 2005).

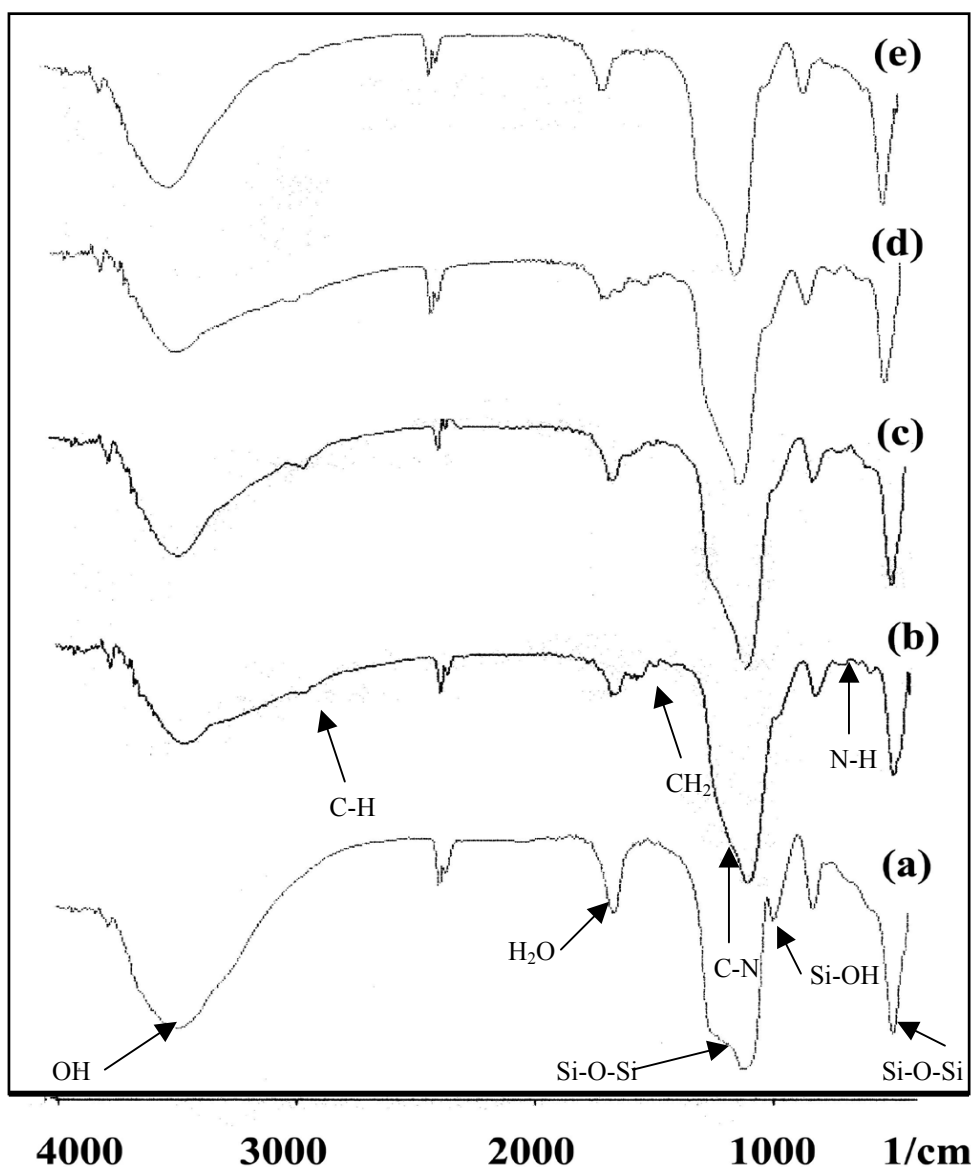


Figura 4.6. Espectrometria na região do infravermelho para as amostras: M(150/5) calcinada (a), AP-M(100/1) (b), AP-M(150/5) (c), DAP-M(100/1) (d) e DAP-M(150/5).

4.6 Resultados da Avaliação Catalítica

A seguir, foram estudadas as influências da razão molar acetofenona/benzaldeído, da temperatura de reação, condições de envelhecimento, da fonte de amina e dos grupos substituintes na acetofenona, para a condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenonas.

4.6.1 Síntese das chalconas via catálise heterogênea

As amostras de Si-MCM-41 funcionalizadas foram avaliadas cataliticamente em reações de condensação aldólica.

Inicialmente, foi realizado um teste em branco, na presença de M(150/5) calcinada, onde se observou uma conversão do benzaldeído menor que 4%. As outras reações, onde se podem obter informações sobre a influência da relação molar acetofenona/benzaldeído, a influência da temperatura de reação, a influência do diâmetro de poros dos catalisadores, a influência da fonte de amina e a influência dos grupos substituintes na acetofenona foram investigados e estão apresentados nos itens a seguir.

4.6.2 Influência da relação molar acetofenona/benzaldeído

A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos na avaliação catalítica utilizando-se a reação entre benzaldeído e acetofenona. Nesta, podemos comparar um experimento realizado em presença de excesso de acetofenona com outro onde foi utilizado um excesso de benzaldeído. Por esta figura, observa-se conversões mais altas do reagente limitante quando se utiliza excesso de acetofenona. Este dado está de acordo com um mecanismo proposto na literatura (WANG *et al.*, 2005). Neste mecanismo, uma molécula de benzaldeído adsorvido no sítio ativo do catalisador reage com uma molécula de acetofenona desprotonada livre no meio reacional (Figura 4.8).

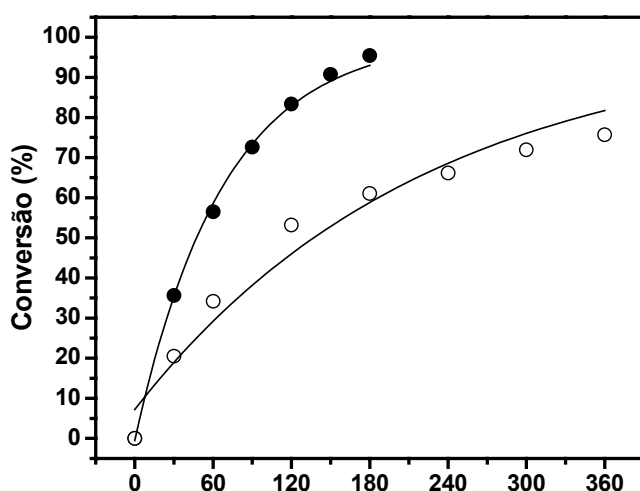


Figura 4.7. Influência da relação molar acetofenona/benzaldeído, 0,1/0,05 (●) e 0,05/0,075 (○), na conversão do reagente limitante a 165°C com limitante/AP-M(150/5), igual a 0,05 gmol/g.

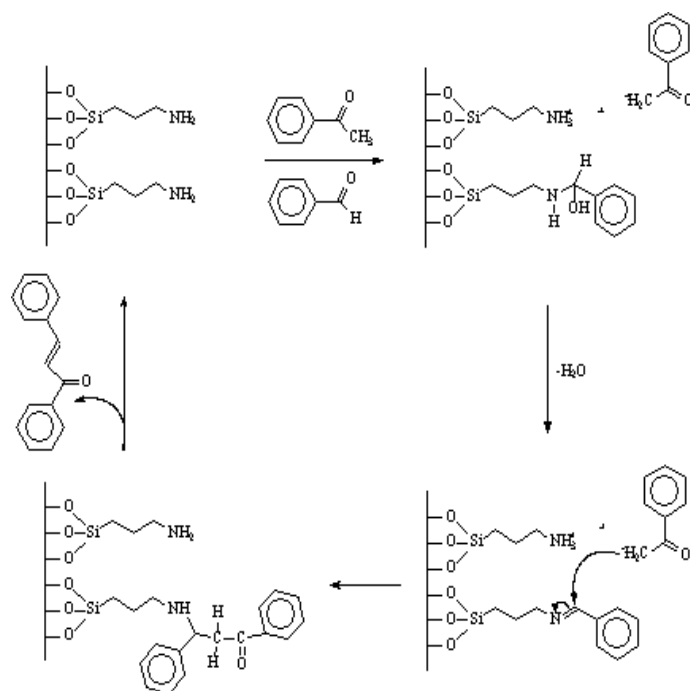


Figura 4.8. Mecanismo proposto na literatura para a formação da chalcona (WANG *et al.*, 2005).

4.6.3 Influência da temperatura de reação

A Figura 4.9 apresenta os resultados de conversão em função do tempo e da temperatura, para os diversos tipos de catalisadores estudados. Nesta figura, observa-se que todos os catalisadores foram ativos para a produção da chalcona. Para os catalisadores apresentando grupamentos aminopropila ancorados em sua superfície, observa-se um aumento da conversão com o aumento da temperatura, conforme esperado. No entanto, para os catalisadores apresentando grupamentos 3-etilenodiaminopropila ancorados, observa-se um máximo de atividade a 140°C (Tabela 4.2). Esta redução de velocidade para temperaturas mais altas pode ser explicada pelo fato dos catalisadores grafitizados com a diamina apresentarem dois sítios ativos muito próximos e estarem promovendo reações secundárias, formando compostos que permanecem adsorvidos nos sítios ativos, desativando-o. A formação de compostos secundários foi evidenciada pela coloração escura no meio reacional.

4.6.4 Influência do diâmetro de poros

A influência do diâmetro de poros do catalisador sobre a conversão do benzaldeído está ilustrada na Figura 4.10. Nesta figura, observa-se que as amostras apresentando um diâmetro de poros maior são mais ativas. Na Tabela 4.1, pode-se observar que a amostra sintetizada a 100°C apresentava um teor mais elevado de grupos amina ancorados e, portanto, uma densidade de sítios ativos mais alta que a amostra sintetizada a 150°C. Caso o único fator que influenciasse a atividade do catalisador fosse o número de sítios básicos, a amostra sintetizada a 100°C seria a mais ativa.

Pelos resultados do teste catalítico (Figura 4.10), pode-se observar que para temperaturas mais altas não houve diferença entre a conversão da reação com os

catalisadores apresentando diferentes diâmetros de poros. Isso indica que dois efeitos devem estar contribuindo para que isso ocorra: o teor de base no catalisador e a limitação dos poros.

Se fosse possível obter um catalisador com o mesmo teor de amina da amostra AP-(100/1), mas com os poros com o diâmetro da amostra M(150/5) talvez a conversão seria maior para tempos menores.

4.6.5 Influência da fonte de amina

Na Figura 4.11 observa-se que os catalisadores formados pelo ancoramento de grupamentos 3-etilenodiaminopropila apresentaram atividades menores que aqueles onde os grupamentos aminopropila era ancorado. A diferença de atividade entre essas duas séries de catalisadores aumenta com o aumento de temperatura. Essa menor atividade das amostras DAP-M(100/1) e DAP-M(150/5) deve ser atribuída à presença de dois sítios básicos próximos, podendo contribuir para as reações de policondensações (Tabela 4.2).

Para se avaliar a formação de dímero da acetofenona e/ou produtos de policondensações, foram feitos experimentos utilizando somente a acetofenona como reagente a temperatura de 165°C. Foi observado que somente com a utilização dos catalisadores onde foi ancorado grupamento 3-etilenodiaminopropila foi observada uma coloração escura no meio reacional indicando a formação de produtos de policondensações.

Tabela 4.2 - Condensação de Claisen-Schmidt entre 0,05 gmol de benzaldeído e 0,1 gmol acetofenona em presença de diferentes catalisadores e condições reacionais, sob atmosfera de N_2 .

Amostra	Teor de N^d (mmol/g _{cat.})	$r_0 \cdot 10^3$ (mol/min.g)			(Atividade/sítio) $\cdot 10^3$ (mol/min/mmol)		
AP-M(150/5)	0,60	8,67 ^a	25,56 ^b	58,06 ^c	10,08 ^a	29,72 ^b	67,51 ^c
AP-M(100/1)	0,86	3,66 ^a	19,34 ^b	31,16 ^c	4,25 ^a	22,48 ^b	36,23 ^c
DAP-M(150/5)	1,03	9,29 ^a	15,05 ^b	13,92 ^c	7,15 ^a	25,09 ^b	23,19 ^c
DAP-M(100/1)	1,30	5,42 ^a	17,42 ^b	16,26 ^c	5,27 ^a	13,40 ^b	12,51 ^c

^aTemperatura de reação igual a 105°C

^bTemperatura de reação igual a 140°C

^cTemperatura de reação igual a 165°C

^dDeterminado por ATG

4.6.6 Influência dos substituintes da acetofenona

A influência da natureza dos reagentes está apresentada na Figura 4.12. Por esta, observa-se que um número maior de grupamentos substituintes doadores de elétrons ao anel aromático da acetofenona resulta em menores conversões. Este comportamento era esperado pois as acetofenonas contendo grupamentos doadores de elétrons são menos ativas (MARCH, 1992).

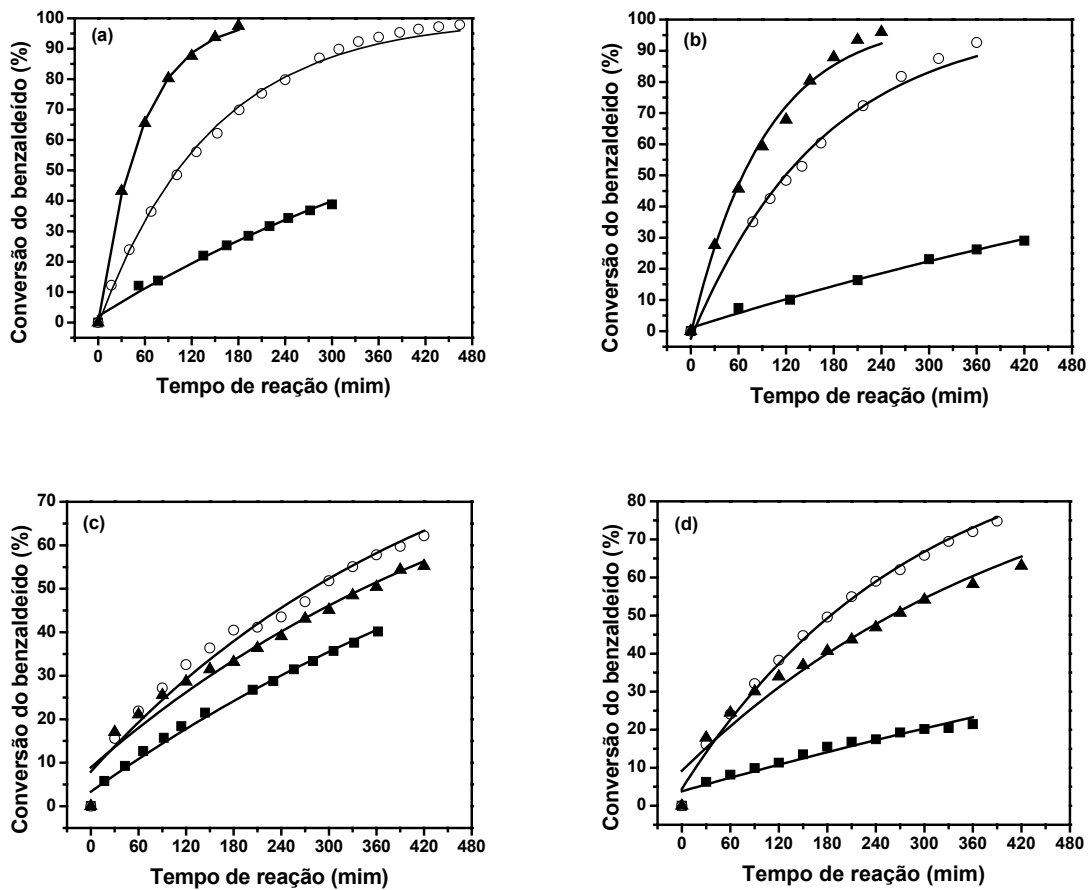


Figura 4.9. Influência da temperatura na conversão do benzaldeído na reação entre 0,025 gmol de benzaldeído e 0,05 gmol de acetofenona utilizando 1 g de catalisador, (a) AP-M(150/5), (b) AP-M(100/1), (c) DAP-M(150/5) e (d) DAP-M(100/1), nas seguintes temperaturas: (■) 105°C, (○) 140°C e (▲) 165°C.

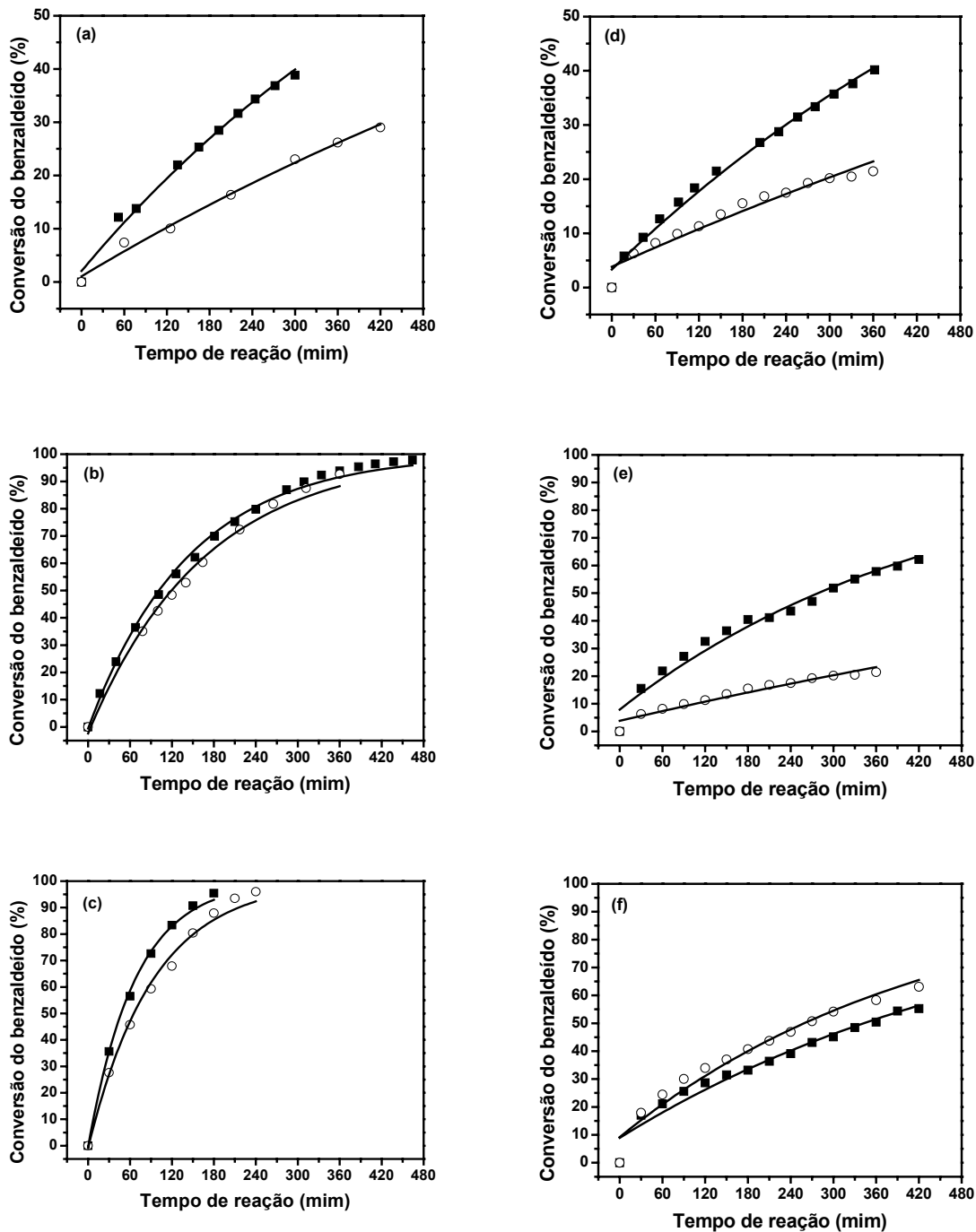


Figura 4.10. Influência do diâmetro de poros dos catalisadores na conversão do benzaldeído na reação entre 0,025 gmol de benzaldeído e 0,05 gmol de acetofenona utilizando 1 g de catalisador, onde : (a), (b) e (c) estão apresentadas as reações a 105, 140, e 165°C respectivamente, utilizando como catalisadores, (■) AP-M(150/5) e (○) AP-M(100/1), enquanto que (d), (e) e (f) seguem a mesma ordem para as temperaturas, porém com catalisadores (■) DAP-M(150/5) e (○) DAP-M(100/1).

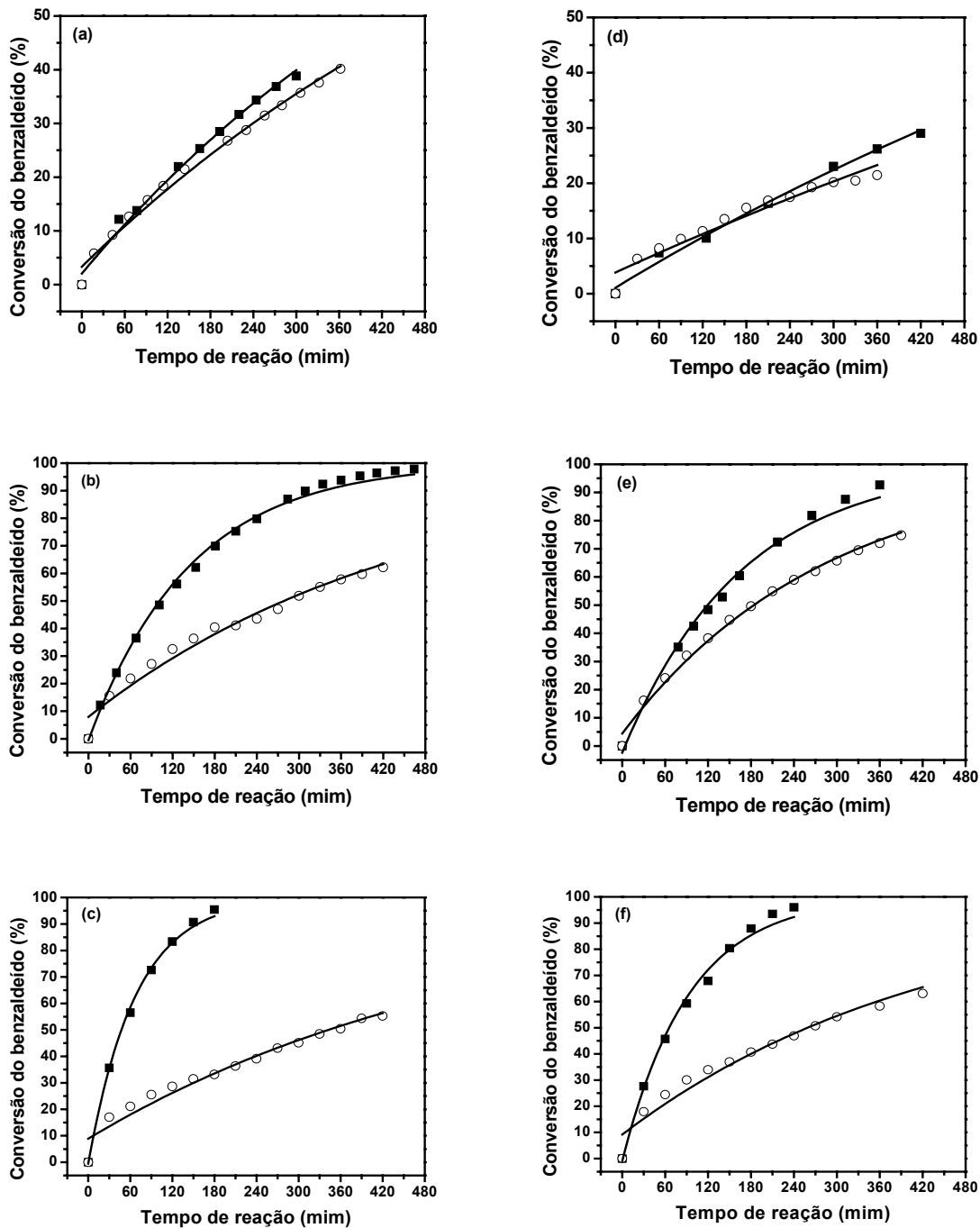


Figura 4.11. Influência da fonte de amina dos catalisadores na conversão do benzaldeído na reação entre 0,025 gmol de benzaldeído e 0,05 gmol de acetofenona utilizando 1 g de catalisador, onde : (a), (b) e (c) estão apresentadas as reações a 105, 140, e 165°C respectivamente, utilizando como catalisadores, (■) AP-M(150/5) e (o) DAP-M(150/5), enquanto que (d), (e) e (f) seguem a mesma ordem para as temperaturas, porém com catalisadores (■) AP-M(100/1) e (o) DAP-M(100/1).

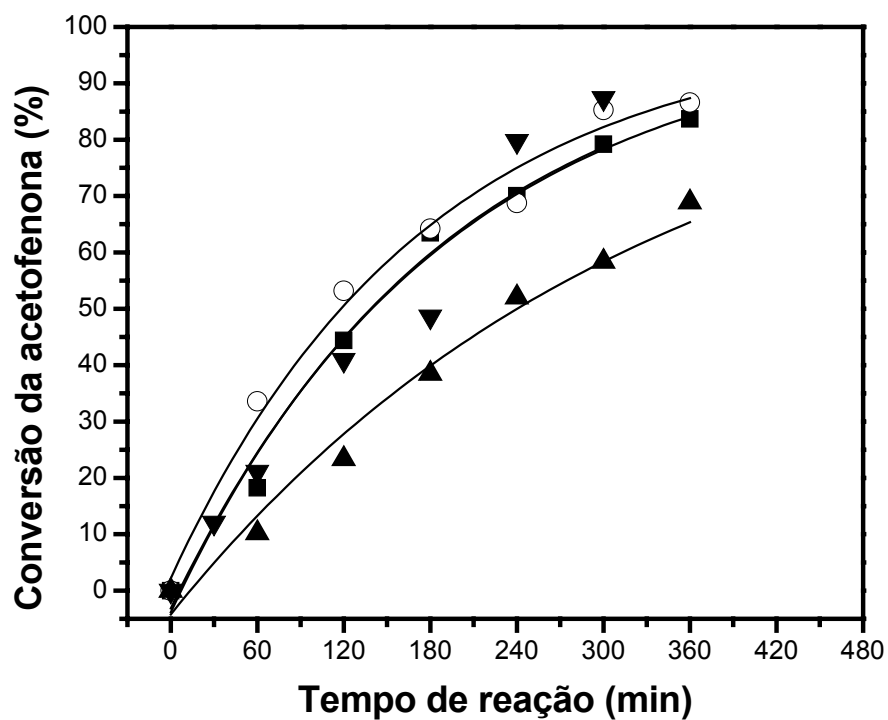


Figura 4.12. Influência dos grupos substituintes na acetofenona na conversão, para uma mistura inicial de 0,025 gmol da acetofenona substituída [(▼) acetofenona, (■) 4-metoxi-acetofenona, (○) 4-hidroxi-acetofenona e (▲) 4-metoxi-3-hidroxi-acetofenona] e 0,038 gmol de benzaldeído, utilizando 1 g de AP-M(150/5) a 165°C.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Através do ancoramento de grupamentos propilamina e 3-etilenodiaminopropila em peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 apresentando diferentes diâmetro de poros, foi possível obter amostras cataliticamente ativas na condensação de Claisen-Schmidt, para a formação da chalcona simples e substituídas. Para as amostras no qual foram ancorados os grupamentos aminopropila, a conversão aumenta com o aumento da temperatura, conforme esperado. No entanto, para os catalisadores no qual a fonte de amina utilizada foi 3-etilenodimetilaminopropila, observa-se um máximo de atividade a 140°C. Esta redução de velocidade para temperaturas mais altas pode ser explicada pelo fato destes catalisadores apresentarem dois sítios ativos muito próximos e estarem promovendo reações secundárias, formando depósitos de compostos carbonáceos na superfície do catalisador, desativando-o. A formação de compostos secundários foi evidenciada pela coloração escura no meio reacional.

As amostras apresentando um diâmetro de poros maior foram mais ativas. Caso o único fator que influenciasse a atividade do catalisador fosse o número de sítios básicos, a amostra sintetizada a 100°C seria a mais ativa.

Para temperaturas mais altas não houve diferença entre a conversão da reação com os catalisadores apresentando diferentes diâmetros de poros. Isso indica que dois efeitos devem estar contribuindo para que isso ocorra: o teor de base no catalisador e a limitação dos poros.

Quando a reação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenonas substituídas com grupamentos doadores de elétrons ao anel aromático, o aumento de destes grupamentos resulta em menores conversões.

Para a continuação deste trabalho, segere-se:

- Síntese de amostras de Si-MCM-41 apresentando diferentes diâmetros de poros por reestruturação hidrotérmica.
- Síntese de amostras de Si-SBA-15.
- Tratamentos pós-síntese das amostras de Si-MCM-41 e de Si-SBA-15.
- Funcionalização das amostras de Si-MCM-41 e de Si-SBA-15 por ancoramento de grupos aminas em suas superfícies.
- Avaliação catalítica utilizando reações de síntese de chalconas e flavonóides de interesse farmacêutico, utilizando como reagentes de partida benzaldeído e acetofenona, ambos substituídos.
- Avaliação catalítica utilizando outros tipos de catalisadores básicos, por exemplo, hidrotalcitas.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUADO, J., SERRANO, D. P., ROMERO, M. D. & ESCOLA, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 725, (1999).
- AGUILERA, A., ALCANTARA, A.R., MARINAS, J.M., SINISTERRA, J.V. *Can. J. Chem.* 65: 1165, (1987).
- ALFREDSSON, V. & ANDERSON, M. W. "Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy", *Chem. Mater.*, 8:1141-1146, (1996).
- ALFREDSSON, V., ANDERSON, M. W., OHSUNA, T., TERASAKI, O., JACOB, M. & BOJRUP, M. "Cubosome Description of the Inorganic Mesoporous Structure MCM-48", *Chem. Mater.*, 9:2066-2070, (1997).
- ANKHIWALA, M.D. *J. Indian Chem. Soc.* 67 (1990) 913.
- APELIAN, M. R., DEGNAN, T. F., MRLER, D. O. & MAZZONE, D. N., *US Patent N° 5, 264: 116*, (1993).
- ARMENGOL, E., CANO, M. L., CORMA, A., GARCIA, H. & NAVARRO, M. T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 519, (1995).
- ARMENGOL, E., CORMA, A., GARCIA, H. & PRIMO, J. "Acid zeolites as catalysts in organic reactions. Chemoselective Friedel-Crafts alkylation of benzene and toluene with cinnamyl alcohol", *Appl. Catal. A. General*, 126: 391, (1995).
- ARMENGOL, E., CORMA, A., GARCIA, H. & PRIMO, J. "Acid zeolites as catalysts in organic reactions tert-Butylation of anthracene, naphthalene and thianthrene", *Appl. Catal. A. General*", 149: 411-423, (1997).
- AUFDEMBRINK, B. A., CHESTER, A. W., HERBST, J. A. & KRESGE, C. T., *U.S. Patent N° 5,258,114*, (1995).
- BASTOS, F.S. "Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 Com Diferentes Tamanhos de Poros e Ativas Para a Catálise Ácida" Tese de Mestrado, UFRRJ, 2004
- BECK, J. S. "Method for Synthesizing Mesoporous Crystalline Material", *US Pat. 5057296*, (1991).
- BECK, J. S., ROTH, W. J., VARTULI, J. C., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SMITH, K. D., CHU, C.T-W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., MCCULLEN, S. B., HIGGINS, J. B. & SCHLENKER, J.L. "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10834-10843, (1992).
- BECK, J. S., SOCHA, R. F., SHIHABI, D. S. & VARTULI, J. C., *U.S. Patent N° 5,143,707*, (1992).
- BHORE, N. A., JOHSON, I. D., KEVILLE, K. M., LE, K. N. & YOKOMIZO, G. H., *U.S. Patent N° 5,260,501*, (1993).
- BLASCO, T., CORMA, A., NAVARRO, M. T. & PEREZ-PARIENTE, J. "Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures". *J. Catal.*, 156: 65-74, (1995).
- BOGHARD, W. S., *U.S. Patent N° 5,264,641*, (1993).

- BRANTON, P. J., SING, K. S. W., KANEMO, K., INAGAKI, S., FUKUSHIMA, Y., "Physisorption of Nitrogen by Mesoporous Modified Kanemite", *Langmuir*, 12:599-600, (1996).
- BRUNEL, D., BLANE, A.C., GALARNEAU, A., & FAJULA, F. "New trend in the design of supported catalysts on mesoporous silicas and their applications in the fine chemical", 73:139-152, (2002).
- BURCH, R., CRUISE, N., GLEESON, D. & TSANG, S. CH., *Chem. Commun.*, 951, (1996).
- CAMPANATI, M., FRANCESCHINI, S., PICCOLO, O., VACARI, A. & ZICMANIS, A. "Catalytic condensation of aromatic aldehydes with acetone on activated Mg-Al mixed oxides". *Catalysis Communications*, 5:145-150, (2004).
- CAUVEL, A., RENARD, G., BRUNEL, D. "Monoglyceride Synthesis by Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silica Functionalized with Amino Groups", *J. Org. Chem.*, 62:749-751, (1997).
- CHIOLA, V., RITISCO, J. E., VANDERPOOL, C. D., US Pat. 3556725, (1971).
- CHOUDARY, B.M., LAKSHIMI KANTAN, M., SREEKANTH, P., BANDOPADHYAY, T., FIGUERAS, F., TUEL, A. "Knoevenagel and aldol condensations catalyzed by a new diamino-functionalized mesoporous material", *J. Molec. Catal. A : Chem.*, 142:, 361-365, (1999).
- CLACENS, J., GENUIT, GENUIT, D., DELMOTTE, L., GARCIA-RUIZ, A., BERGERET, G., MONTEIL, R., LOPEZ, J. & FIGUERAZ, F. "Effect of the support on the basic and catalytic properties of KF". *Journal of Catalysis*, 221:483-489, (2001).
- CLIMENT, M. J., CORMA, A., IBORRA, S., NAVARRO, M. C. & PRIMO, J. "Use of Mesoporous MCM-41 Aluminosilicates as Catalysts in the Production of Fine Chemicals: Preparation of Dimethylacetals", *J. Catal.*, 161:783-789, (1996).
- CLIMENT, M., CORMA, A., IBORRA, S. & VELTY, A. "Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcone of pharmaceutical interest", *Journal of Catalysis*, 151:60-66, (1995).
- CORMA, A. "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions", *Chem. Rev.*, 95:559, (1995).
- CORMA, A., Grande, M.S., Gonzalez-Alfarro, V. & Orchilles, A.V., "Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica- Alumina and a USY Zeolite", *J. Catalysis*, 159:375-382, (1996).
- CRAM, D.J., *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York/London, 1965.
- DAS, T. KR., CHAUDARI, K., CHANDWAKAR A. J. & CIVANSANKER, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2495, (1995).
- DEGNAN, T. F., DEL ROSSI, K. J., RUSSAIN, H., HUSS A. & JR, U.S. Pat. N° 5,191,147, (1993).
- DEL ROSSI, K. J., HATZIKOS, G. H. & HUSS, A., U.S. Patent N° 5,256,277, (1993).
- DI RENZO, F., CAMBON, H., DUTARTRE, R. "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica". *Micropor. Mater.* 10: 283-286, (1997).
- DI RENZO, F.; TESTA, F.; CHEN, J. D.; CAMBON, H.; GALARNEAU, A.; PLEE, D.; FAJULA, F. "Texture control of micelle-templated mesoporous silicates: the effect of co-surfactant and alkalinity", *Microporous Mesoporous Mater.*, 28:437-446, (1999).
- DREXLER, M.T., AMIRIDIS M.D., *J. Catal.* 214: 136, (2003).
- ECHCHAHEB, B., MOEN, A., NICHOLSON, D. & BONNEVIOT, L. "Iron-modified MCM-48 Mesoporous Molecular Sieves", *Chem. Mater.*, 9(8):1716-1719, (1997).

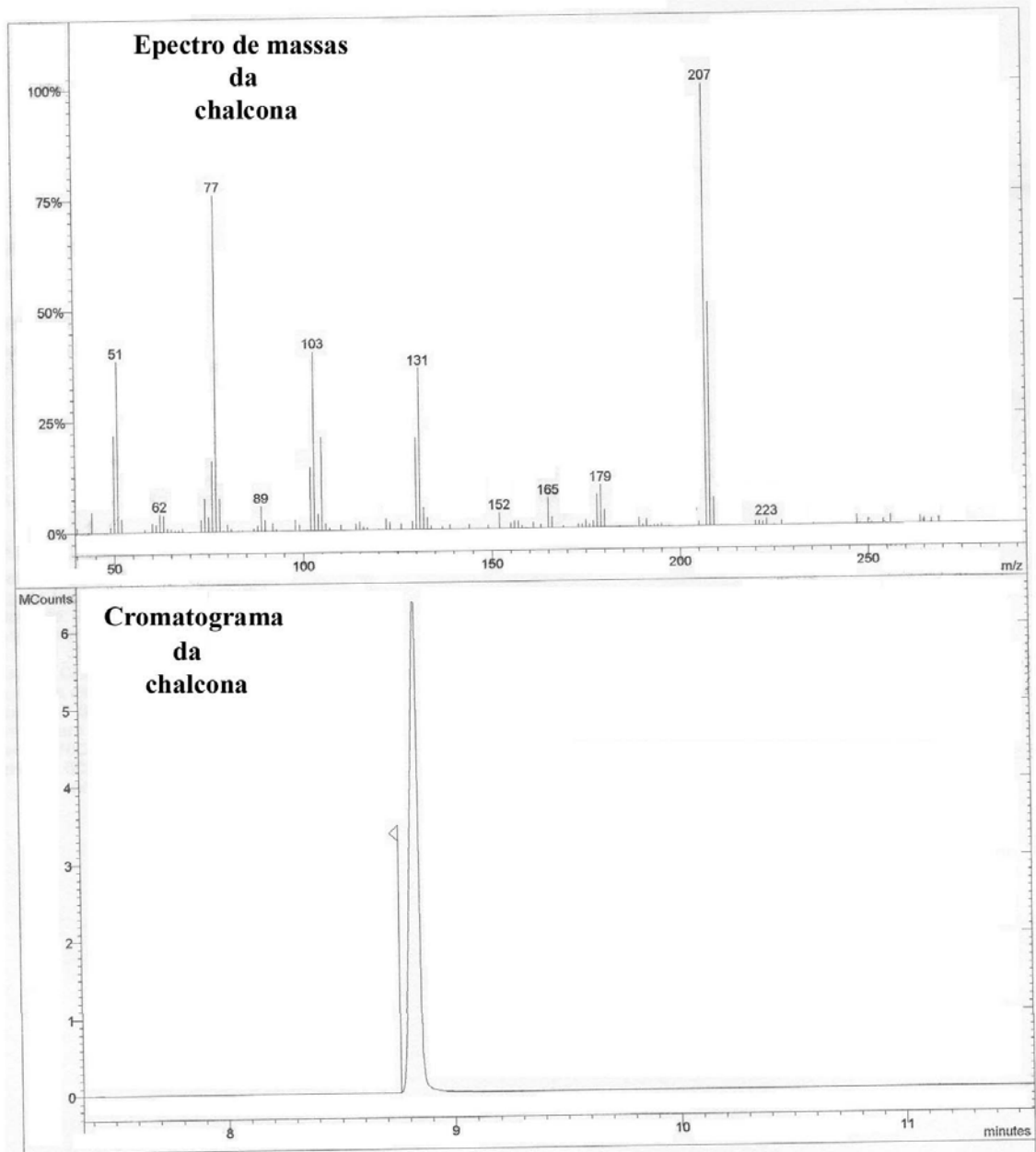
- EVERETT, D. H., in IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Pure PPL. Chem., 31, 578, 1972.
- FIROUZI, A., KUMAR, D., BULL, L.M.; BESIER, T.; SIEGLER, P.; HUO, Q.; WALKER, S.A.; ZASADZINSKI, J.A.; GLINKA, C.; NICOL, J., MARGOLESE, D.I.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F. "Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies, Science", 267:1138, (1995).
- GIRGIS M. J. & TSAO, Y. P., Ind. Eng. Chem. Res., 35:386, (1996).
- GU, G.; ONG, P.P.; CHU, C. "Thermal stability of mesoporous silica molecular sieve". J. Phys. Chem. Solids, 60:943, (1999).
- GUNNEWEGH, E. A., GOPIE, S. S. & VAN BEKKUM, H. "MCM-41 type molecular sieves as catalysts for the Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene". J. Mol. Catal. A: Chemical, 106: 151-159, (1996).
- HANDA, H., FU, Y., BABA, T., ONO, Y. "Characterization of strong solid bases by test reactions", Catal. Lett., 59:195(1999).
- HARTMANN, M. & BISCHOF, C. "Synthesis and Characterization of Aluminum-Containing MCM-48", in Mesoporous Molecular Sieves 1998 (Studies in Surface Science and Catalysis 117), L. Bonneviot et al. (Eds.), 117: 249-256, (1998).
- HATTORI, H. "Heterogeneous Basic Catalysis". Chem. Rev., 95:537(1995).
- HATTORI, H. "Solid base catalysts: Generation of basic sites and application for organic synthesis", Appl. Catalysis A: General, 222:247-259, (2001).
- HITZ, S.; PRINS, R. "Influence of template extraction on structure, activity, and stability of MCM-41 catalysts", J. Catal., 168:194-206, (1997).
- HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials", Chem. Mater., 8: 1147-1160, (1996).
- ILER R. K., The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979. Citado por M. T. N. Villalba, Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, (1997).
- ILER, R. K. "The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry", Wiley: New York, (1979).
- JAENICKE, S., CHUAH, G.K., LIN, X.H., HU, X.C., "Organic-inorganic hybrid catalysts for acid- and base-catalyzed reactions. Microporous and mesoporous materials", 35-36:143-153, (2000).
- JANOWSKI, F., HEYER, W., PORÖSE GLÄSER. VEB.DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUND-STOFFINDUSTRI, LEIPZIG 1982. Citado por M. T. N. Villalba, "Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41", Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, (1997).
- JENTYS, A., PHAM, N. H., VINEK, H., ENGLISCH, M. & LERCHER, J. A., "Synthesis and characterization of mesoporous materials containing highly dispersed cobalt". Microporous Mater., 6:13, (1996).
- KAWI, S.; LAI, M. W. "Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41", Chem. Commun., 1407- 1408, (1998).
- KEENE, M. T. J.; DENOYEL, R.; LIEWELLYN, P. L. "Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials", Chem. Commun., 2203-2204, (1998).
- KLOETSTRA, K. R. & VAN BEKKUM, H., J. Chem. Res., 26, (1995).
- KLOETSTRA, K. R. & VAN BEKKUM, H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1005, (1995). 3922.

- KLOETSTRA, K. R., ZANDBERGEN, H. W., JANSEN, J. C. & VAN BEKKUM, H., Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. *Microporous Mater.*, 6, 287, (1996).
- KOHLER, E. P.; CHADWELL, H. M.; in *Org. Synth. Coll.*, John Wiley: New York, 1932, Vol I, pp 78.
- KOYANO, K. A. & TATSUMI, T. "Synthesis of Titanium-containing Mesoporous Molecular Sieves with a Cubic Structure", in: *Progress in Zeolite and Microporous Materials (Studies in Surface Science and Catalysis, 105)*, H. Chon et al. (Eds), 105: 93-100,(1997).
- KOZHEVNIKOV, I. V., SINNEMA, A., JANSEN, R. J. J., PARMIN, K. & VAN BEKKUM, H., *Catal. Lett.*, 30: 241, (1995).
- KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., MICHAEL, E., ROTH, W. J. & VARTULI, J. C. "Synthetic Mesoporous Crystalline Material", US Pat. 5098684, (1992).
- KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., MICHAEL, E., ROTH, W. J. & VARTULI, J. C. "Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis", US Pat. 5102643, (1992).
- KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., MICHAEL, E., ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism", *Nature*, 359:710-712, (1992).
- KRESGE, C. T., MARLER, D. O., RAV, J. S. & ROSE, B. H., U.S. Pat. N° 5,366,945, (1994).
- LE, Q. N. & Thomson, R. T. U.S. Pat. N° 5,232,580, (1995).
- LE, Q. N. & Thomson, R. T. U.S. Patent N° 5,134,241, (1992).
- LE, Q. N. U.S. Patent N° 5,191,134, (1993).
- LE, Q. N. U.S. Patent N° 5,118,894, (1992).
- LEUCHINGER, M., PRINS, R., PIRNGRUBER, G.D., "Funcionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups", *Microporous and Mesoporous Materials*, 85:111-118, (2005).
- LIN, H. P.; CHENG, S.; MOU, C. Y. "Effect of delayed neutralization on the synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41", *Microporous Mater.*, 10:111-1211,(1997).
- LIN, H. P.; CHENG, S.; MOU, C. Y. "Mesoporous molecular sieves MCM-41 with a new hollow tubular morphology", *Chem. Mater.*, 10:581-589 (1998).
- LIN, H. P.; CHENG, Y. R.; MOU, C. Y. "Hierarchical order in hollow spheres of mesoporous silicates", *Chem. Mater.*, 10:3772-3776, (1998).
- LIN, H. P.; MOU, C. Y. "Hollow tubules-within-tubule structure of mesoporous molecular sieves MCM-41", *Science*, 273:765- 768, (1996).
- LIN, H.P.; MOU, C. Y. "Structural and Morphological Control of Cationic Surfactante-Templated Mesoporous Silica", *Acc. Chem. Res.*, 35:927-935, (2002).
- MACQUARRIE, D.J. & JACKSON, D.B., *Chem. Commun.*, 1781, (1997).
- MANTAS, A., DERETAY, E., FERRETTI, F.H., ESTRADA, M.R., CSIZMADIA, I.G., *THEOCHEM*, 504: 171, (2000).
- MASCHMEYER, T., REY, F., SANKAR, G., THOMAS, J.M., *Nature*, 378:159(1995).
- MOKAYA R., ZONES, W., LUAN, Z., ALBA, M. D. & KLINOWSKI, J., *Catal. Lett.*, 37: 113, (1996).
- MOU, C. Y. & LIN, H. P. "Control of morphology in synthesizing mesoporous silica", *Pure Appl. Chem.*, 72:137, (2000).
- ONO, Y. "Solid base catalysts for the systhesis of fine chemicals. *Journal of Catalysis*", 216:406-415, (2003).

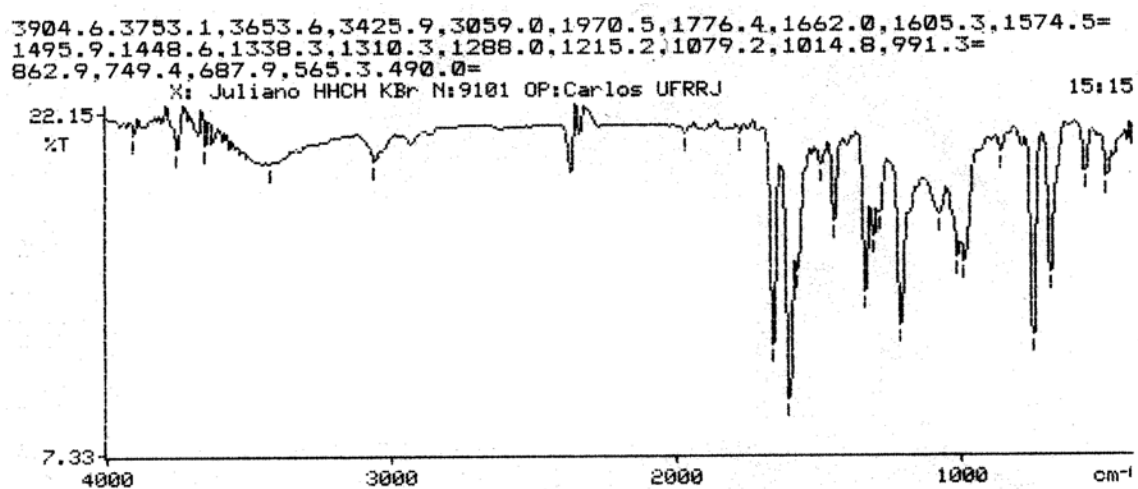
- PELRINE, B., SCHMITT K. D. & VARTULI, J. C., U.S. Patent N° 5,270,273, (1993).
- PINES, H., VESELEY, J.A., IPATIEFF, V.N. "Studies in the Terpene Series. XXIV.¹ Sodium-catalyzed Double Bonds Migration and Dehydrogenation of d-Limonene, l- α -Phellandrene and of 2,4(8)- and 3,8(9)-p-Menthadiene^{2,2a}", J. Am. Chem. Soc., 77:6314-6321, (1955).
- RODRIGUEZ, I., IBORRA, S., REY, F., CORMA, A., "Heterogeneized Brønsted base catalysts for fine chemicals production: grafted quaternary organic ammonium hydroxides as catalyst for the production of chromenes and coumarins", Applied Catalysis A: General., 194-195:241-252, (2000).
- ROMERO, A. A., ALBA, M. D., ZHOU, W. & KLINOWSKI, J. "Synthesis and Characterization of the Mesoporous Silicate Molecular Sieve MCM-48", J. Phys. Chem. B, 101:5294-5300, (1997).
- ROOS, K., LIEPOLD, A., ROSCHETIŁOWSKI, W., SCHMIDT, R., KARLSSON, A. & STÖCKER, M., Stud. Surf. Sci. Catal., 84:389, (1994).
- SARAVANAMURUGAN, S., PALANICHAMY, M., BANUMATHI ARABINDOO & MURUGESAN, V. "Liquide phase of 2'-hydroxyacetofenone and benzaldehyde over ZSM-5 catalysts", Journal of Molec. Catal. A : Chemical, 218:101-106, (2004).
- SCHERZER, J. & GRUIA, A. "Hydrocracking Science and Tecnology", Marcel Dekker, Inc., New York, (1996).
- SCHMIDT, R., JUNGREEN, H. & STÖCKER, M., "Synthesis of a Mesoporous MCM-48 Material Containing Only Tetrahedral Aluminum", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 875-876, (1996).
- SEBTI, S., SOLHY, A., TAHIR, R., ABDELATIF, S., BOULAAJAJ, S., MAYORAL, J.A., GARCIA, J.I., FRAILE, J.M., KOSSIR, A., Oumimoun, H., J. Catal., 213: 1 (2003).
- SELS, B., DE VOS, D.E., JACOBS, P.A., Catal. Rev. 43:443, (2001).
- TANABE, K., HOELDERIC, W.F.H, "Industrial application of solid acid-base catalysts" Appl. Catal. A: Gen. 181:399, (1999).
- TANEV, P. T. & PINNAVAIA, T. J., Science, 267: 865, (1995).
- TANEV, P. T., CHIBWE, M. & PINNAVAIA, T. J. "Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds", Nature, 368:321, (1994).
- TERRES-ROJAS, E., DOMINGUEZ, J. M., LEYVA, M. A., SALAS, R. P. & LOPEZ, E., In "Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanoestructuras", (M. Occelli and H. Kessler, eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, 567-594 (1997).
- ULAGAPPAN, N. & RAO, C. N. R., Chem. Commun., 2243, (1996).
- VARMA, R.S., KABALKA, G.W., EVANS, L.T., PAGNI, R.M., Synth. Commun. 15:279, (1985).
- VARTULI, J. C., KRESGE, C. T., ROTH, W. J., MCCULLEN, S. B., BECK, J. S., SCHMITT, K. D., LEONOWICZ, M. E., LUTNER, J. D. AND SHEPPARD, E. W., *American Chemical Society Meeting in Anaheim, CA* (1995).
- VAUGHAN, D. E. W., "Industrial Uses of Zeolite Catalysts, Properties and Applications of Zeolites", The Chemical Society, Burlington House, London, (1980).
- VILLALBA M. T. N., Síntesis, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41, Doctor in Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, mayo, (1997).
- WANG, X., TSENG, Y, CHAN, J. & CHENG, S., "Catalytic applications of aminopropylated mesoporous silica prepared by a templated-free route in flavones synthesis", Journal of Catalysis, 233:,266-275 (2005).

- WANG, X., TSENG, Y, CHAN, J. & CHENG, S., "Directed synthesis of highly ordered large pore functionalized mesoporous SBA-15 silica with methylaminopropyl groups and its catalytic reactivity in flavone synthesis", *Microporous and Mesoporous Materials*, 85:, 241-251, (2005)
- WHITEHURST, D.D. "Method to remove organic templates from freshly synthesized molecular sieves". U.S. Patent 5, 143, 879, (1992).
- YANAGISAWA, T. SHIMIZU, K. KURODA, AND C. CATO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 63, 988, (1990).
- YOSHITAKE, H., KOISO, E., HORIE, H., YOSHIMURA, H., "Polyamine-functionalized mesoporous silicas: Preparation, structural analysis and oxyanion adsorption", *Microporous and Mesoporous Materials*: 85:183-194, 2005.
- ZHAO, D. & GOLDFARB, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1995).

ANEXO I



Anexo 1. Espectro de massa e cromatograma da chalcona



Anexo 2. Espectrometria na região do infravermelho da chalcona simples