

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TECNOLOGIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Síntese de peneiras moleculares mesoporosas ativas na
reação de Knoevenagel entre benzaldeído e malonato de
dietila**

Aline Dantas Araújo

2018



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

**SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS ATIVAS EM
REAÇÃO DE KNOEVENAGEL ENTRE BENZALDEÍDO E MALONATO
DE DIETILA**

ALINE DANTAS ARAÚJO

Sob a orientação do professor

Dr. Lindoval Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito para obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Química**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Junho de 2018

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A658s Araújo, Aline Dantas, 1989
Síntese de peneiras moleculares mesoporosas ativas
em reação de Knoevenagel entre benzaldeído e malonato
de dietila / Aline Dantas Araújo. - 2018.
71 f.: il.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2018.

1. Peneiras Moleculares Mesoporosas. 2. Catálise
Heterogênea Básica. 3. Reação de Knoevenagel. I.
Fernandes, Lindoval Domiciano, 1965-, orient. II
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química III.
Título.

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

ALINE DANTAS ARAÚJO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Química** no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 06 / 06 / 2018

Professor Dr. Lindoval D. Fernandes-
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ
(Orientador)

Professora Dr^a. Rosane Nora Castro
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ

Professora Dr^a. Jussara Lopes Miranda
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

À Deus e à minha família.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, mestre de toda a ciência, aquele que me capacitou e me deu forças para chegar até aqui. Ao maravilhoso Deus que me orientou e me deu sabedoria, expresso minha eterna gratidão.

Agradeço ao meu marido, Luís Felipe, pelo amor, carinho, paciência e incentivo. Agradeço principalmente por todas as vezes que precisou passar os fins de semana comigo na Rural devido à pesquisa. O apoio que foi me dado mostrou o quão importante é a escolha de um companheiro.

Aos meus pais, Irineide e Ricardo, que mesmo longe me dão força para continuar. Tudo que já conquistei devo a eles.

Agradeço ao meu orientador, professor Lindoval, pela atenção, disponibilidade, paciência e principalmente por todo aprendizado que pude adquirir através dele.

Agradeço aos professores Bruno e Hélio que me auxiliaram com minhas dúvidas e com contribuições ao trabalho.

Ao meu amigo Henrique Castro, que me auxiliou pacientemente mostrando o verdadeiro valor de uma amizade.

Aos meus amigos de trabalho, Durval, Fernanda e Grace, que compreenderam algumas ausências e os momentos de relapso por causa da Dissertação.

Aos chefes de setor e departamento que me liberaram para a pesquisa.

A todos os amigos de curso que levarei para toda a vida, especialmente Anna, Laura, Raquel, Tamires, Felipe, Isac, Nanny e Mônica. Novas amigas que foram fundamentais para o meu crescimento.

Agradeço aos técnicos da central analítica do Departamento de Química pelas análises de RMN e Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

RESUMO

ARAÚJO, Aline Dantas. **Síntese de peneiras moleculares mesoporosas ativas na reação de Knoevenagel entre benzaldeído e malonato de dietila**, 2018. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

As maiores aplicações de peneiras moleculares estão relacionadas à catálise ácida devido à inúmeras reações do meio petroquímico. Porém, a catálise básica é de suma importância nas demais indústrias, principalmente farmacêutica. Assim, torna-se imprescindível o estudo de catalisadores básico para a aplicação em catálise heterogênea. Dessa forma, foi escolhida a reação de Knoevenagel como modelo, pois assim é possível observar a funcionalização de um sítio básico além de ser uma reação importante para a indústria, gerando produtos como polímeros, bioativos, olefinas substituídas e intermediários sintéticos de variados compostos de importância biológica. Neste trabalho foi estudado o ancoramento de grupamentos amino em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15, visando a sua funcionalização de forma a torná-los cataliticamente ativos para reações entre moléculas orgânicas promovidas por centros básicos. Para tal, amostras de MCM-41 e SBA-15 apresentando diferentes diâmetros de poros foram sintetizadas variando as condições de tempo e temperatura de síntese. Foram obtidas amostras de MCM-41 com diâmetro de poros entre 31-39 Å e amostras de SBA-15 com diâmetro de poros entre 63-72 Å. Estas amostras tiveram grupamentos amino ancorados sobre sua superfície através da reação com DAPTS (3-etileno-diaminopropiltrimetoxi-silano) que tiveram a concentração determinada pela disponibilidade de grupos silanóis. Assim, nas Si-MCM-41, a concentração de DAPTS diminuiu com aumento de temperatura e tempo de síntese devido a condensação dos grupos Si-OH. O inverso aconteceu a Si-SBA-15: com o aumento do tempo de síntese, maior foi a disponibilidade dos grupos silanóis, aumentando a concentração dos grupos aminos enxertados. As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas: difração de raios X, adsorção de nitrogênio, análise termogravimétrica e titulação indireta. A atividade foi analisada em uma reação de Knoevenagel do benzaldeído com malonato de dietila por batelada, gerando produtos como o ácido cinâmico, etilcinamato e benzilideno-malonato de dietila em um período de 180 minutos. Tanto a concentração dos grupos aminos e o diâmetro dos poros influenciaram na seletividade e atividade da reação.

Palavras-chave: Peneira molecular mesoporosa, Catálise heterogênea básica, Condensação de Knoevenagel

ABSTRACT

ARAÚJO, Aline Dantas. **Synthesis of active mesoporous molecular sieves in Knoevenagel reaction with benzaldehyde and diethyl malonate**, 2018. 71p. Thesis (Master of Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

The largest applications of molecular sieves are related to acid catalysis due to the innumerable reactions for petrochemical industries. However, basic catalysis is huge importance for other industries, mainly pharmaceutical. Thus, it is essential to study basic catalysts for the application in heterogeneous catalysis. In this way, the Knoevenagel reaction was chosen as a model, since it is possible to observe the functionalization basic site besides being an important reaction for the industry, generating products such as polymers, bioactive, substituted olefins and synthetic intermediates from various compounds of biological importance. In this work, the anchoring of amino groups in mesoporous materials of type MCM-41 and SBA-15 was studied, aiming at their functionalization to make them catalytically active for reactions between organic molecules promoted by basic centers. For this, samples of MCM-41 and SBA-15 with different pore diameters were synthesized by varying time and temperature conditions of synthesis. Samples of MCM-41 with pore diameter between 31-39 Å and samples of SBA-15 with pore diameter between 63-72 Å were obtained. The anchoring of amino groups on the samples were made through the reaction with DAPTS (3-ethylene diaminopropyltrimethoxysilane) which had the concentration determined by the availability of silanols groups. Thus, In Si-MCM-41 samples, the DAPTS concentration decreased with the temperature and time of synthesis increase, due to the condensation of Si-OH groups. The inverse occurred in Si-SBA-15: with the increase of the synthesis time, the availability of the silanols groups increased, increasing the concentration of the grafted amino groups. The samples were characterized by several techniques: X-ray diffraction, nitrogen adsorption, thermogravimetric analysis and backtitration. The activity was analyzed in a Knoevenagel reaction of benzaldehyde with diethylmalonate by batch, generating products such as cinnamic acid, ethyl cinnamate and diethyl benzylidene malonate for 180 minutes. Both the concentration of the amine groups and the pore diameter influenced in selectivity and reaction activity.

Keywords: Mesoporous molecular sieve, Basic heterogeneous catalysis, Knoevenagel condensation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura MCM-41, MCM-48 e MCM-50.....	15
Figura 2 - SBA-15 (mesoporos interligados por microporos).....	15
Figura 3 - Esquema da oxidação do etanol com diferentes catalisadores.	19
Figura 4- Possíveis caminhos da formação da MCM-41: (1) iniciação pela estrutura por cristal líquido (LCT) e (2) iniciação pelo ânion silicato.	20
Figura 5 - Fluxograma com algumas aplicações da MCM-41.	21
Figura 6 - Fluxograma com algumas aplicações da SBA-15.	22
Figura 7 - Esquema da formação da SBA-15.....	23
Figura 8- Esquema padrão do complexo.	24
Figura 9 - Mecanismo de uma reação de Knoevenagel.....	26
Figura 10 - Esquema da funcionalização da MCM-41.....	26
Figura 11 - Incidência de raios X sobre uma superfície cristalina.	29
Figura 12 - Difratoograma SBA – 15.	29
Figura 13 - Difratoograma MCM-41.....	30
Figura 14 - Isotermas características de catalisadores.....	31
Figura 15 - Reator com Teflon	34
Figura 16- Rampa de aquecimento para calcinação.	35
Figura 17- Esquema da reação do suporte com o precursor com amina - (DAPTS).	36
Figura 18 - Rigaku – Miniflex II.	38
Figura 19- ASAP 2020 – Micrometics	38
Figura 20 - Reação do DAPTS com HCl.	39
Figura 21- TGA 50, Shimadzu.	40
Figura 22 - Reação benzaldeído com malonato de dietila produzindo (1) Ácido Cinâmico, (2) Cinamato de etila e (3) Benzilidenomalonato de dietila.....	41
Figura 23 - Difratoograma de raios X das amostras MCM-41 inativas.	42
Figura 24 - Difratoograma de raios X das amostras de MCM-41 ativadas com DAPTS.	43
Figura 25 - Difratoograma de raios X das amostras SBA-15 inativas	44
Figura 26 - Difratoograma de raios X das amostras de SBA-15 ativadas com DAPTS.	45
Figura 27 - Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio das amostras de MCM-41 (a) e das amostras grafitizadas com etilediamino (b)	48
Figura 28 - Distribuição do tamanho de diâmetro de poros das amostras de MCM-41 (a) e das amostras grafitizadas com etilediamino (b).....	49
Figura 29 - Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio das amostras de SBA-15 (a) e das amostras grafitizadas com etilediamino (b)	50
Figura 30 - Distribuição de tamanhos de diâmetro de poros das amostras de SBA-15 (a) e das amostras grafitizadas com etilediamino (b).....	51
Figura 31 - Análise termogravimétrica da série SBA-15.	56
Figura 32 - Análise termogravimétrica da série MCM-41	57
Figura 33 - Conversão do benzaldeído na série MCM-41.....	60
Figura 34 - Seletividade do ácido cinâmico na série MCM-41.....	60
Figura 35 - Seletividade do etilcinamato na série MCM-41.	61
Figura 36 - Seletividade do benzilideno-malonato de dietila na série MCM-41.....	61
Figura 37 - Conversão do benzaldeído na série SBA-15.	62
Figura 38 - Seletividade do ácido cinâmico na série SBA-15.....	62
Figura 39 - Seletividade do etilcinamato na série SBA-15.	63
Figura 40 - Seletividade do benzilideno-malonato de dietila na série SBA-15.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura x Tempo de síntese das amostras de MCM-41.	34
Tabela 2 - Resultado da análise estrutural	52
Tabela 3 - Resultado da titulação com as amostras neutras e o branco.....	53
Tabela 4 - Resultado da titulação com os catalisadores básicos.....	54
Tabela 5 – Perda de massa nas amostras MCM-41 e SBA-15 grafitizadas, referente à segunda faixa do gráfico.	58
Tabela 6 - Atividade catalítica das peneiras moleculares mesoporosas grafitizadas com grupos amino.	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Métodos de caracterizações morfológicas.....	31
Quadro 2 - Reagentes usados na Pesquisa.....	33
Quadro 3 - Nomenclatura das amostras.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Ångström
nm	nanômetro
DAPTS	3-etileno-diaminopropiltrimetoxissilano
APTES	3-aminopropiltriethoxissilano
ATG	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de raios-X
TEOS	tetraetil-ortossilicato
TMAOH	Hidróxido de Tetrametilamônio 25 %
THEOS	tetra-tris (2-hidroxietil) ortossilicato
CTABr	Brometo de Cetiltrimetilamônio
P123	Pluronic P123
PVA	Acetato de Polivinila
TON	<i>turn over number</i>
TOF	atividade por sítio ativo

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
OBJETIVO GERAL	17
CAPÍTULO I	18
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1 CATALISADOR HETEROGÊNEO.....	18
1.2 MCM – 41	20
1.3 SBA-15	22
1.4 MCM-41 E SBA-15 MODIFICADAS.....	24
1.5 CATALISADOR BÁSICO NA CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL	25
1.6 CARACTERIZAÇÃO.....	28
1.6.1 Difração de Raios-X	28
1.6.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	30
1.6.3 Titulação Indireta.....	32
1.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
CAPÍTULO II	33
2 MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS	34
2.1.1 Síntese da Si-MCM-41	34
2.1.2 Síntese da Si-SBA-15	35
2.1.3 Inserção do grupamento amino.....	36
2.1.4 Nomenclatura das amostras	36
2.2 CARACTERIZAÇÃO.....	37
2.2.1 Difração de Raios X (DRX)	37
2.2.2 Adsorção e dessorção de Nitrogênio	38
2.2.3 Titulação Indireta.....	39
2.2.4 Análise termogravimétrica (ATG).....	40
2.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	40
CAPÍTULO III	42
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1 CARACTERIZAÇÃO.....	42
3.1.1 Difração de Raios X (DRX)	42
3.1.2 Adsorção e dessorção de Nitrogênio	45
3.1.3 Titulação Indireta.....	53
3.1.4 Análise termogravimétrica (ATG).....	55
3.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	58
CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	66
ANEXOS	70
A – ESPECTRO DE MASSAS	71
B – CROMATOGRAMAS MCM-41 E SBA-15	72

INTRODUÇÃO

Catalisadores de propriedades básicas possuem grande potencial de aplicação em reações de importância industrial, como isomerização de alcenos e alcinos, condensação aldólica, adição de Michael, condensação de Knoevenagel, adição conjugada de álcool, entre outros. (ONO, 2003) Porém, para a grande parte das reações citadas, é necessário que um grande excesso estequiométrico de base seja adicionado para que o carbânion seja gerado e finalmente haja a formação do produto (ONO, 2003). A base nesse caso é usada como um catalisador homogêneo, entretanto, este apresenta algumas desvantagens como difícil reciclagem para reuso (ZENDEHDEL e ZAMANI, 2017), difícil separação (RESENDE FILHO, 2016), corrosão (REIS *et al.*, 2015), além de problemas ambientais (VRBKOVÁ *et al.*, 2015).

Pensando nas desvantagens da catálise homogênea, foram iniciadas pesquisas com sólidos básicos, que não apresentam as desvantagens dos líquidos, além de necessitar de uma quantidade menor para a formação do produto. O catalisador básico sólido atua como base de Brønsted (retirando um próton dos reagentes) ou como base de Lewis (doando par de elétrons) gerando intermediários como o carbânion que dão prosseguimento à reação. A reação que acontece em uma solução homogênea deve ser a mesma que acontece na superfície de um sólido básico (HATTORI, 2001), o que facilita o estudo.

Um material que tem elevado potencial para ser usado como suporte são as peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e SBA-15. Estas são caracterizadas por apresentarem um sistema de poros com um arranjo espacial regular e uma distribuição de diâmetros estreita. Estes materiais apresentam áreas específicas elevadas superiores a 700 m²/g e diâmetros de poros na faixa de 1,5 a 7,0 nm e que podem ser ajustados pelas condições de síntese (CORMA, KAN e REY, 1998).

A MCM-41 pertence à família M41S, descoberta em 1992 pelos pesquisadores da Exxon Mobil (BECK *et al.*, 1992), e possui uma estrutura hexagonal sendo considerada a melhor da família devido a facilidade de síntese e estabilidade térmica. Além dela, há na família M41S a MCM-48, que possui uma estrutura cúbica, e a MCM-50, com estrutura lamelar, sendo a mais instável termicamente sofrendo colapso durante a calcinação (BASTOS *et al.*, 2003).

Esses suportes podem ser modificados em sua densidade de sítios ativos, tamanho de poros e composição através de: reações químicas, tempo e temperatura de aquecimento durante a síntese, de acordo com o interesse. (TERASAKI, 2004) A família M41S é caracterizada pela distribuição estreita de diâmetro de poros. As estruturas desses suportes podem ser vistas na Figura 1.

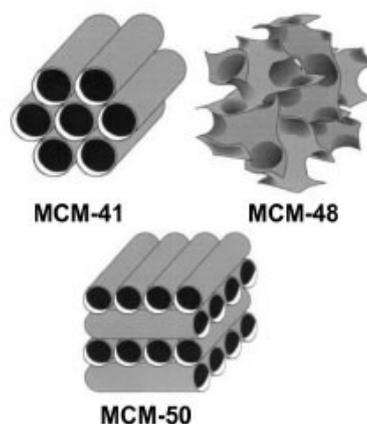


Figura 1 - Estrutura MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Fonte: (GRECCO, RANGEL e URQUETA-GONZÁLEZ, 2013)

Em 1998, surgiu uma nova série de materiais mesoporosos, termicamente estáveis e tão resistentes quanto a M41S. Entre esses novos suportes, tem-se SBA-2, SBA-11, SBA-12, SBA-14, SBA -15 e SBA-16, sendo SBA-15 (Figura 2) objeto de estudo desse trabalho. Esta tem estrutura hexagonal, lembrando uma colmeia, além de paredes espessas (SCARAMUZZI, *et al.*, 2009). A síntese da SBA-15 é realizada em meio fortemente ácido, com pH aproximadamente 1, sendo diluída em um copolímero tribloco, gerando um material altamente ordenado e com grande área superficial. (ZHAO, *et al.*, 1998)



Figura 2 - SBA-15 (mesoporos interligados por microporos). Fonte: (MAIA, 2015)

Após as descobertas desses materiais, diversos estudos foram realizados, modificando-os para que se adequassem importantes reações com o objetivo de substituir os catalisadores homogêneos. Assim sendo, materiais mesoporosos são alvos de pesquisas, sendo alterados para atuarem como bases ou ácidos.

Devido aos processos petroquímicos que são em maioria catalisados por ácidos, a aplicação industrial de catalisadores básicos é muito menor. Assim, as peneiras moleculares possuem uma vasta aplicação como catalisadores ácidos e poucos são os estudos desenvolvidos com peneiras moleculares básicas. (MARTINS e CARDOSO, 2006) Porém, há produtos importantes para a indústria farmacêutica que são gerados por catálise básica, como as chalconas e flavononas.

Magalhães (2006) apresentou um estudo sobre MCM-41 com diferentes diâmetros de poros e ancoramento de aminas, com a avaliação catalítica feita utilizando a reação de condensação de Claisen-Schmidt na produção de chalconas. Além disso, diversos trabalhos foram publicados na área de catálise heterogênea básica em condensação de Knoevenagel, alterando os suportes entre zeólitas, hidrotalcitas, sílicas mesoporosas entre outras, como em Ono (2003). Choudary *et al.* (1999) ancoraram 3-etilenodiaminopropil trimetoxi-silano na

MCM-41, testando na condensação Aldólica e condensação de Knoevenagel, logrando êxito obtendo o mesmo rendimento reacional após o reuso do catalisador.

Assim, percebe-se a necessidade de ampliar os estudos sobre peneiras mesoporosas básicas, entendendo a influência da concentração do grupo básico e da variação de tamanho do diâmetro de poros na reação modelo, de forma a elucidar o comportamento catalítico. Como reação modelo foi escolhida a reação de Knoevenagel, pois é uma reação importante para a indústria, gerando produtos como polímeros, bioativos, olefinas substituídas e intermediários sintéticos de variados compostos de importância biológica (FERREIRA, 2016)

Este trabalho tem como objetivo modificar os materiais MCM-41 e SBA-15 para atuarem como catalisadores básicos em uma reação de Knoevenagel. Desta forma, foi feito o ancoramento de 3-etileno diaminopropiltrimetoxissilano (DAPTS) sobre os suportes MCM-41 e SBA-15 apresentando diferentes diâmetros de poros. As amostras obtidas foram caracterizadas por diversas técnicas e avaliadas cataliticamente na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o malonato de dietila.

Esta obra está dividida em 3 capítulos, iniciando com um embasamento teórico ao leitor no capítulo I – Revisão bibliográfica, onde serão abordados os principais conceitos do trabalho como a síntese de peneiras moleculares e catalisadores básicos já estudados. No capítulo II – Metodologia, será descrito a parte experimental do trabalho, seguida do capítulo III – Resultados e Discussão, o qual apresentará os resultados obtidos, levantando-se uma análise de dados com breves discussões. Por fim, as principais conclusões do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros poderão ser encontrados na seção de “Conclusões” e as referências de toda a obra na seção “Referências”.

Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal o preparo de peneiras moleculares mesoporosas com diferentes diâmetros de poros apresentando propriedades básicas e a avaliação catalítica na reação modelo de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e malonato de dietila.

Para que fosse possível alcançar o objetivo geral foi necessário que alguns objetivos específicos fossem propostos:

- Preparar amostras de Si-MCM-41 e Si-SBA-15 em diferentes condições de síntese.
- Ancorar o grupamento orgânico básico proveniente do 3-etilenodiamino-trimetoxi-silano (DAPTS), por reação com os grupos Si-OH presentes na estrutura das peneiras moleculares.
- Caracterizar os catalisadores preparados em relação à porosidade e basicidade.
- Avaliar cataliticamente a Si-MCM-41 e Si-SBA-15 na reação do benzaldeído com malonato de dietila (condensação de Knoevenagel).

CAPÍTULO I

1 Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo serão abordados os principais assuntos relacionados ao trabalho. Conceitos básicos e artigos sobre o tema serão discutidos a seguir.

1.1 Catalisador Heterogêneo

Há muitos anos usam-se catalisadores a fim de acelerar reações que são muito lentas. Esses materiais diminuem a energia de ativação de uma reação fazendo com que ela possa acontecer mais rapidamente e em situações menos drásticas tais como temperatura e pressão mais baixas e reagentes mais diluídos.

Figueiredo e Ribeiro (1989) definem catálise conforme a IUPAC (1976) como “um fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo”.

Assim, a intervenção do catalisador é principalmente na cinética, sem afetar a termodinâmica da reação. A ação dos catalisadores acontece com eles sendo consumidos em uma etapa e formados em outra, dessa forma, alteram o caminho da reação acelerando-a sem que sejam despendidos. As reações catalisadas podem ser homogêneas (catalisador na mesma fase dos reagentes), heterogêneas (catalisador em fase diferente dos reagentes) ou enzimáticas (realizada por enzimas). (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989)

Por muito tempo a catálise homogênea era a mais usada, porém, com o crescimento da “Química Verde”, a busca por reações mais limpas e eficientes (com redução de recursos) foi intensificada. Então, houve o crescimento da pesquisa de catalisadores heterogêneos, que apesar de apresentarem menor seletividade, atividade e reprodutibilidade que os homogêneos, tem a vantagem de fácil separação, regeneração e maior estabilidade.

A reação química acontece na superfície do catalisador heterogêneo, sendo assim, a velocidade da reação está relacionada à área. Esta, porém não é uniforme e a reação ocorre apenas nos centros ativos do catalisador. Algumas características devem ser levadas em consideração: atividade, seletividade e estabilidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

a) Atividade:

É dada pela transformação dos reagentes em produtos em um determinado tempo e é influenciada pela quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador e a força individual de cada um.

A atividade pode ser medida como a temperatura para se alcançar uma determinada conversão ou a conversão obtida a partir de condições fixadas. Pode ser específica, intrínseca ou por sítio (*turnover number*- TON - Número de moléculas que reagem por sítio e por unidade de tempo).

b) Seletividade:

É a razão entre a taxa de formação de um produto e a taxa de formação de todos os produtos. Um catalisador seletivo acelera a reação de modo que haja maior formação de um produto desejado do que outros. Às vezes, um produto minoritário passa a ser majoritário dependendo da escolha do catalisador. Um exemplo é oxidação do etanol que tem produtos variados (Figura 3):

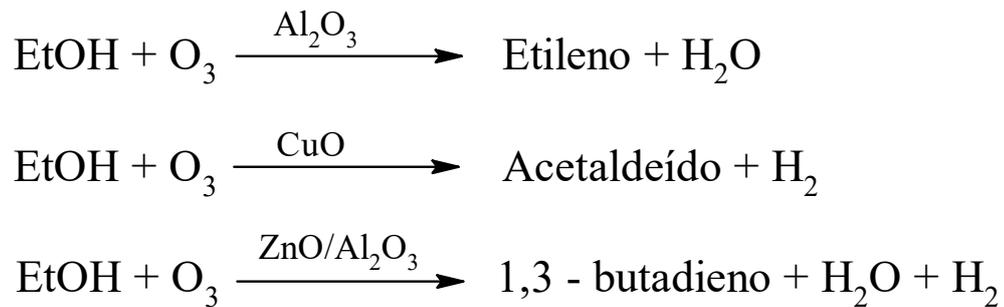


Figura 3 - Esquema da oxidação do etanol com diferentes catalisadores.

c) Estabilidade:

Está relacionada ao tempo de corrida que o catalisador mantém suas propriedades como seletividade e atividade. Algumas situações podem influenciar na estabilidade, reduzindo a atividade do catalisador, como:

- Deposição de coque: em algumas reações há formação de compostos de elevado peso molecular que podem bloquear os sítios ativos.
- Sinterização ou perda de área superficial: pode acontecer quando há coalescência de partículas ativas do catalisador. Dessa forma, há redução de sítios ativos.
- Envenenamento: há bloqueio ou neutralização dos sítios ativos do catalisador. Em catalisadores básicos heterogêneos, moléculas ácidas como HCl, H₂O e CO₂ inativam os sítios, interferindo na atividade (HATTORI, 2001).

Um catalisador pode ser mássico ou suportado. Sendo mássico quando todo o catalisador for a fase ativa e suportado quando essa fase ativa estiver sob um suporte (estrutura sem atividade catalítica).

Um catalisador mássico pode ter como desvantagem o fato de fases ativas não estarem disponíveis para a reação, enquanto em um suportado há exposição de maior área do agente ativo. O suporte permite que a fase ativa seja dispersada uniformemente, gerando maior atividade ou uma atividade igual ao catalisador mássico com menor quantidade de material.

O catalisador usado nesse estudo é o suportado, que tem maior utilização industrial. Nesse caso, é sintetizado o suporte (geralmente inativo) e depois impregnado sobre ele a fase ativa. A fase ativa pode ser co-precipitada com o suporte ou impregnada depois da síntese. Cada caso deve ser avaliado visto que com a co-precipitação, parte da espécie ativa não entrará em contato com os reagentes na reação. Segundo Figueiredo e Ribeiro (1989), alguns tipos de suportes usados na catálise heterogênea são: sílica, alumina, sílica-alumina amorfa, zeólitas, carvão ativado e, atualmente, peneiras mesoporosas.

1.2 MCM – 41

Em 1992 foi descoberta uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas chamada de M41S. A MCM-41 está incluída nesse grupo possuindo um arranjo hexagonal com poros uniformes com o tamanho variado de 15 Å a 100 Å. Além disso, ela possui alta área superficial e alta capacidade de sorção de hidrocarbonetos. Elas conseguem adsorver quantidades elevadas de adsorbatos devido à alta área e ao volume de poros (BECK, *et al.*, 1992). Porém, apesar da alta quantidade de grupos silanóis (Si-OH), a MCM-41 tem a inatividade como desvantagem, sendo necessário fazer impregnação de metais ou outros grupos para que ela seja ativa cataliticamente (ZENDEHDEL e ZAMANI, 2017).

Na síntese da MCM-41 a escolha do surfactante é de suma importância, visto que ele molda a estrutura e dimensões de poros da mesma. A Figura 4 representa a formação da peneira mesoporosa: o surfactante desenvolve hastes que se ordenam hexagonalmente, então os silicatos em solução são formados ao redor dessa estrutura (caminho 1). O outro caminho para esse mecanismo (caminho 2) envolve uma interação entre os ânions silicatos e as micelas do surfactante, formando o ordenamento hexagonal. (BECK, *et al.*, 1992)

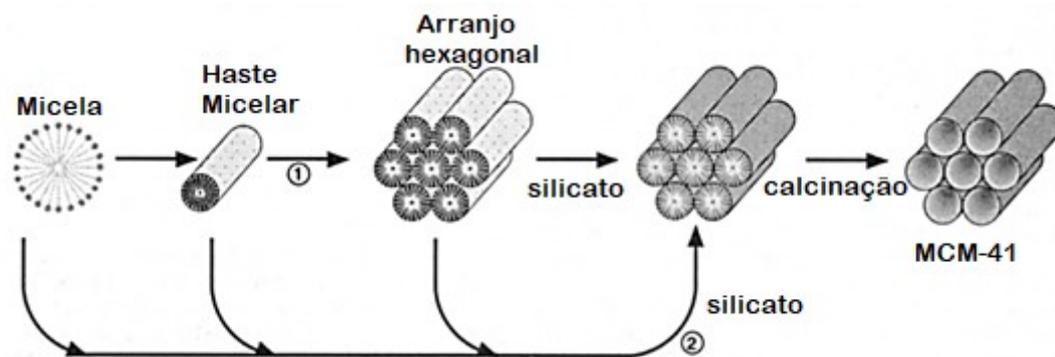


Figura 4- Possíveis caminhos da formação da MCM-41: (1) iniciação pela estrutura por cristal líquido (LCT) e (2) iniciação pelo ânion silicato. Fonte: (BECK *et al.*, 1992)

A estrutura da MCM-41 está diretamente relacionada às características do surfactante, como o tamanho da cadeia carbônica e a solução que ele é inserido. Sendo assim, a alteração do surfactante em relação ao tamanho da cadeia, ou a adição de um agente de expansão de micelas seria responsável pela alteração do tamanho dos poros. Porém, quanto maior o poro, menor foi o grau de ordenamento obtido nas pesquisas realizadas pela Exxon Mobil. (BECK, *et al.*, 1992)

Desde então, diversas pesquisas foram feitas a fim de controlar a porosidade e a estrutura da MCM-41. Em 1997, Voegtlin *et al.* estudaram a influência do pH na síntese da peneira mesoporosa MCM-41. O pH foi variado entre 12 a 8,5, sendo a síntese realizada a temperatura ambiente. Em pH 12, após a calcinação, a amostra perdeu o ordenamento. Em pH 11, foi possível observar a presença de microporos primários e secundários. No pH mais baixo foram obtidos mesoporos com diâmetros maiores de até 26 Å. Além disso, estudaram o efeito da calcinação na estrutura do material e concluíram que uma calcinação curta a 600°C aumentava o ordenamento da amostra ao passo que, uma calcinação mais prolongada causava queda na organização estrutural e aumentava o volume de microporos.

Grün *et al.* (1999) variaram a fonte de sílica e os *templates*, obtendo estruturas de MCM-41 com características diferentes. Também adicionaram um álcool de cadeia pequena,

como etanol e propanol, como co-solvente, o que permitiu um controle morfológico na síntese.

A variação da proporção surfactante/sílica também interfere no processo de cristalização. Chen *et.al.* (2002) apresentaram no trabalho um aumento considerável no processo de cristalização da MCM-41. Com uma proporção de 0,10 foram obtidas amostras com canais ordenados e grandes áreas superficiais BET.

A fim de obter MCM-41 com diferentes tamanhos de poros sem que houvesse a necessidade de mudança de surfactante ou da presença de um agente de expansão, Bastos *et.al.* (2003) realizaram um estudo no qual foi variado a temperatura e o tempo de síntese. Por fim, foram obtidas amostras com diâmetro de poros variando entre 30-47 Å. A cela unitária aumentou conforme foi aumentado o tempo e a temperatura de síntese, bem como maior foi a estabilidade hidrotérmica e a espessura das paredes dos poros.

Com isso, a MCM-41 foi amplamente usada em diversas áreas da catálise, principalmente como suporte, com as modificações necessárias para cada reação. O fluxograma representado na Figura 5 apresenta algumas aplicações encontradas na literatura.

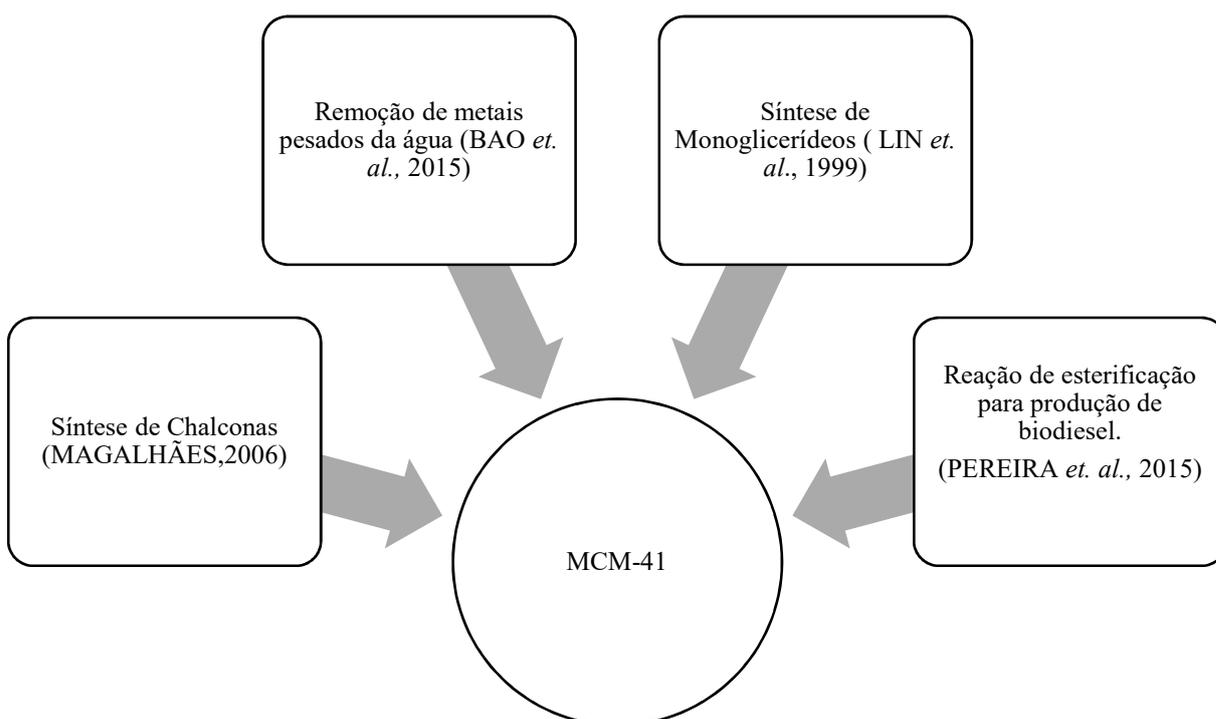


Figura 5 - Fluxograma com algumas aplicações da MCM-41.

1.3 SBA-15

Em 1998, pesquisadores da Universidade de Santa Bárbara, na Califórnia, divulgaram um novo tipo de peneira molecular desenvolvido. Dentre essa nova família, destaca-se a SBA-15, objeto de estudo desse trabalho. (ZHAO *et al.*, 1998)

A SBA-15 é concebida a partir copolímero tribloco como direcionador da sílica. Dessa forma, o resultado obtido foi de uma estrutura hexagonal com poros uniformes de aproximadamente 300 Å, ao passo que a MCM-41 possui poros com 20 a 30 Å. (ZHAO, *et al.*, 1998) Assim como a MCM-41, a SBA-15 ganhou espaço nos estudos da catálise heterogênea. Também tem uma vasta aplicação, competindo com a MCM-41 em muitas delas. Na Figura 6 há um fluxograma com alguns estudos em que a SBA-15 está inserida.

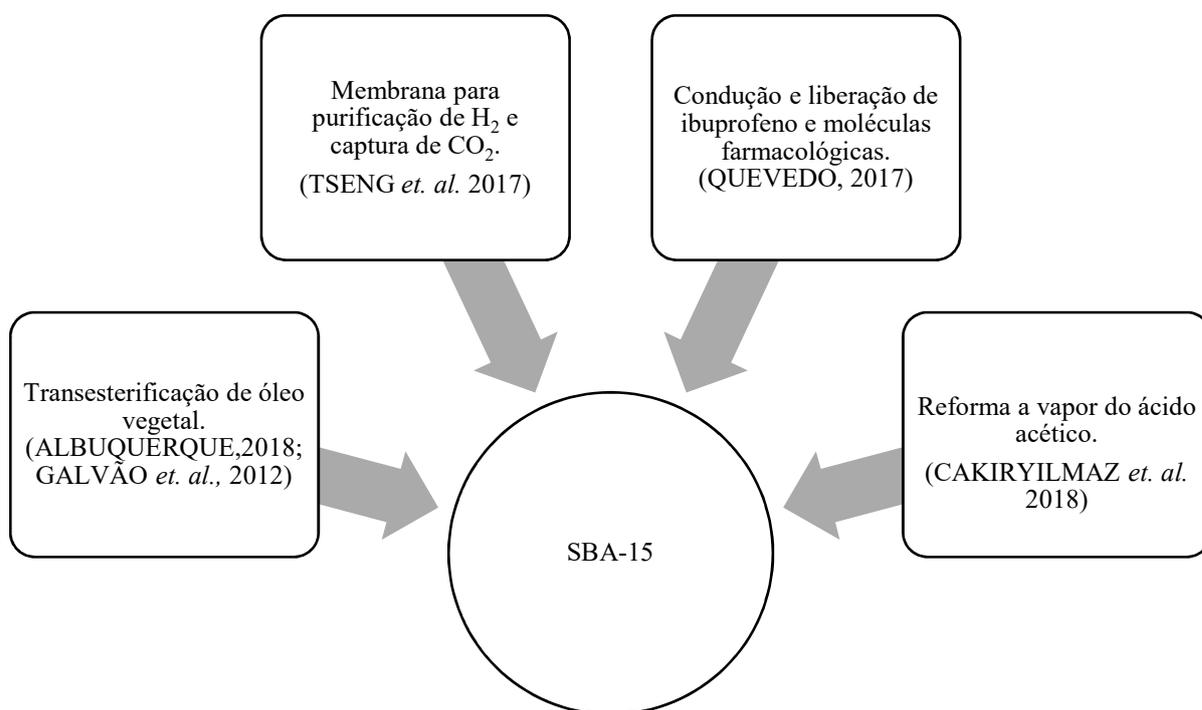


Figura 6 - Fluxograma com algumas aplicações da SBA-15.

No esquema apresentado na Figura 7, pode-se observar o processo de síntese da SBA-15: o surfactante Pluronic123 (P123) forma micelas que dão direção à sílica, dando origem ao arranjo hexagonal da peneira molecular. A reação acontece em meio ácido, com pH aproximadamente 1, resultando num produto altamente ordenado. O surfactante pode ser retirado por calcinação, liberando os poros e deixando livre uma mesoestrutura bem ordenada, com alta estabilidade hidrotérmica e paredes uniformes. (ZHAO, *et al.*, 1998)

Segundo Zhao *et al.* (1998) as paredes da SBA-15 são mais espessas do que da MCM-41, o que atribui à primeira alta estabilidade hidrotérmica. A variação da temperatura de síntese (34 °C a 140 °C) e do tempo (11 h a 72 h) da SBA-15 em solução reacional, pode resultar em diferentes características, como espessura das paredes e aumento ou diminuição dos poros.

Assim como a MCM-41, diversos estudos foram realizados frente à morfologia e aplicações da SBA-15. Wang *et al.*, (2015) realizaram a síntese da SBA-15 adicionando PVA (acetato de polivinila) em pó durante o preparo. Assim, conseguiram um material com parede com 53 Å, diâmetro de poros de 56 Å e alta estabilidade hidrotérmica. Houve mudanças na área superficial e volume dos poros com concentrações diferentes de PVA, mas a estrutura e estabilidade foi mantida.

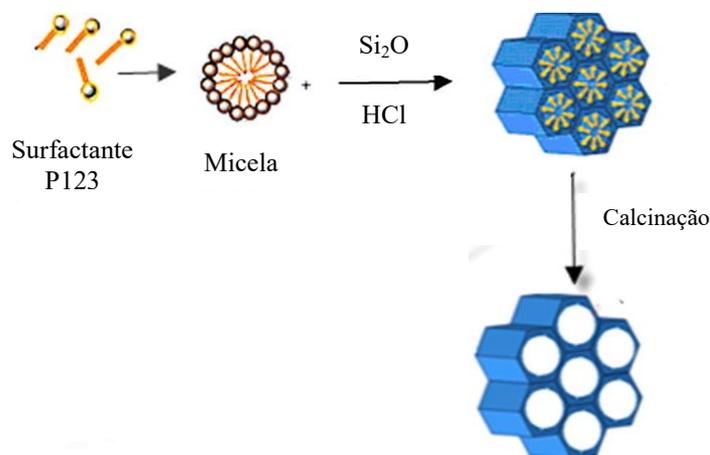


Figura 7 - Esquema da formação da SBA-15. Adaptado de Fonte: (EL-NAHHAL *et al.*, 2017)

Pensando nas influências dos parâmetros na estrutura da SBA-15, Koh *et al.* (2016) a sintetizaram variando a concentração de HCl, temperatura e tempo de síntese. Encontraram formas diferentes da peneira mesoporosa em diferentes concentrações do ácido, indo de esférica a forma de haste. Com a alteração do tempo e temperatura também houve mudanças na forma entre haste e fibras finas.

Postnova, Ha e Shchipunov (2017) investigaram o papel do surfactante P123 na síntese da SBA-15 a fim de otimizar o processo. Além de realizarem a pesquisa com o usual TEOS (tetraetil-ortosilicato), usaram como fonte de sílica o THEOS (tetra-tris (2-hidroxietil) ortosilicato), comparando as propriedades das amostras. Eles partiram do conhecimento de dois caminhos para a formação da SBA-15: um é a formação solução-gel, em que a sílica é formada simultaneamente a formação hexagonal pelo polímero P123; o outro consiste na formação de micelas esféricas pelo direcionador de estrutura, seguida pela transformação em uma mesofase hexagonal que será o modelo para a sílica.

Dessa forma, foi feito um estudo com diferentes concentrações de P123 e foi inferido que a estrutura, morfologia e porosidade da SBA-15 estariam relacionados à taxa que acontecem os dois processos. Assim, foi obtido um material ótimo em estrutura e organização com 10 % p/p de P123. A medida que foi reduzida a concentração do copolímero, houve favorecimento da formação de sílica amorfa. (POSTNOVA, HA e SHCHIPUNOV, 2017)

A outra parte do estudo concluiu que o uso de THEOS com resíduos de etilenoglicol é mais vantajoso frente ao TEOS. Isso é afirmado devido ao fato de não ser necessário o uso de ácido ou aquecimento para a síntese, além de boa reprodutibilidade. (POSTNOVA, HA e SHCHIPUNOV, 2017)

1.4 MCM-41 e SBA-15 modificadas

Como foi citado anteriormente, as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 são inativas, o que impede a aplicação em algumas reações sem que haja um tratamento prévio. Assim, muitos estudos são realizados ativando esses suportes e aplicando em alguma reação. Estudos com catalisadores heterogêneos ácidos são muito mais difundidos do que os que apresentam catalisadores heterogêneos básicos, mas muitas pesquisas estão sendo realizadas para a substituição dos catalisadores homogêneos básicos.

Em 2003, Ono realizou uma série de estudos com catalisadores básicos aplicados em diferentes reações. Usou suportes como alumina, zeólita, hidrotalcita, aluminofosfato oxinitrido (AIPON) e MCM-41 para síntese de catalisadores como bases fortes e fracas. Os sólidos foram avaliados em isomerização de alcenos e alcinos, condensação Aldólica, condensação de Knoevenagel, reações nitroaldólicas, adição de Michael, entre outras que requisitam bases como catalisador.

Zendeudel e Zamani (2017) suportaram uma base de Schiff em uma MCM-41. Inicialmente foi ancorado o 3-aminopropil-trietoxissilano (APTES) para então haver a complexação desse grupo com o cobre (II) e o níquel (II) ficando com a estrutura similar à Figura 8. Os catalisadores sintetizados foram testados em diversas reações que necessitam de catalisador básico, como a esterificação do ácido acético com dois tipos de álcoois diferentes, reação de Diels-Alder (com anidrido maleico e ciclopentadieno) e condensação Aldólica, com ciclohexanona e 4-X-benzaldeído (X= H, Me, Cl). Na reação de esterificação foi obtida uma alta conversão do ácido acético em temperatura moderada sem solvente. Todos os catalisadores em todas as reações obtiveram atividade catalítica e se mantiveram estáveis em até 5 ciclos.

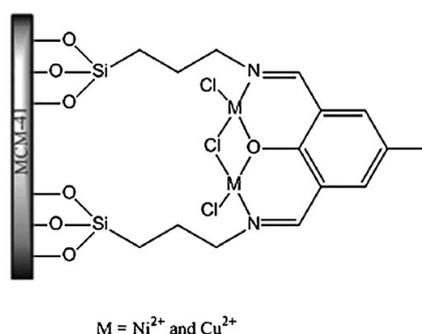


Figura 8- Esquema padrão do complexo. Fonte: (ZENDEHDEL e ZAMANI, 2017)

Nesse trabalho, foi realizado um estudo com o ancoramento de aminas nos suportes MCM-41 e SBA-15, aplicando em uma reação de Knoevenagel. Tal qual este, muitas pesquisas foram realizadas com aminas em peneiras mesoporosas aplicadas em diversas reações que requisitam catalisador básico.

Rodriguez *et al.* (2000) prepararam um catalisador heterogêneo como uma base forte de Bronsted com hidróxido de amônio quaternário ancorado em MCM-41. O catalisador desenvolvido foi avaliado em condensação de Knoevenagel, adição de Michael e condensação Aldólica. A reação de Knoevenagel, que é mais importante para esse trabalho, foi realizada com benzaldeído e cianoacetato de etila, usando clorofórmio como solvente. Depois de 1 hora de reação, a conversão foi de 88 %.

Foi realizado um teste com alguns solventes diferentes e os pesquisadores reportaram esses solventes em ordem decrescente de atividade: EtOH > CH₃CN > HCCl₃ > CCl₄. Observaram que quanto maior a polaridade do solvente, maior a taxa da reação. Por fim, foi observada atividade no catalisador básico nas reações propostas sob condições suaves. O catalisador se manteve estável na reação permitindo o reuso. (RODRIGUEZ, IBORRA, *et al.*, 2000)

MCM-41 com diferentes tamanhos de poros e com aminas ancoradas foram avaliadas em uma reação de condensação de Claisen-Schmidt no trabalho de Magalhães (2006). À sílica mesoporosa foram inseridos grupamentos aminos provenientes de duas fontes distintas: 3-aminopropil(trimetoxi)silano (APTS) e 3-etilenodiaminopropil(trimetoxi)silano (DAPTS). Ambos apresentaram atividade frente à reação proposta, sendo que o DAPTS apresentou atividade menor em relação ao APTS. Este apresentou conversão maior com o aumento da temperatura ao passo que o catalisador com DAPTS teve conversão máxima em 140 °C. Além disso, amostras com diâmetros de poros maiores também apresentaram maior atividade.

Bandyopadhyay *et al.* (2017) funcionalizaram a MCM-41, MCM-48 e SBA-15 com amina. As amostras foram deixadas 12h sob refluxo com tolueno e 3-aminopropiltrióxissilano (APTES). Segundo as caracterizações, a estrutura dos materiais se manteve inalterada depois da funcionalização. A avaliação catalítica foi realizada com a transesterificação da triacetina com metanol obtendo uma conversão de 34 % para a MCM-41-NH₂, 37 % para a SBA-15-NH₂ e 78 % para a MCM-48-NH₂ a 65 °C, depois de 4,5 h de reação. Visto que a conversão da triacetina depende da basicidade, a conversão é aumentada conforme aumenta a concentração de amina.

1.5 Catalisador básico na Condensação de Knoevenagel

A condensação de Knoevenagel é muito relevante pois ela permite a síntese de importantes produtos para indústrias farmacêuticas, como drogas terapêuticas e anti-hipertensivos, por exemplo. Com essa reação é possível modificar uma grande estrutura para que se adeque ao fim desejado.

A reação acontece entre um composto carbonílico e um composto metileno ativo em presença de uma base. Inicialmente, era comum o uso de piridina, piperidina e algumas bases alcalinas como catalisador do meio. Hoje em dia, pensando na química verde e diversos outros fatores citados anteriormente, esses catalisadores estão sendo substituídos por catalisadores heterogêneos. (ZHANG, *et al.*, 2004)

O esquema representado na Figura 9 mostra o mecanismo padrão de uma condensação de Knoevenagel com reagentes hipotéticos composto de um metileno ativo e um aldeído gerando um éster. A base abstrai um dos prótons ácidos do metileno ativo gerando o carbânion. Em seguida, o carbânion ataca o carbono da carbonila do aldeído deslocalizando a ligação π da carbonila. Por fim, o catalisador retira o segundo hidrogênio ácido do metileno ativo. O par de elétron do carbânion promove uma eliminação expulsando a hidroxila, que abstrai o próton do catalisador, formando água e restaurando novamente o catalisador (FERREIRA, 2016).

As reações de Knoevenagel envolvendo aldeídos são melhores promovidas do que as que envolvem cetonas. Isso acontece devido aos efeitos estéricos e indutivos que provocam a diminuição da eletrofilicidade do carbono do grupo carboxílico, no caso dos aldeídos. Dessa

forma, há o desfavorecimento do ataque do carbânion intermediário formado na reação. (MOUSSAOUI e SALEM, 2007)

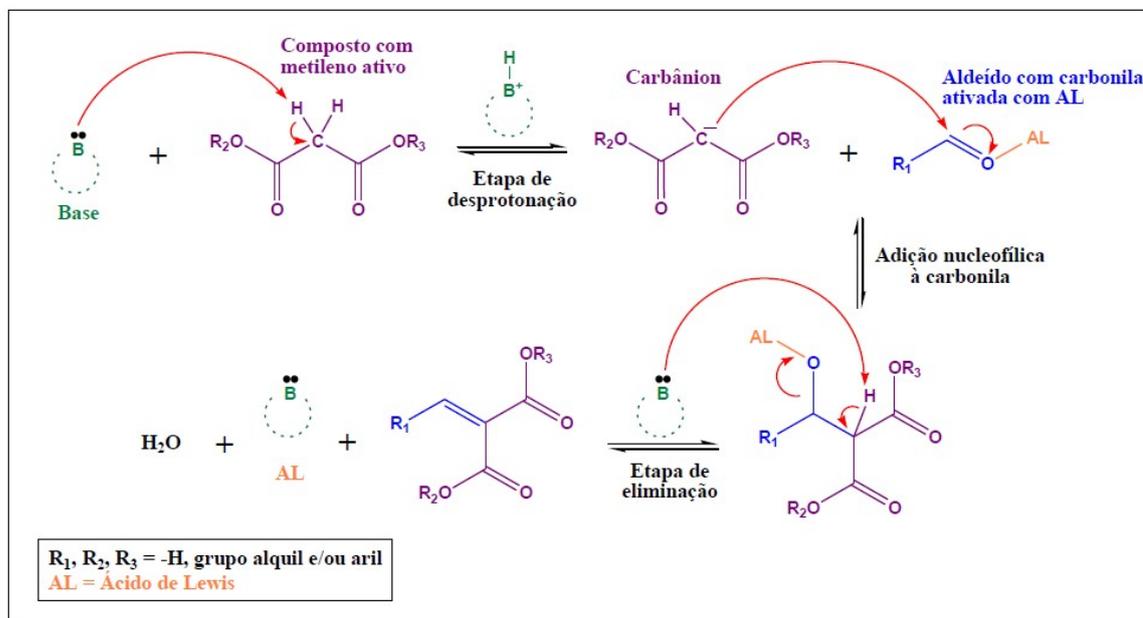


Figura 9 - Mecanismo de uma reação de Knoevenagel. Fonte: (FERREIRA, 2016)

Muitos estudos têm sido realizados para substituir os catalisadores homogêneos. Como catalisadores com aminas são os mais usados na condensação de Knoevenagel, grande parte das pesquisas visa ancorar um grupamento amina em um suporte e aplicá-lo. Em 1999, Choudary e colaboradores ancoraram o DAPTS na MCM-41 (Figura 10) e aplicaram em uma condensação Aldólica e de Knoevenagel.

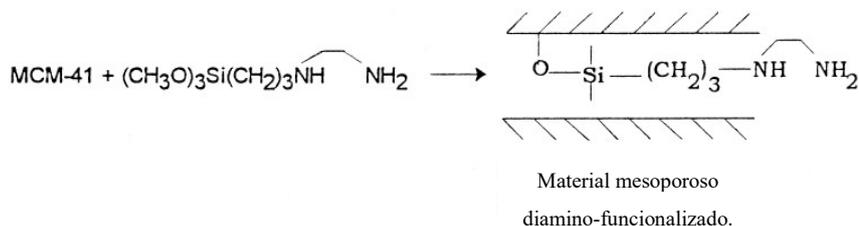


Figura 10 - Esquema da funcionalização da MCM-41. Fonte: (CHOUDARY *et al.*, 1999)

Foi obtida conversão total na reação de Knoevenagel, em presença de tolueno. Quanto à condensação Aldólica, a conversão foi alta, mas menor do que na condensação de Knoevenagel. Além disso, os pesquisadores concluíram que o catalisador desenvolvido seria um ótimo candidato para o uso comercial e possui algumas vantagens frente ao catalisador líquido, como: alta atividade em condições menos severas, fácil separação e possibilidade de reutilização por diversos ciclos. (CHOUDARY, *et al.*, 1999)

Kubota *et. al.* (2004) realizaram testes em diversos catalisadores alcalinos, entre eles MCM-41 e SBA-15 que foram funcionalizadas com APTS em tolueno. Os catalisadores com poros maiores apresentaram maior atividade e não foi observada queda de atividade depois de três repetições. Houve queda na atividade quando a reação era realizada sem o uso do solvente.

Em 2009, Parida e Rath realizaram um estudo detalhado sobre a ação da MCM-41 amino-funcionalizada na reação de Knoevenagel do benzaldeído com o malonato de dietila, avaliando a produção de ácido cinâmico. Primeiramente, eles sintetizaram a MCM-41 funcionalizada de dois modos distintos: pós-síntese e por co-condensação. Assim, foram feitos testes da atividade catalítica, efeito da temperatura, efeito da quantidade de catalisador e efeito do tempo de reação.

O catalisador funcionalizado após a síntese apresentou menor conversão frente aos co-condensados. Estes apresentaram conversão de 78 a 92 % conforme era aumentada a porcentagem de amina no catalisador. O aumento da conversão, com redução da seletividade para o ácido cinâmico, foi observada com o aumento da temperatura do meio reacional. À temperatura ambiente é favorecida a formação de ácido cinâmico, ao passo que, com o aumento da temperatura a formação do éster malônico é favorecida. (PARIDA e RATH, 2009)

Além disso, a quantidade de catalisador também foi avaliada, visto que é um parâmetro importante comercialmente. O teste foi realizado com quantidades entre 0,015 g a 0,025 g. Conforme o esperado, com o aumento da quantidade de catalisador, que é a base do meio, maior é a conversão que ficou entre 70 – 92 %. A mesma percepção é aplicada em relação ao tempo. Quanto maior o tempo de reação, maior foi a conversão e seletividade para o ácido cinâmico. Após as 24 h de reação, não houve alteração significativa dos valores avaliados. (PARIDA e RATH, 2009)

Por fim, os catalisadores apresentaram redução de atividade em 4 % após três ciclos e foi observado que o método de funcionalização que usa a co-condensação gera um catalisador básico melhor do que a amina foi ancorada após a síntese.

Sugino *et. al.* (2011) teve dificuldade ao aplicar a MCM-41 nitrogênio metilado à sílica da rede, pois essa peneira mesoporosa é facilmente destruída em uma nitrilação ou metilação por causa das paredes que são mais finas e frágeis, ao contrário da SBA-15. Ao comparar a atividade da MCM-41 e SBA-15 funcionalizadas em uma reação de Knoevenagel, foi observado que são muito próximas e as diferenças pequenas são em relação ao número de sítios ativos.

Além das sílicas mesoporosas, outros catalisadores foram usados em reações de Knoevenagel com ancoramento de grupo amino, gerando importantes resultados. Parida *et. al.* (2010), por exemplo, utilizaram um catalisador mesoporoso de Zircônia amino-funcionalizado (aminopropiltrimetoxissilano) na reação de Knoevenagel com Malonato de dietila e Benzaldeído, obtendo um rendimento de 89% do ácido cinâmico.

Varadwaj *et. al.* (2013) sintetizaram a Montmorillonita com grupo APTES (aminopropiltrióxissilano) e com grupo AAPTMS (N-2-amino-etil-3-aminopropiltrimetoxissilano). Fizeram a avaliação catalítica em uma reação de Knoevenagel com malonato de dietila e benzaldeído na produção do ácido cinâmico, sem o uso de solvente, à temperatura ambiente. Foi estudada a melhor proporção benzaldeído: malonato de dietila para a produção do produto, assim, foi determinado que a proporção 1:2 resultava na melhor conversão (97 %) e seletividade (99 %) em 12 h de reação. Porém, com o aumento da

concentração de malonato, havia queda na seletividade e a conversão se manteve praticamente a mesma. Por fim, os pesquisadores estudaram a influência da quantidade de catalisador no sistema, variando de 0,02 a 1,00 g. Assim, obtiveram o resultado de que entre 0,02 a 0,05 g, conforme foi aumentada a quantidade de catalisador, foi aumentada a conversão.

Recentemente, Rana *et. al.* (2017) prepararam um grafeno modificado, também com APTS na Reação de Knoevenagel, sem o uso de solventes, obtendo 94 % de conversão e 99 % de seletividade em relação ao ácido cinâmico, em temperatura ambiente.

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a influência do tamanho de poros e concentração de grupos básicos na reação de Knoevenagel. Esse estudo é realizado na ausência de solventes, que atualmente são grandes problemas, tanto para a obtenção quanto para o descarte. Assim, MCM-41 e SBA-15 modificadas foram aplicadas visando uma reação mais rápida e mais limpa.

1.6 Caracterização

Ao sintetizar um catalisador é importante caracterizá-lo a fim de aprimorar o estudo e entender a influência que ele exerce no meio reacional. Muitas análises são usadas para esse fim, dessa forma um catalisador pode ser caracterizado quanto às propriedades texturais, composição e acidez/basicidade. Para caracterização dos catalisadores desse trabalho foram usadas: difração de Raios-X (DRX), adsorção e dessorção de Nitrogênio, titulação indireta e análise termogravimétrica (TGA).

1.6.1 Difração de Raios-X

A difração de raios X é usada na identificação da fase estrutural do catalisador. Além disso, é possível observar mudança na estrutura cristalina após modificações.

Os raios X são ondas eletromagnéticas curtas geradas pela mudança de aceleração de elétrons ou transições eletrônicas orbitales. Usualmente, as leituras dos raios X são feitas entre 0,1 Å até 25 Å. (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002) Em estruturas cristalinas pode-se obter um difratograma padrão da estrutura em um determinado ângulo. Dessa forma, os picos dos difratogramas funcionariam como uma impressão digital de cada estrutura. Então, torna-se possível identificar os cristais analisados. (BRANDON e KAPLAN, 2008)

Quando uma radiação é incidida sobre uma superfície, há o espalhamento dos raios X. Assim, conforme a Figura 11, quando uma radiação de comprimento de onda λ é incidida sobre uma superfície em um ângulo Θ , ocorre a difração dos raios X com o mesmo ângulo Θ . Essa foi a forma que W.L. Bragg tratou a difração de raios X nos cristais. (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002), (BRANDON e KAPLAN, 2008), (KAUFMANN, 2003)

Sabendo disso, Bragg escreveu a equação 1, que determina condições para que haja uma interferência construtiva num ângulo de incidência Θ :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

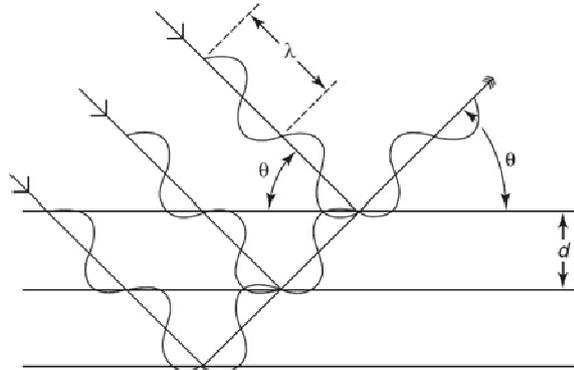


Figura 11 - Incidência de raios X sobre uma superfície cristalina. Fonte: (ROCHA, NUNES e HIRSCH, 2009)

Neste estudo foram sintetizadas as peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41. Logo, torna-se fundamental o conhecimento de um difratograma de raios X padrão de ambas as amostras, como pode ser visto nas figuras 12 e 13, respectivamente. Como ambas tem basicamente a mesma estrutura hexagonal, diferindo apenas no tamanho dos poros, os difratogramas são semelhantes. A diferença observada é que no caso da SBA-15, o difratograma apresenta picos deslocados para ângulos mais baixos, devido aos tamanhos dos poros, que são maiores do que a MCM-41.

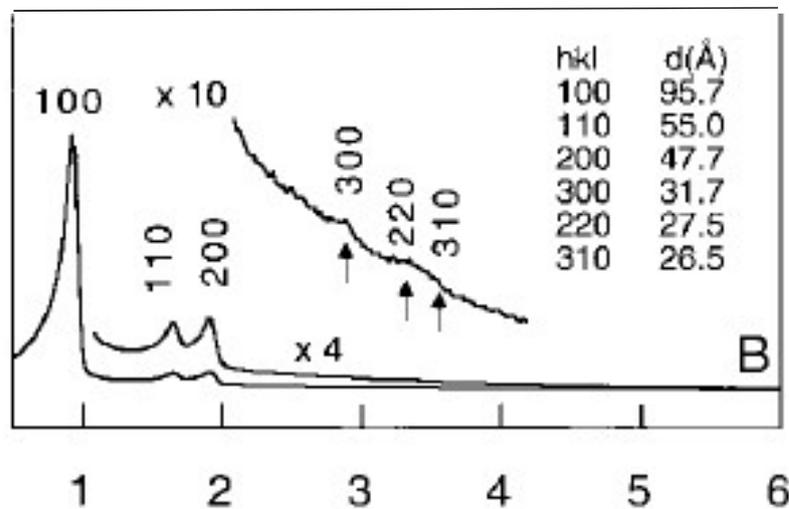


Figura 12 - Difratograma SBA – 15. Fonte: (ZHAO, *et al.*, 1998)

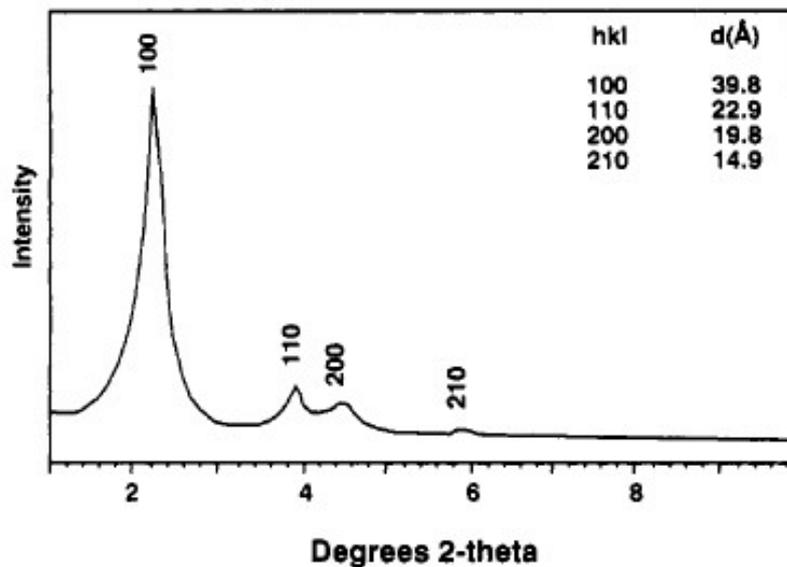


Figura 13 - Difratoograma MCM-41. Fonte: (BECK *et al.*, 1992)

1.6.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Leofanti *et al.* (1998) ressaltam a importância de conhecer a estrutura morfológica do catalisador, visto que dessa forma é possível aprimorar os métodos de síntese para que seja obtido o resultado desejado. Além disso, entendendo a morfologia do sólido, torna-se viável a compreensão da ação e comportamento do catalisador no meio reacional.

Alguns métodos mais importantes para caracterização da morfologia do sólido, usando a técnica de adsorção de N₂, estão descritas no Quadro 1. A técnica de adsorção de nitrogênio gera a isoterma de adsorção que tem seu formato dependente da textura dos sólidos. Existem 6 tipos de isotermas estudados, porém, somente 4 são usadas nas caracterizações de catalisadores, como pode-se observar na Figura 14 (LEOFANTI *et al.*, 1998). A isoterma característica da MCM-41 e SBA-15 é do tipo IV, que apresenta uma distribuição estreita de poros.

Quadro 1 - Métodos de caracterizações morfológicas.

Técnica	Método	Informação	Microporos	Mesoporos
Adsorção de N ₂ a 77 K	BET	Área superficial		X
	t-plot			X
	a _s -plot			
	BJH	Área superficial = f(tamanho de poro)		X
	DFT		X	X
	t-plot	Volume de poro	X	X
	a _s -plot		X	X
	DR		X	
	BJH			X
	MP	Volume de poro = f(tamanho de poro)	X	
	DFT		X	
	BJH			X

. (Adaptado de Fonte: LEOFANTI *et. al*, 1998)

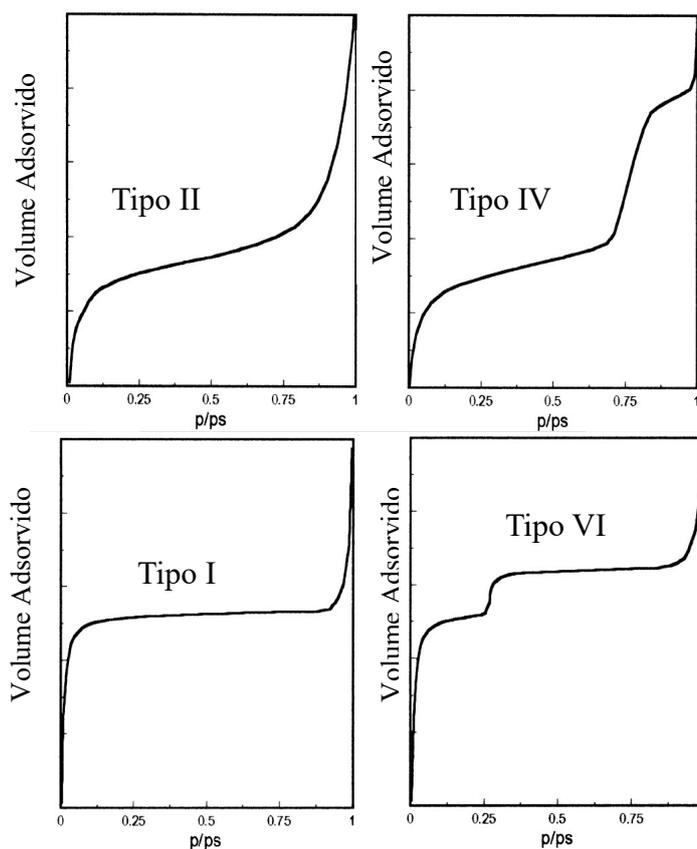


Figura 14 - Isothermas características de catalisadores. Fonte: LEOFANTI *et.al*. 1998.

1.6.3 Titulação Indireta

A titulação indireta, também chamada de retrotitulação, é definida por Skoog *et al.* (2015), em seu glossário, como: “titulação de um excesso de uma solução padrão que tenha reagido completamente com o analito”. Essa técnica é usada quando não há indicador adequado para a titulação, quando há problemas de solubilidade ou quando a reação ocorre lentamente, sendo incompatível com uma titulação direta. Dessa forma é necessário que uma solução padrão (solução com concentração conhecida) seja adicionada ao meio para que reaja com o analito e então o excesso dessa solução será titulada. (SKOOG, *et al.*, 2005)

1.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste em um aumento de temperatura controlado, ao passo que a massa da amostra analisada é monitorada. As perdas de massa estão relacionadas a fenômenos físicos, como dessorção, vaporização e sublimação; decomposição do material e oxidação do mesmo. (KAUFMANN, 2003) (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002)

Para o auxílio da interpretação da curva termogravimétrica, existe uma técnica que insere a primeira derivada correspondente, conhecida como DTG (*Derivative thermogravimetry*). Essa técnica apresenta uma curva com picos nas perdas de massa mais significativos. (KAUFMANN, 2003)

CAPÍTULO II

2 Materiais e métodos

Neste capítulo serão abordadas as técnicas utilizadas para a síntese da MCM-41 e SBA-15 com grupamentos amino ancorados. Além disso, serão abordadas as caracterizações dos catalisadores preparados para o estudo e avaliação catalítica dos mesmos em uma reação de Knoevenagel.

Para que o estudo desse trabalho fosse viável, foram utilizados os seguintes materiais listados no Quadro 2:

Quadro 2 - Reagentes usados na Pesquisa

Reagente	Fórmula Molecular	Fabricante	Sigla
Ácido Clorídrico, P.A	HCl	ISO FAR	-
Brometo de Cetiltrimetilamônio (CETREMIDE)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	VETEC	CTABr
Aerosil 200	SiO ₂	SIGMA-ALDRICH	-
Hidróxido de Tetrametilamônio 25 %	C ₄ H ₁₃ NO	VETEC	TMAOH
Tetraetilortosilicato	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	SIGMA-ALDRICH	TEOS
Pluronic 123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	SIGMA-ALDRICH	P123
3-etilenodiaminopropil trimetoxissilano, 97%	C ₈ H ₂₂ N ₂ O ₃ Si	ALDRICH	DAPTS
Tolueno (toluol) seco P.A.	C ₆ H ₅ CH ₃	VETEC	-
Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	VETEC	-
Trietilamina	C ₆ H ₁₅ N	ISO FAR	-
Malonato de Dietila 99 %	C ₇ H ₁₂ O ₄	ALDRICH	-
Metanol	CH ₃ OH	VETEC	-

Fonte: A autora

2.1 Síntese das amostras

2.1.1 Síntese da Si-MCM-41

A metodologia da síntese da Si-MCM-41 foi baseada em Corma, *et al.* (1998), mantendo as mesmas proporções para o gel de síntese. Corma, *et al.* (1998) afirmaram que a temperatura de reação e o tempo de cristalização são essenciais para o ajuste do tamanho dos poros. Dessa forma, esse fatores foram modificados na síntese da Si-MCM-41.

Para o preparo, foi mantida a proporção molar de 1,0 SiO₂: 0,28 TMAOH: 0,12 CTABr: 100 H₂O. Dessa forma, foi feita a solução A com 3,2 g de aerosil 200 (fonte de sílica) em 32,02 g da solução 25 % de TMAOH (hidróxido de tetrametilamônio 25 %), agitando por 15 minutos. Concomitantemente foi preparada a solução B com 13,58 g de CTABr (brometo de cetiltrimetilamônio) em 535,72 g de água deionizada, com agitação magnética por 15 minutos.

Em seguida, adicionou-se a solução A em B, agitando por 10 minutos e por fim, 15,47 g de aerosil 200 foram acrescentados sob agitação. O sistema permaneceu em agitação magnética por 30 minutos. Depois a solução resultante foi transferida para reatores com Teflon (Figura 15) e aquecida de acordo com a Tabela 1. Os tempos e temperaturas de aquecimento foram alterados para que fosse possível realizar o ajuste do diâmetro de poros, conforme o objetivo desse trabalho.

Tabela 1 - Temperatura x Tempo de síntese das amostras de MCM-41.

Temperatura	Tempo
150 °C	24 h
	48 h
	72 h
	10 dias
100 °C	5 dias



Figura 15 - Reator com Teflon

Após o período de aquecimento, as amostras foram filtradas com auxílio de bomba à vácuo e papel de filtro quantitativo ($d = 18,5$ cm, VETEC) e levadas para secagem à 100 °C em estufa por uma noite. Depois desse processo as amostras foram calcinadas à 540 °C em ar por 8 horas em uma mufla a fim de eliminar cátions orgânicos para que os poros dos suportes fossem liberados. Esse processo de aquecimento está esquematizado na Figura 16.

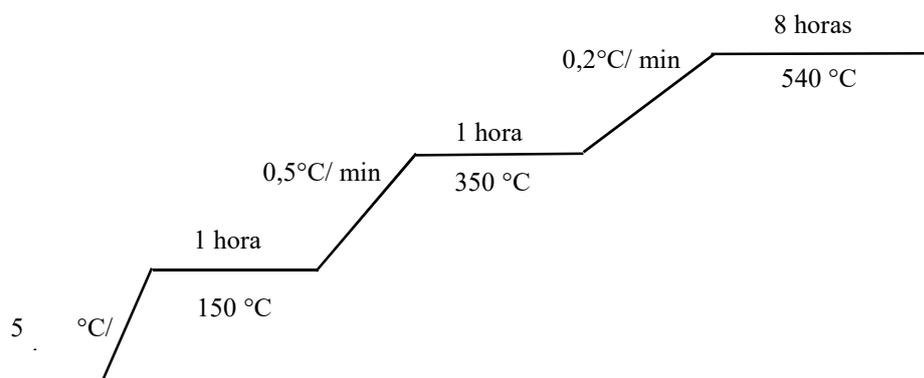


Figura 16- Rampa de aquecimento para calcinação.

2.1.2 Síntese da Si-SBA-15

A Si-SBA-15 foi preparada em meio ácido com um copolímero tribloco como surfactante, como em Zhao, *et al.* (1998). A síntese realizada foi baseada em (WANG, GE e BAO, 2015).

Para o preparo, foi mantida a proporção molar de 60 SiO_2 : $1,0 \text{ P123}$: 345 HCl : $9000 \text{ H}_2\text{O}$. Sendo assim, $102,90$ g de HCl foram adicionados a $440,20$ g de água deionizada. Então, $18,03$ g de Pluronic P123 foram dissolvidos na solução preparada e agitados por 10 minutos. Em seguida, foram adicionados $38,87$ g de TEOS (tetraetilortosilicato) e o sistema foi mantido sob agitação mecânica por 16 h à temperatura ambiente.

A solução resultante foi transferida para reatores com Teflon (Figura 15) e aquecida a 100 °C por 24 h, 48 h e 72 h em uma estufa.

Assim como na síntese da MCM-41, após o período de aquecimento, as amostras foram filtradas com auxílio de bomba à vácuo e papel de filtro quantitativo ($d = 18,5$ cm, VETEC) e levadas para secagem à 100 °C em estufa por uma noite. Depois desse processo as amostras foram calcinadas à 540 °C em ar por 8 horas em uma mufla a fim de eliminar cátions orgânicos para que os poros dos suportes fossem liberados. A rampa de aquecimento é a mesma usada na síntese anterior, e está representada na Figura 16.

2.1.3 Inserção do grupamento amino.

A inserção do grupamento amino foi baseada na metodologia usada por Magalhães (2006). Foi usado o DAPTS como precursor. O esquema representado na Figura 17 apresenta a reação do suporte com o precursor.

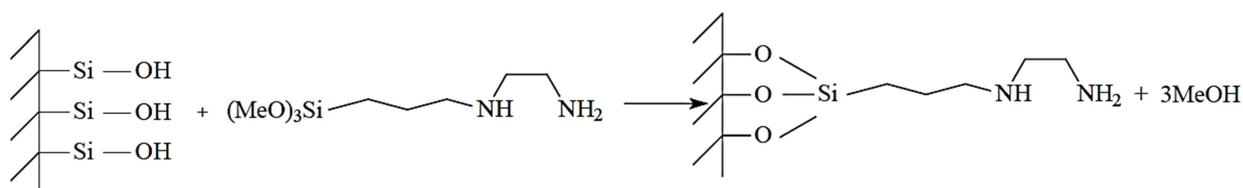


Figura 17- Esquema da reação do suporte com o precursor com amina - (DAPTS). Fonte: (MAGALHÃES, 2006)

O ancoramento foi realizado usando 4 g dos suportes preparados, suspensos em 60 mL de tolueno. Sob agitação, foram adicionados 4 g de DAPTS à suspensão e o sistema foi mantido sob refluxo por 2 horas. Em seguida, foi feita uma destilação simples por 30 minutos a 105°C, a fim de retirar o metanol formado, deslocando o equilíbrio da reação. Após a destilação, mais 20 mL de tolueno foram acrescentados e o sistema foi levado novamente a refluxo com agitação por mais 30 minutos. A suspensão foi filtrada e o sólido obtido lavado com tolueno e água deionizada. O produto foi seco à 60 °C por uma noite.

2.1.4 Nomenclatura das amostras

As amostras foram identificadas conforme o tipo de peneira molecular, tempo e temperatura de aquecimento. Todos os suportes sintetizados foram ativados com o grupo amino proveniente do DAPTS, deixando-os básicos. Assim, as análises foram realizadas com os suportes ativos e inativos. Às amostras ativadas, foi acrescentada a letra D ao fim da nomenclatura. No Quadro 3 estão apresentadas as nomenclaturas com detalhes.

Quadro 3 - Nomenclatura das amostras

Nomenclatura	Peneira	Tempo	Temperatura
M150-24	MCM-41	24 h	150 °C
M150-48	MCM-41	48 h	150 °C
M150-72	MCM-41	72 h	150 °C
M150-240	MCM-41	10 dias	150 °C
M100-120	MCM-41	5 dias	100 °C
S100-24	SBA-15	24 h	100 °C
S100-48	SBA-15	48 h	100 °C
S100-72	SBA-15	72 h	100 °C

Fonte: A autora

2.2 Caracterização

Para caracterização das amostras sintetizadas foram usadas as técnicas de difração de raios X (DRX), adsorção/dessorção de nitrogênio, análise termogravimétrica (ATG) e titulação indireta.

2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho foi feita a análise por difração de raio-X a fim de verificar se houve formação das estruturas sintetizadas, além de verificar o grau de ordenamento. Após a modificação para que o catalisador se tornasse básico, foi realizado o DRX para verificar se houve perda de estrutura. Para essa análise foi usado o aparelho Rigaku – Miniflex II (Figura 18), operando com tensão 30 kV e corrente de 15 A. A varredura foi feita com ângulo de $1,1$ a 10° (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise Heterogênea do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).



Figura 18 - Rigaku – Miniflex II.

2.2.2 Adsorção e dessorção de Nitrogênio

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada no ASAP 2020 – Micrometics, a 77 K (-196°C) (Figura 19) no Laboratório de Catálise Heterogênea do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ. Antes da análise foi necessário realizar um pré-tratamento a 300°C por 12h sob vácuo, em aproximadamente 0,10 g da amostra. Com as isotermas foi possível avaliar a área superficial pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), volume total de mesoporos e distribuição de tamanho de poros pelo método Broekho-deBoer (BROEKHOFF e DEBOER, 1967) (BROEKHOFF e DEBOER, 1968), e área superficial externa, volume de microporo e de mesoporos primários foram determinados por t-plot.



Figura 19- ASAP 2020 – Micrometics

2.2.3 Titulação Indireta

Neste trabalho, a titulação foi usada com o intuito de verificar a basicidade dos catalisadores sintetizados. Aminas são bases fracas (SOLOMONS e FRYHLE, 2005), por esse motivo e pelo fato de haver muitos caminhos de reação, visto que o material de trabalho é poroso, a titulação realizada foi a indireta, mantendo o meio reacional em contato por 24 h antes da quantificação.

Foram adicionados 20,00 mL de HCl 0,1 mol/L e 0,10 g de catalisador em um erlenmeyer. A suspensão foi deixada em repouso por 24 h, com os erlenmeyers fechados. Esse preparo foi feito para os suportes sem o grupamento básico e para os catalisadores com grupamento básico. Um branco, contendo 20,00 mL de HCl também foi deixado em repouso por 24 h para posterior titulação.

Após as 24h, foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína, como indicador, às suspensões. Estas foram tituladas contra uma solução de NaOH 0,09497 mol/L, previamente padronizada com o biftalato de potássio.

Por fim, foi calculada a diferença do volume de NaOH consumido pelos suportes sem o grupamento básico e os catalisadores básicos (equação 2). Sabendo a concentração do HCl (equação 3), foi possível calcular os mols consumidos do ácido pelos catalisadores funcionalizados (equação 4). Dessa forma, com a equação 5, foram calculados os mols do grupamento amino presentes em 0,10 g de catalisador, baseados na reação da Figura 20.

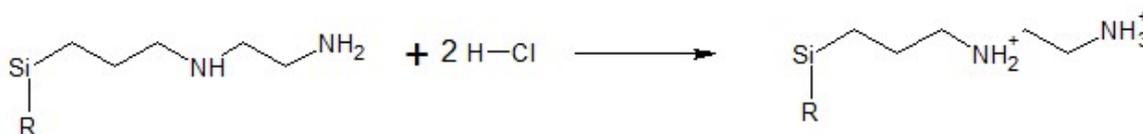


Figura 20 - Reação do DAPTS com HCl.

$$V_B - V_C = V_D \quad (2)$$

$$20,00 \times C_{HCl} = V_B \times 0,09497 \quad (3)$$

$$C_{HCl} = \frac{V_B \times 0,09497}{20,00}$$

$$C_D = \frac{C_{HCl} \times V_D}{1000} \quad (4)$$

$$2C_D = C_{DAPTS} \quad (5)$$

Onde,

V_B = Volume médio de NaOH consumido pelo Branco.

V_C = Volume de NaOH consumido pela suspensão com catalisador.

V_D = Volume de NaOH correspondente à diferença entre V_B e V_C .

C_{HCl} = Concentração da solução de HCl calculada a partir da solução padronizada de NaOH.

C_D = N° de mmols de HCl consumidos durante a reação com o catalisador.

C_{DAPTS} = N° de mmols de DAPTS presentes em 0,10 g de catalisador.

2.2.4 Análise termogravimétrica (ATG)

Para essa análise foi usado TGA-50, Shimadzu (Figura 21), com atmosfera inerte de Nitrogênio com vazão de 20 mL/min. O aquecimento foi a partir da temperatura ambiente até 1100 °C numa razão de 10 °C/min, usando por volta de 10 mg de amostra em um cadinho de platina. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise Heterogênea do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ.



Figura 21- TGA 50, Shimadzu.

2.3 Avaliação catalítica

Para que fosse testada a eficácia dos produtos sintetizados e caracterizados, foi realizada uma avaliação catalítica em uma reação de Knoevenagel. A Figura 22 apresenta a reação entre o benzaldeído e o malonato de dietila. Segundo Angelescu et al. (2006), os produtos formados são o ácido cinâmico, o cinamato de etila e o benzilidenomalonato de dietila.

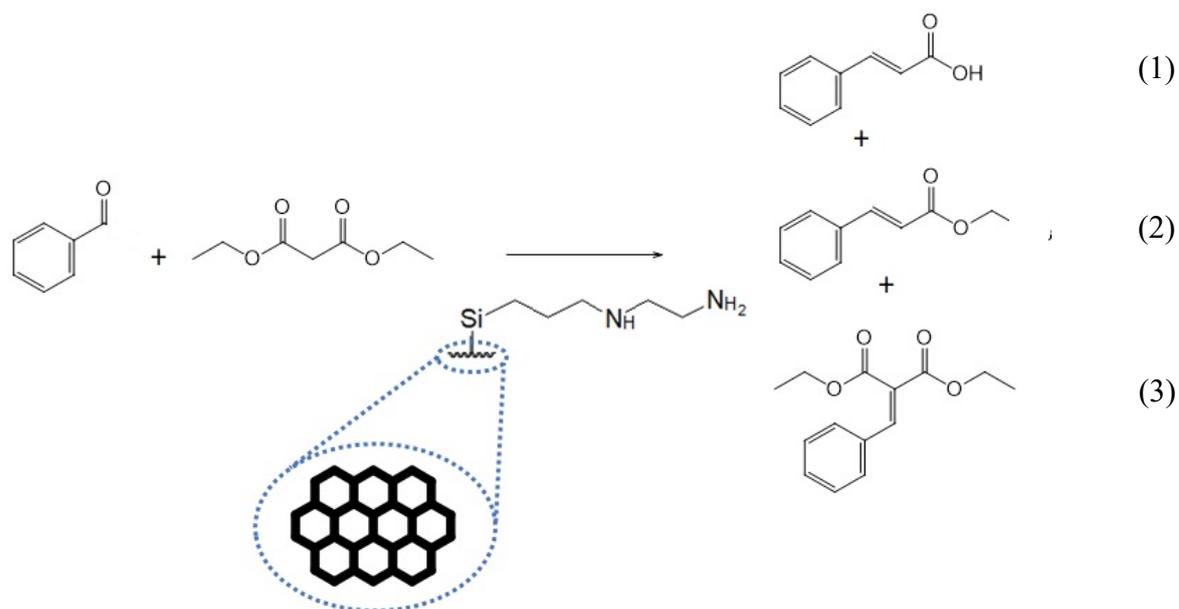


Figura 22 - Reação benzaldeído com malonato de dietila produzindo (1) Ácido Cinâmico, (2) Cinamato de etila e (3) Benzilidenomalonato de dietila.

Para o teste foi adicionado 0,10 mol de benzaldeído e 0,15 mol de malonato de dietila em um balão de fundo redondo de 3 bocas de 100 mL. O sistema foi colocado sob agitação e aquecimento até que fosse iniciado o refluxo em aproximadamente 105 °C. Com o início do refluxo, foi adicionado 1 g do catalisador preparado (correspondente a aproximadamente 3% dos reagentes), recém secado em estufa a 100°C, e assim iniciada a contagem do tempo de reação. A cada 10 minutos foram retiradas alíquotas para que fossem posteriormente analisadas em um cromatógrafo a gás a fim de verificar a formação dos produtos. A reação foi mantida sob refluxo, por 180 minutos para que fosse avaliada a conversão, atividade e seletividade do catalisador.

Para esse teste foi usado o Cromatógrafo a Gás Varian 450-CG equipado com a coluna CP-SIL-5CB com 50 m de comprimento e 320 µm de diâmetro interno e um detector de ionização de chama. A coluna foi aquecida a 160°C por 11 minutos, seguida de elevação de temperatura com rampa de 25 °C/min até 300 °C por 6 minutos. O detector foi deixado a temperatura de 250 °C e o injetor a 270 °C.

A fim de identificar os picos resultantes do cromatógrafo a gás, uma alíquota do fim da reação foi analisada em um cromatógrafo a gás Shimadzu QP-2010 Plus equipado com um espectrômetro de massas e uma coluna capilar HP-5. O cromatograma obtido pode ser visto no ANEXO A. Com ele foi feita a identificação dos produtos da reação de Knoevenagel, confirmando a formação dos mesmos bem como a posição no cromatograma do teste catalítico.

Além disso, foi efetuado um teste com MCM-41 e SBA-15 inativas para que fosse provado que não há atividade sem a funcionalização delas. O teste foi feito sob as mesmas condições da reação com os catalisadores ativos.

CAPÍTULO III

3 Resultados e Discussão

Nesse capítulo estarão presentes os resultados obtidos desse estudo a partir dos procedimentos descritos no capítulo II. Além disso, as discussões pertinentes aos resultados também farão parte do capítulo.

3.1 Caracterização

3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 23 são apresentados os difratogramas das MCM-41 inativas. As peneiras moleculares foram sintetizadas com variação de temperatura e tempo de síntese a fim de resultar em tamanhos de poros diferentes. Comparando os difratogramas obtidos com o padrão que consta na Figura 13, pode-se observar que, mesmo com a variação de tamanhos de poros, foram mantidos os 4 picos característicos da MCM-41 (100, 110, 200 e 220), indicando assim que não houve perda de ordenamento ou alteração na estrutura hexagonal.

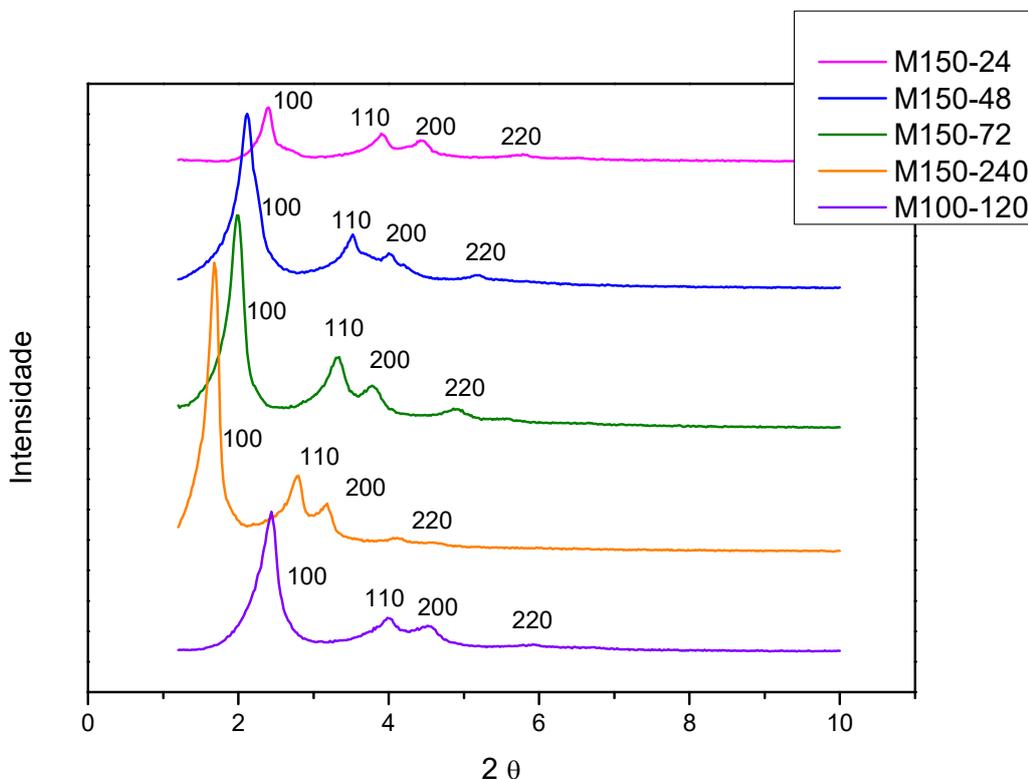


Figura 23 - Difratograma de raios X das amostras MCM-41 inativas.

No difratograma da MCM-41 é notado que conforme aumenta-se o tempo de síntese à 150 °C, há o aumento da intensidade do pico de difração (100) correspondente ao plano, deslocado para ângulos menores, indicando melhor ordenamento. A amostra M100-120, sintetizada em baixa temperatura (100°C) teve o pico de difração localizado em ângulos mais altos do que as amostras sintetizadas a 150 °C, indicando um tamanho de célula unitária menor do que das demais amostras. Com isso, pode-se afirmar que o tamanho da célula unitária aumenta conforme aumenta-se o tempo e temperatura de síntese, assim como está descrito por Corma *et. al.* (1998) e (1997).

Assim, foram também analisadas as amostras de MCM-41 ativadas, resultando nos difratogramas representados na Figura 24. A entrada de um grupo volumoso na estrutura das sílicas mesoporosas pode ter obstruído alguns poros, alterando o espectro de raios X, gerando picos com menor intensidade.

Comparando-se a Figura 24 com o difratograma padrão da Figura 13 e com os difratogramas obtidos neste trabalho representados na Figura 23, nota-se que não houve alteração perceptível dos picos de difração da amostra M150-240D, que representa a síntese em maior temperatura e maior tempo. Pode-se observar que a intensidade dos picos de difração diminui com o ancoramento dos grupos amino, sendo que em alguns casos, somente o pico principal (100) é visível, o que indica perda no grau de ordenamento. Dentre as amostras de MCM-41 ativadas, a M150-240D foi aquela que sofreu menores perdas no grau de ordenamento com o ancoramento de grupamentos amino.

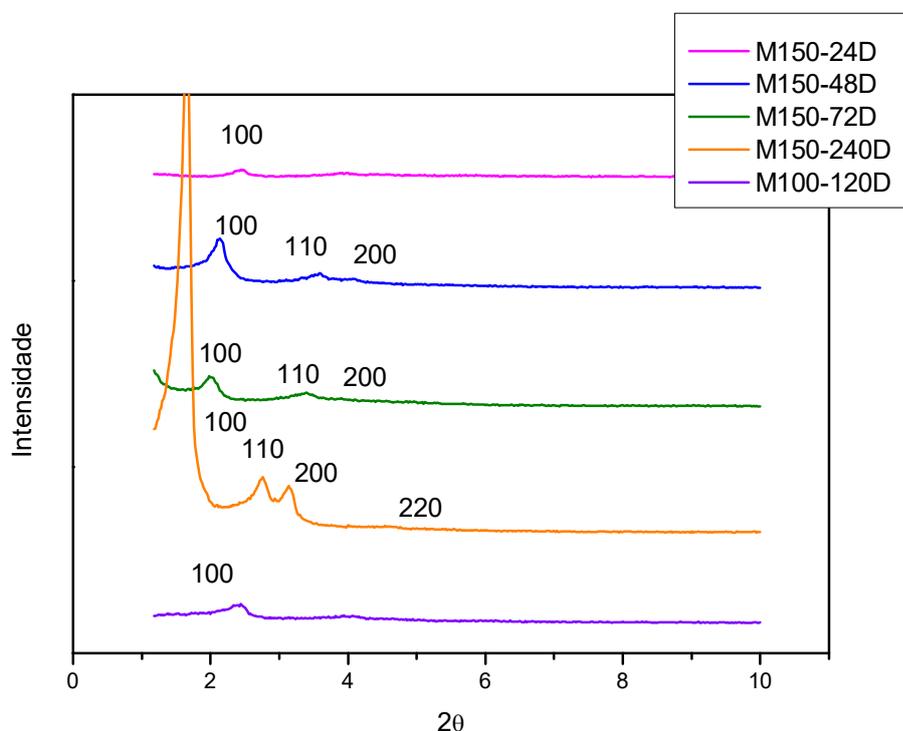


Figura 24 - Difratograma de raios X das amostras de MCM-41 ativadas com DAPTS.

Quanto à SBA-15 (Figura 25), houve perda no ordenamento com o ajuste do tamanho dos poros, isso pode ser notado quando é feita a comparação com o difratograma padrão de SBA-15 da Figura 12. Apenas a S100-24 obteve o difratograma esperado para a SBA-15, apresentando os picos de difração 100, 110 e 200. Isso mostra que as demais amostras podem não ter alto grau de ordenamento e a estrutura hexagonal desejada. Ou seja, o aumento do tempo de síntese não favoreceu a formação da estrutura da SBA-15.

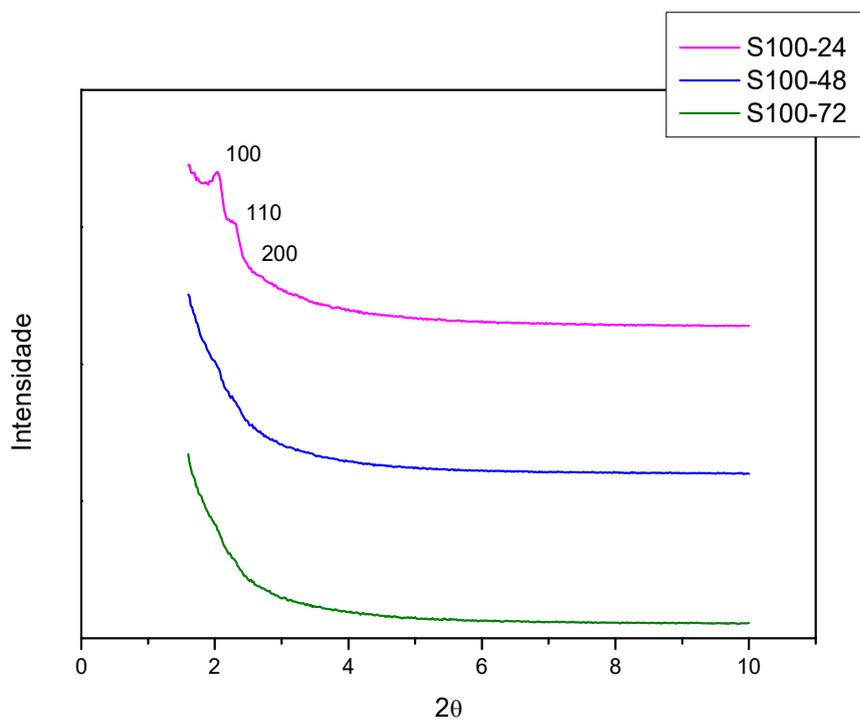


Figura 25 - Difratograma de raios X das amostras SBA-15 inativas

Diferente dos difratogramas da MCM-41, não é possível observar a perda de intensidade do pico 100 da SBA-15 após o ancoramento do DAPTS (Figura 26), quando comparado ao difratograma das SBA-15 inativas (Figura 25). Apesar da entrada de um grande grupo orgânico na SBA-15, o difratograma se manteve (no caso da S100-24D). Isso provavelmente acontece devido ao tamanho dos poros da SBA-15 serem bem maiores do que da MCM-41, assim não há muitas alterações com a entrada de um grande grupo. Na Figura 26 não é possível afirmar as alterações em relação as amostras S100-48D e S100-72D visto que antes da adição do grupamento amino o difratograma já estava sem definição.

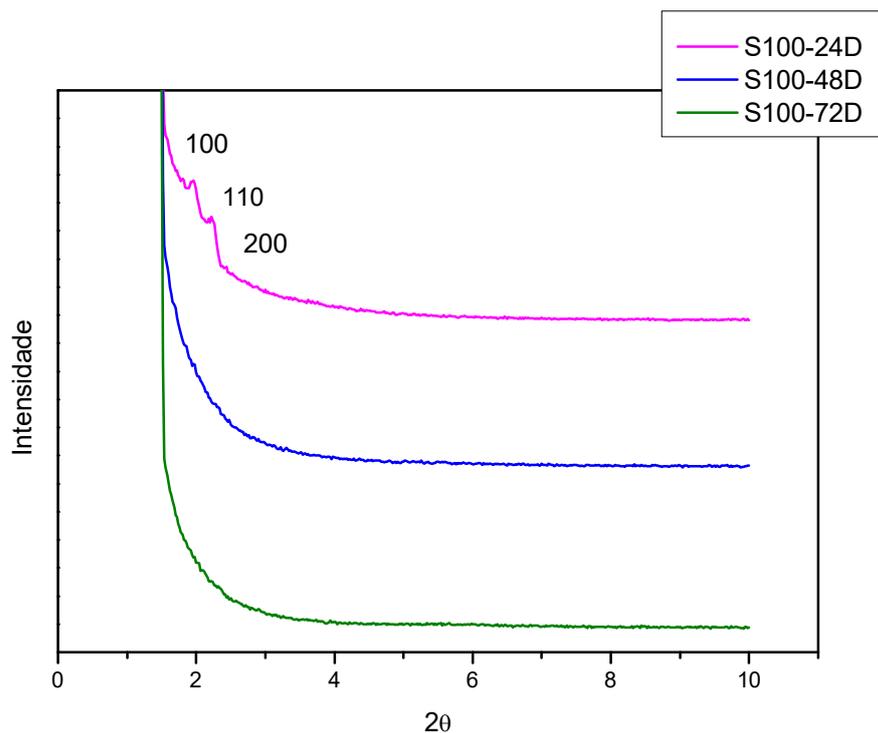


Figura 26 - Difratoograma de raios X das amostras de SBA-15 ativadas com DAPTS.

Com esses resultados pode-se notar que as amostras de MCM-41 apresentaram alteração do tamanho de células unitárias sem que fosse perdido o ordenamento hexagonal, com a variação de tempo e temperatura. O mesmo não aconteceu com a SBA-15, visto que com maior tempo de síntese foi perdido o ordenamento hexagonal.

3.1.2 Adsorção e dessorção de Nitrogênio

Todas as amostras das sílicas mesoporosas apresentaram isotermas de adsorção de N_2 do tipo IV com loop de histerese (Figura 27 e Figura 29). Isso evidencia que essas amostras possuem um sistema de mesoporos de tamanho uniforme, confirmando o alto ordenamento apontado na análise de DRX.

Pode-se observar na Figura 27 que todas as amostras de MCM-41 apresentaram isotermas com uma etapa de adsorção muito acentuada na pressão relativa dos intermediários (0,3-0,7) indicando uma distribuição de tamanho de poro muito estreita. Esta etapa de adsorção deslocou-se para uma pressão relativa mais alta com o tempo de síntese e temperatura, evidenciando um aumento no tamanho dos poros. Nenhuma etapa de adsorção pode ser vista nas amostras grafitizadas, exceto para a M150-240D. Este deve ser o resultado da ancoragem dos grupos etilenodiamina causando o bloqueio dos poros. Como a amostra M150-240 tem um tamanho de poro maior, sua estrutura é menos sensível ao bloqueio.

A Figura 29(b) apresenta as isotermas das amostras SBA-15 enxertadas com etilenodiamina. Pode-se observar que todas as amostras da SBA-15 (Figura 29(a)) apresentaram isotermas com uma etapa de adsorção muito acentuada na pressão relativa dos intermediários (0,5-0,7) indicando que eles apresentavam uma distribuição de tamanho de poro muito estreita. A etapa de adsorção foi mantida com a ancoragem dos grupos etilenodiaminos, no entanto, uma perda de intensidade pode ser observada, o que indica que pode ter ocorrido algum bloqueio. As amostras obtidas por um tempo de síntese mais longo foram mais sensíveis ao bloqueio pelos grupos etilenodiaminos. Isso pode ter ocorrido pois uma grande quantidade desses grupos pode ter sido grafitizada nessas amostras.

A Figura 28 mostra a distribuição de tamanhos de poros e volumes das amostras MCM-41. Pode-se notar que a amostra M150-240 possui o maior diâmetro de poros dentre as demais, tendo seu pico centrado entre 40-55 Å. As amostras M150-24 e M100-120 tem a menor distribuição do diâmetro de poros, tendo o pico entre 30-35 Å, porém são as que possuem o volume de poros maiores em aproximadamente $14 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Assim, pode-se afirmar que o aumento da temperatura e tempo de síntese aumentam o diâmetro de poro da MCM-41.

Após a grafitização do grupo amino, a distribuição de diâmetro de poros reduziu assim como o volume. Isso aconteceu devido ao bloqueio causado pelo grupo. A amostra M150-240D foi a que apresentou maior volume em aproximadamente $4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Essa amostra apresentava maior diâmetro de poros e não deve ter sofrido tanto bloqueio após a entrada do grupo quanto às outras.

Como já era esperado, pode-se notar na Figura 30 que as amostras de SBA-15 possuem diâmetros de poros bem maiores com uma distribuição entre 50 a 100 Å contra 30 a 55 Å da MCM-41. A S100-24 possui uma distribuição mais estreita com volume maior ($5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) do que as demais amostras. Isso também comprova o resultado obtido no DRX referente ao ordenamento da amostra, ou seja, a amostra com menos tempo de síntese apresentou melhor ordenamento. Após a entrada do grupo amino, houve redução do volume a metade e diminuição do diâmetro de poros.

Assim, podemos notar que as amostras da SBA-15 se mantiveram mais estáveis estruturalmente após a entrada do grupo etilenodiamino do que as amostras de MCM-41, visto que o tamanho de poros é maior.

A Tabela 2 apresenta as propriedades texturais das amostras de sílica mesoporosa e das amostras com grupo amino grafitizado. Dessa forma, podem-se notar altos valores de volumes mesoporosos e consequentemente de área superficial BET. Além disso, por t-plot foi exposto que nenhuma amostra apresentou volume de microporo significativo.

A distribuição de tamanhos de poros foi estreita e centrada em 30-50 Å, no caso da MCM-41 e 60-75 Å nas amostras de SBA-15, sendo determinada pelo método de Broekho - deBoer das isotermas de N_2 . Na série de MCM-41 houve aumento no valor da distribuição do tamanho de mesoporos, uma vez que houve um incremento no tempo e temperatura de síntese. Na série SBA-15, o aumento no diâmetro de poros relacionados ao tempo de síntese não foi significativo.

Por outro lado, na Tabela 2 pode-se notar que há redução do volume de mesoporos com o aumento de tempo de síntese nas amostras de SBA-15. Essa informação confirma o que foi observado no DRX, onde foi evidenciado a perda do grau de ordenamento das amostras.

Comparando o volume de mesoporos primários e total das amostras de MCM-41, pode-se observar que as amostras sintetizadas a 100 ou 150 °C por curtos períodos, apresentam alguma mesoporosidade estrutural significativa resultante de imperfeições estruturais. MCM-41 sintetizada a 150 °C por longo período tendem a apresentar melhor ordenamento estrutural. Amostras de SBA-15 com DAPTS e sem, apresentam volume de mesoporos primários e total muito similar. Isso indica ausência de mesoporosidade secundária ou textural e alta ordem da estrutura.

Para as a série de amostras MCM-41, os grupos etilenodiamino provocaram a redução do volume de mesoporos e área superficial. As amostras apresentaram redução da distribuição de diâmetro de poros de 4 a 20 Å.

Na série de amostras SBA-15, os grupos grafitizados também provocaram a redução do volume de mesoporos e da área superficial, porém em menor extensão do que com as amostras MCM-41. Pôde-se observar um deslocamento da distribuição de tamanho máximo de 72 a 60 Å devido aos grupos etilenodiamino grafitizado.

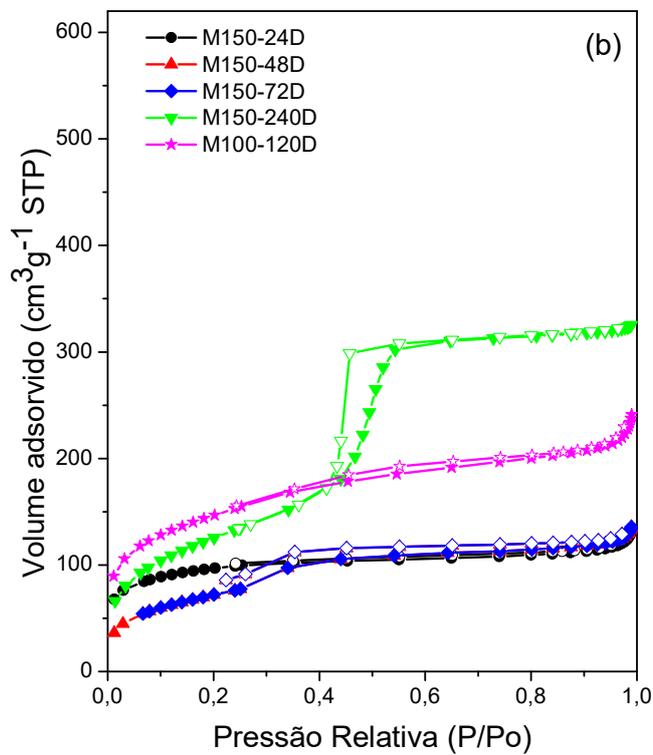
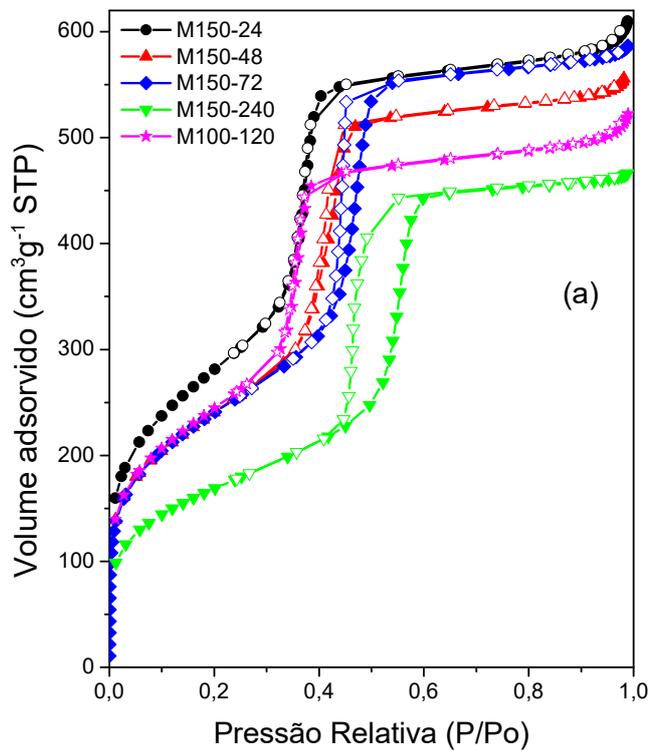


Figura 27 - Isothermas de adsorção e desorção de Nitrogênio das amostras de MCM-41 (a) e das amostras grafítizadas com etilediamino (b)

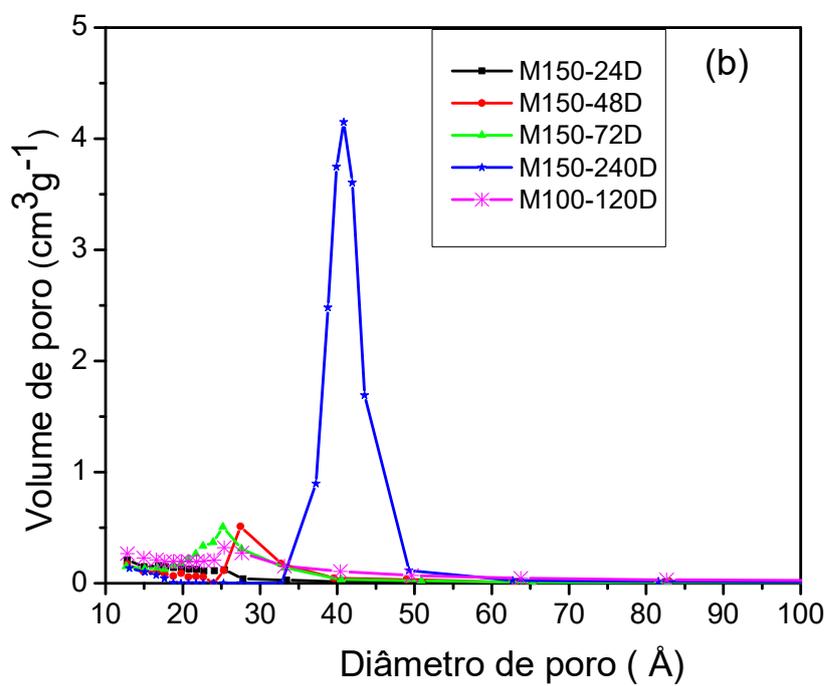
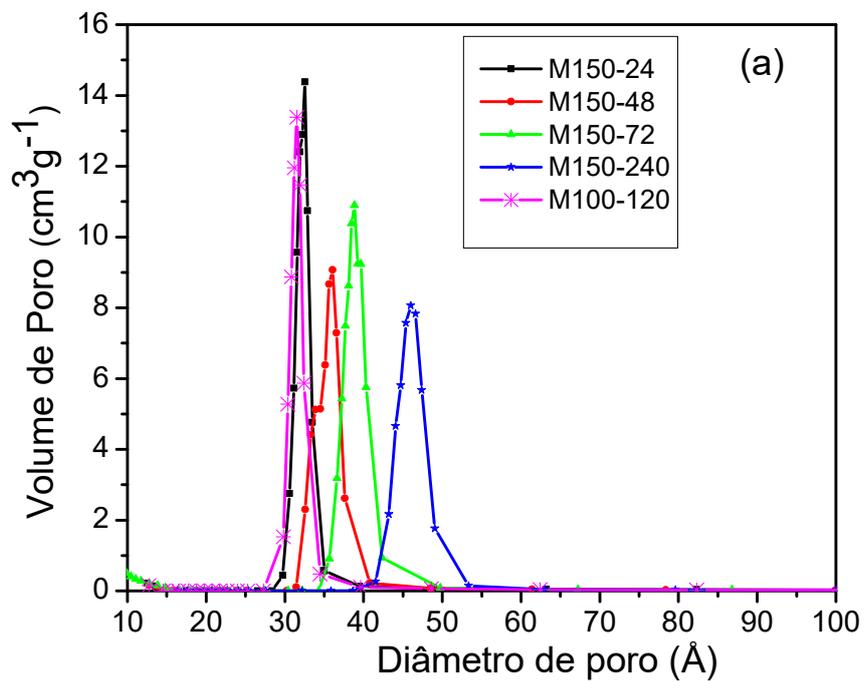


Figura 28 - Distribuição do tamanho de diâmetro de poros das amostras de MCM-41 (a) e das amostras grafetizadas com etilediamino (b)

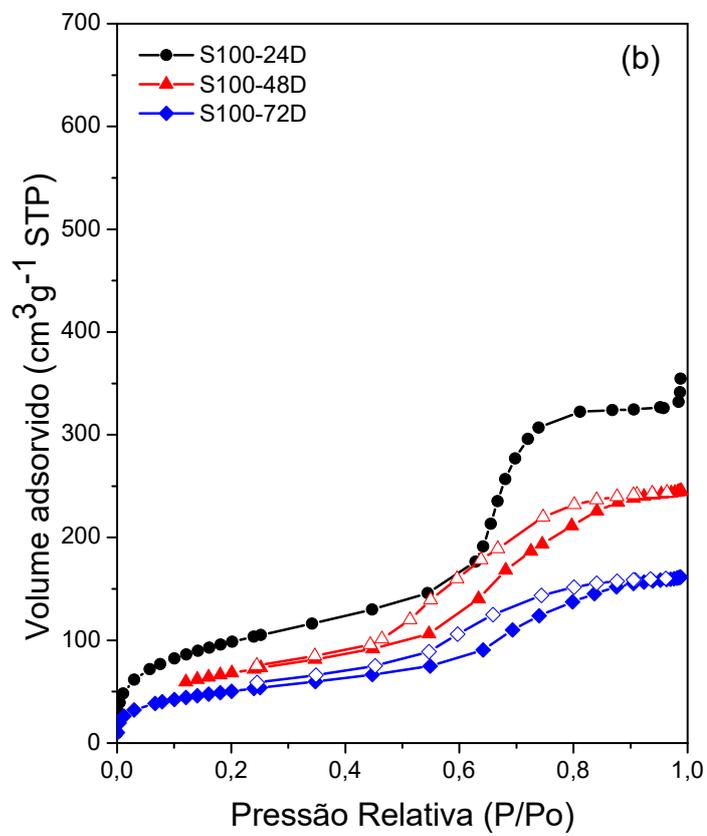
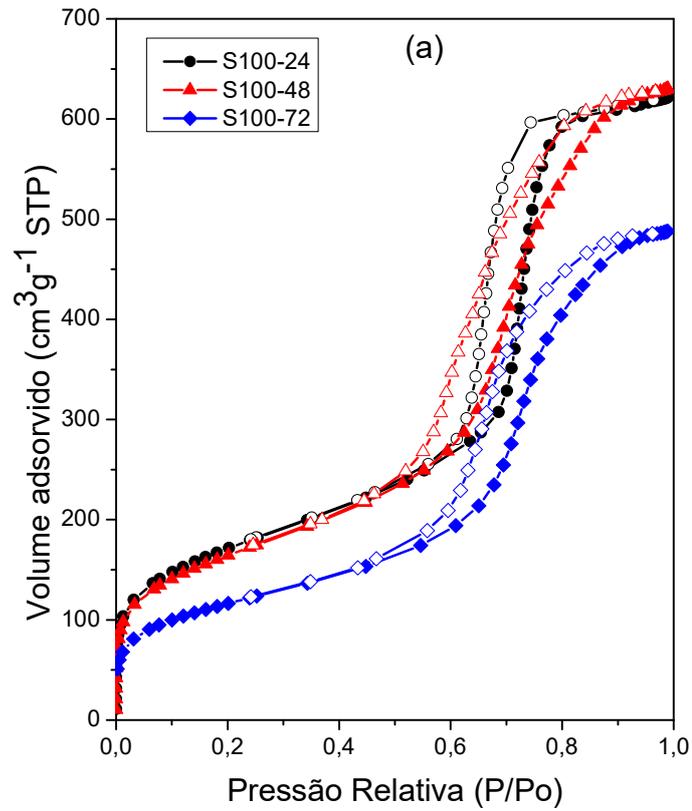


Figura 29 - Isothermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio das amostras de SBA-15 (a) e das amostras grafítizadas com etilediamino (b)

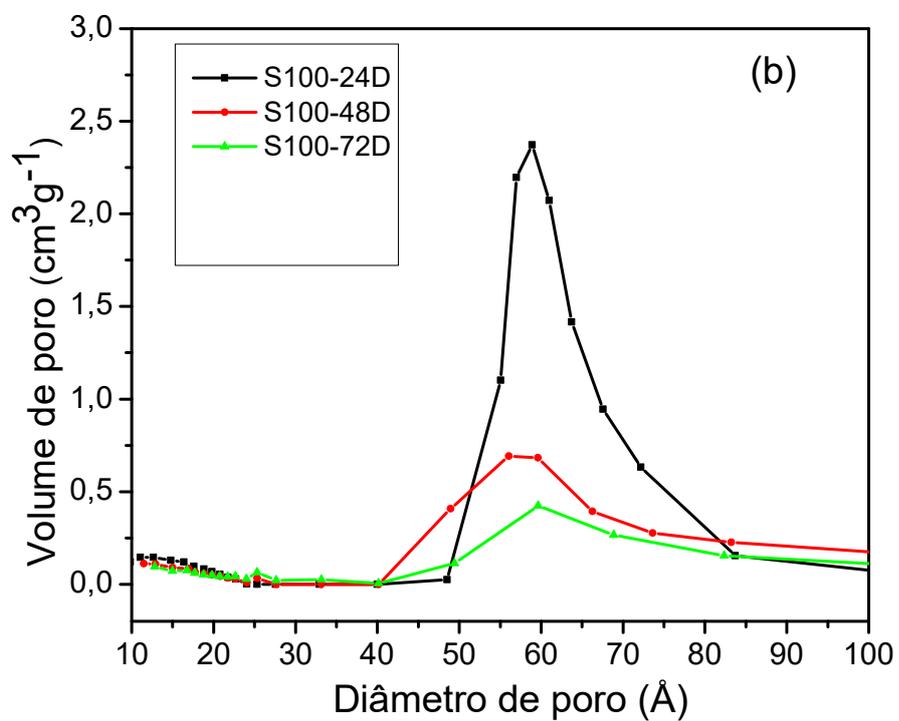
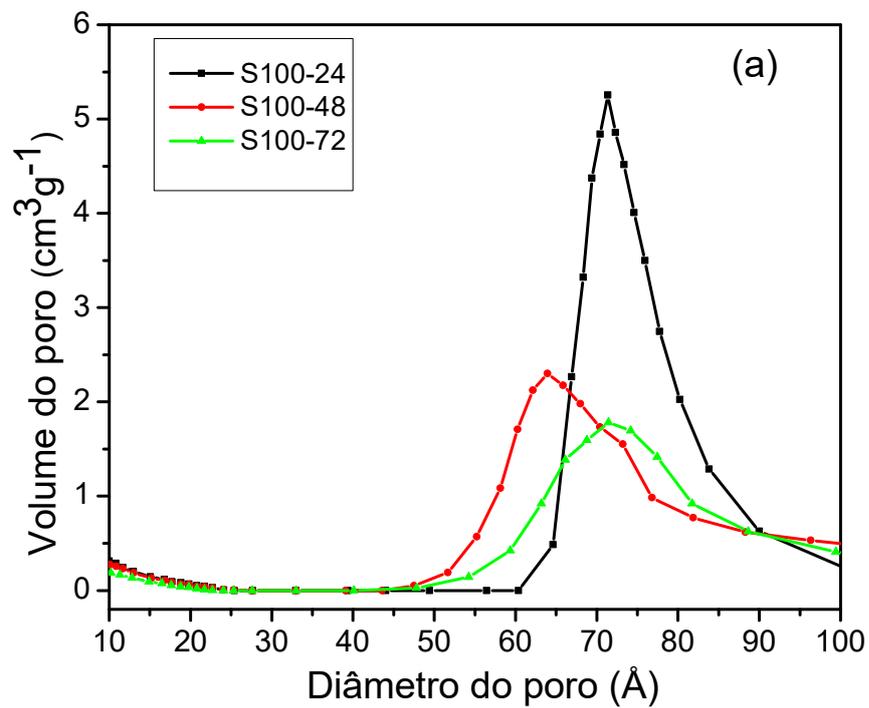


Figura 30 - Distribuição de tamanhos de diâmetro de poros das amostras de SBA-15 (a) e das amostras grafítizadas com etilediamino (b)

Tabela 2 - Resultado da análise estrutural

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)		Volume do poro (cm ³ g ⁻¹)		Diâmetro de Poro (Å)
	BET	Externa	Mesoporos primários ^(a)	Mesoporos totais ^(b)	
M150-24	1019	74	0,795	1,075	32,4
M150-48	869	42	0,774	0,983	36,0
M150-72	871	35	0,840	1,013	38,8
M150-240	609	22	0,678	0,801	46,0
M100-120	887	63	0,679	0,937	31,6
S100-24	615	36	0,896	0,955	71,3
S100-48	592	54	0,875	0,945	63,9
S100-72	419	58	0,649	0,740	71,4
M150-24D	336	18	0,151	0,088	-
M150-48D	265	39	0,129	0,191	27,5
M150-72D	353	13	0,187	0,203	25,2
M150-240D	463	18	0,467	0,552	40,9
M100-120D	522	43	0,264	0,259	25,3
S100-24D	362	9	0,491	0,556	58,9
S100-48D	252	23	0,337	0,379	56,3
S100-72D	185	19	0,213	0,238	59,6

(a) Determinado por t-plot

(b) Determinado pelo método Broekho -deBoer

3.1.3 Titulação Indireta

Após a titulação de todas as amostras, foi verificado que as amostras que não continham o grupamento básico não reagiram com o HCl em solução, resultando em volumes muito próximos ao branco (Tabela 3) que também foi deixado de repouso por 24 h. Sendo assim, foi calculada a média desses volumes para que fosse considerado como o branco nos cálculos.

Tabela 3 - Resultado da titulação com as amostras neutras e o branco.

Amostra	Massa (g)	Volume de NaOH (mL)
M150-24	0,1004	27,9
M150-48	0,1020	28,0
M150-72	0,1025	28,0
M150-240	0,1005	28,1
M100-120	0,1020	27,9
S100-24	0,1030	28,3
S100-48	0,1013	28,3
S100-72	0,1013	28,2
BRANCO	-	28,0
Média	-	28,1

A partir da média do volume consumido de NaOH pelo branco (V_B), pode-se calcular o volume de HCl consumido nas amostras básicas (equação 2).

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos com o volume de HCl consumido na reação com o grupamento amino por 24h (V_D), quantidade de mmols de HCl consumidos (C_D) e a quantidade de mmols presentes em 0,1g de amostra (C_{DAPTS}). C_D foi calculado com base na equação 4, após a determinação da concentração da solução de ácido clorídrico usada (equação 3) que é de 0,1333 mol/L. Após todas as determinações, foi usada a equação 5 para calcular C_{DAPTS} .

Tabela 4 - Resultado da titulação com os catalisadores básicos

Amostra	Massa (g)	Volume de NaOH (mL)	Volume de HCl consumido (mL)	mmols de HCl consumidos	Teor DAPTS (mmols/g)
M150-24D	0,1007	26,0	2,1	0,2770	1,39
M150-48D	0,1020	26,8	1,3	0,1704	0,85
M150-72D	0,1025	26,5	1,6	0,2104	1,05
M150-240D	0,1005	27,1	1,0	0,1304	0,65
M100-120D	0,1020	25,8	2,3	0,3037	1,52
S100-24D	0,1027	27,5	0,6	0,0770	0,39
S100-48D	0,1021	27,2	0,9	0,1170	0,59
S100-72D	0,1007	26,9	1,2	0,1570	0,79

As amostras apresentam teores de grupamentos amino menores do que o valor teórico esperado (aproximadamente 9 mmol.g^{-1}). Provavelmente, o fator determinante para a grafitação foi a quantidade de grupos Si-OH disponíveis.

Na série MCM-41 pode-se observar que com aumento de tempo e temperatura há diminuição da concentração dos grupos amino grafitados. Isso pode ter acontecido devido ao aumento do grau de condensação da sílica e conseqüentemente o decréscimo da concentração dos grupos OH disponíveis para reagir com DAPTS. Assim, a amostra M150-240D apresentou um teor de DAPTS muito menor do que a amostra de M100-120D pois, além da alta temperatura (150°C), o tempo de síntese também foi longo fazendo com que mais grupos silanóis fossem condensados. A amostra M150-24D também obteve o teor de DAPTS mais baixo do que a amostra de menor temperatura (M100-120D), visto que por mais que o tempo de síntese fosse 5 vezes menor, a temperatura foi mais alta provocando a condensação de mais grupos silanóis. Se houvesse amostra sintetizada a 100°C por menos tempo, provavelmente ela teria alto teor de DAPTS.

A amostra M150-48D apresentou um teor de DAPTS abaixo do esperado, provavelmente devido ao seu baixo volume e tamanho de poros apresentados na análise de adsorção e dessorção de nitrogênio. Apesar das amostras M150-24 e M100-120 terem apresentados poros menores, os volumes foram maiores do que da amostra M150-48. Com isso, apesar de ter mais grupos silanóis disponíveis para a reação do que a amostra M150-72, houve o problema de impedimento estérico na reação.

Na série SBA-15 ocorre o oposto: a concentração do grupo decresce com a redução do tempo de síntese. Nas amostras de SBA-15 pôde-se observar no DRX e adsorção de N_2 que conforme houve acréscimo no tempo de síntese, o grau de ordenamento sofreu grande queda. Esse fator afeta diretamente a disponibilidade dos grupos OH que reagem com o DAPTS, ativando a sílica mesoporosa. Dessa forma, a amostra mais ordenada, com menor tempo de síntese (S100-24D) foi a que apresentou menor teor de DAPTS. Conforme aumenta-se o tempo de síntese, mais grupos silanóis ficam disponíveis para a reação.

3.1.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica pode auxiliar na determinação do teor de DAPTS contido nas amostras, confirmando os resultados obtidos na titulação. Nas figuras 31 e 32 é possível observar os gráficos correspondentes ao ATG da série SBA-15 e MCM-41. Além da curva ATG é apresentada a derivada (DTG) que permite a visualização dos pontos onde há maior perda de massa.

Em todos os gráficos percebe-se que há uma queda de massa acentuada no início entre temperatura ambiente até aproximadamente 130 °C que pode ser atribuída à água adsorvida à superfície e corresponde a 6 – 8%. Na figura 31(a) e 32(a) estão apresentadas as peneiras mesoporosas inativas, nelas a maior redução de massa é relacionada à primeira queda citada anteriormente. A média de 2% de massa perdida nas MCM-41 e SBA-15 entre 100-1100 °C está relacionada à água residual e condensação de alguns grupos Si-OH (KOH, *et al.*, 2016).

Pela curva de DTG ficam evidenciadas duas etapas de perdas de massa nas amostras com etilenodiamino: a primeira é a água adsorvida, conforme discutido anteriormente, e a seguinte é entre 195-350°C relacionada à degradação do grupamento orgânico ligado ao catalisador. A partir de 350°C até o fim da análise, são eliminadas moléculas de água que estão na rede, grupos Si-OH condensados e resíduos de matéria orgânica.

A diferença observada nas curvas das peneiras inativas e ativas mostram que a inserção do grupo orgânico foi efetiva. Na Tabela 5 estão discriminadas a perda de massa referente aos grupos amino ligado ao suporte. Como pode ser visto na Tabela 5, a perda de massa na série MCM-41 (a 150°C) diminuiu conforme foi aumentado o tempo de síntese, sugerindo que a quantidade de grupamentos amino ancorados diminuiu com o aumento de tempo de síntese, dentro de uma mesma temperatura. A M100-120, que foi sintetizada a 100 °C por 5 dias, apresentou maior perda de massa em relação às demais amostras. Isso comprova que a alteração de temperatura e tempo afeta a estrutura da peneira molecular, influenciando na quantidade de grupos Si-OH disponíveis. O teor destes grupos Si-OH normalmente diminuiu com o tempo de síntese e aumento de temperatura devido à condensação.

Já na série das amostras da SBA-15, houve aumento da perda de massa conforme aumentou-se o tempo de síntese. Assim como foi apresentado na titulação, pode-se notar que a amostra com maior ordenamento, sintetizada em 24h apresentou menor perda de massa, conseqüentemente menor teor de DAPTS. Portanto pode-se afirmar que quanto maior o tempo de síntese da SBA-15, maior a disponibilidade de grupos silanóis para a reação.

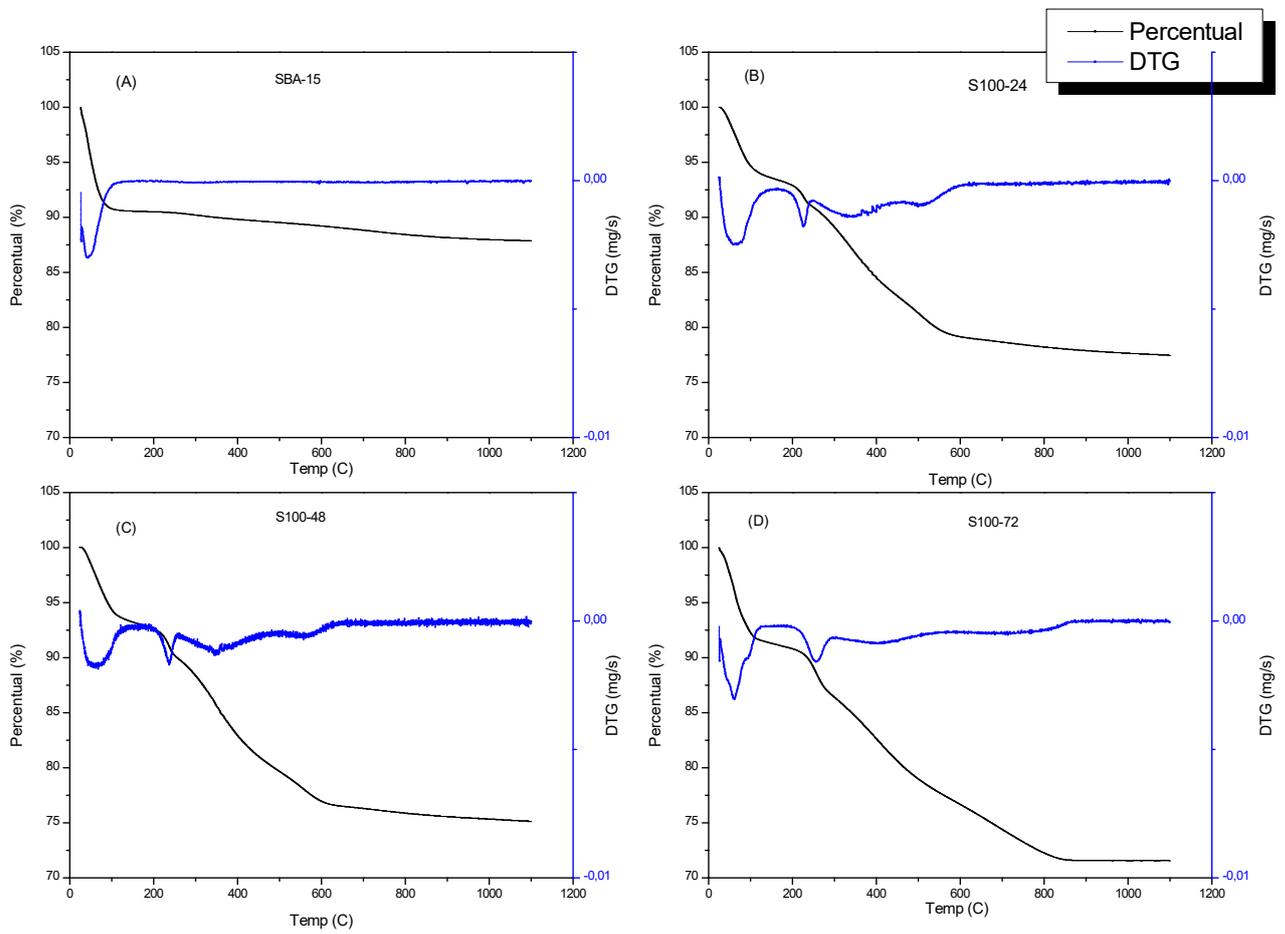


Figura 31 - Análise termogravimétrica da série SBA-15.

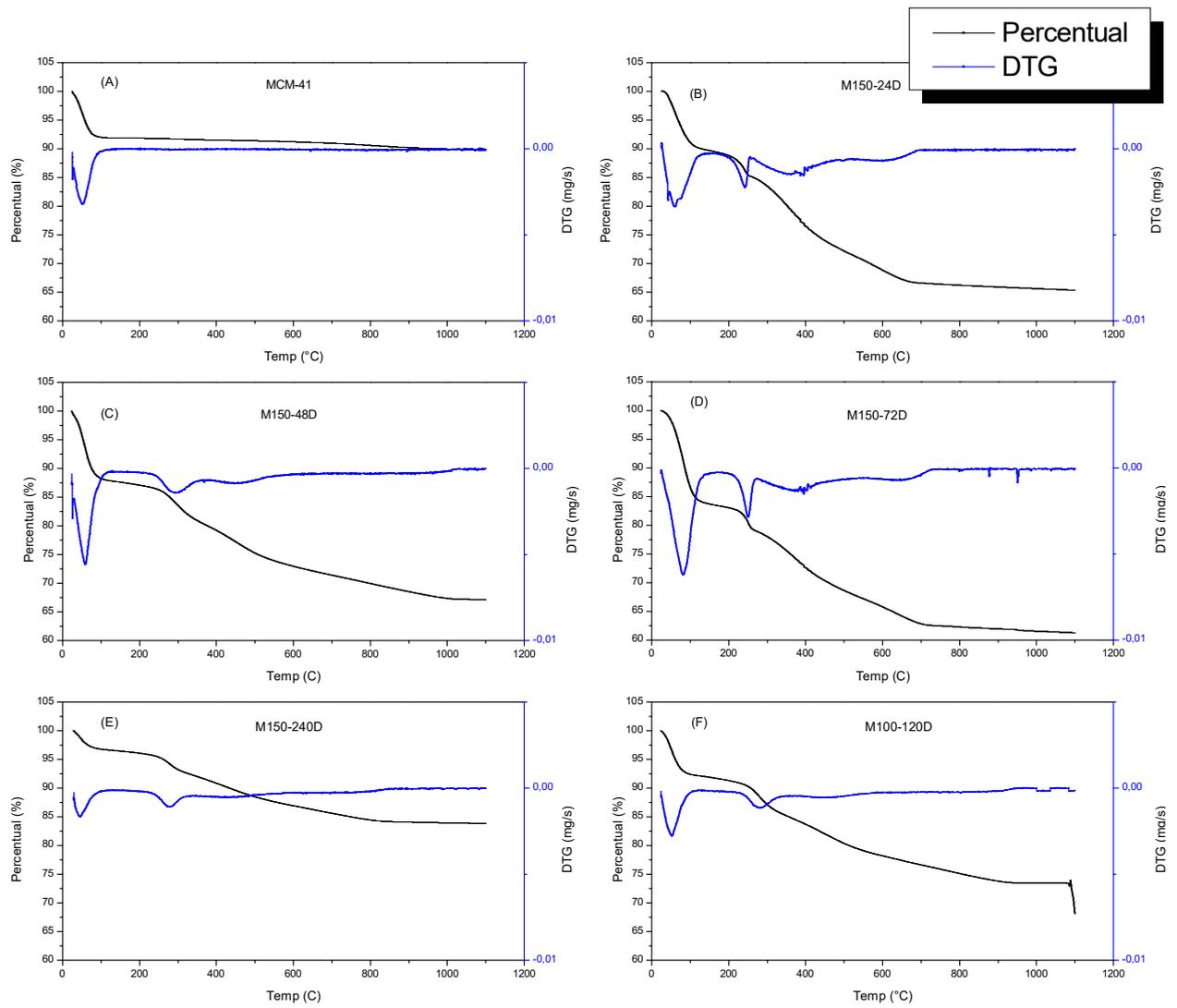


Figura 32 - Análise termogravimétrica da série MCM-41

Tabela 5 – Perda de massa nas amostras MCM-41 e SBA-15 grafritizadas, referente à segunda faixa do gráfico.

Amostra	Faixa de T (°C)	Perda de massa (mg)	Porcentagem de massa perdida (%)
M150-24D	195-300	0,625	5,41
M150-48D	220-350	0,657	5,39
M150-72D	195-300	0,658	5,10
M150-240D	220-350	0,490	3,92
M100-120D	220-350	0,547	5,84
S100-24D	195-300	0,650	3,87
S100-48D	195-300	0,493	4,32
S100-72D	195-300	0,542	4,46

3.2 Avaliação Catalítica

Na avaliação catalítica é feito um estudo sobre a atividade dos catalisadores sintetizados e a seletividade em relação ao ácido cinâmico, etilcinamato e benzilidenomalonato de dietila de acordo com a reação representada na Figura 22. Os resultados foram obtidos durante 180 minutos de reação, com a leitura realizada em um cromatógrafo a gás. Um exemplo de cromatograma obtido da MCM-41 e SBA-15 pode ser visto no ANEXO B. As figuras 33 a 40 apresentam gráficos com as informações provenientes do teste catalítico.

Após 180 minutos de reação a série MCM-41 apresentou boa conversão do benzaldeído (Figura 33), sendo a amostra M150-48D a que apresentou maior conversão (em torno de 60 – 70 %). Devido aos resultados do teor de grupos amino obtidos no ATG e na titulação, era esperado uma conversão mais baixa em relação às amostras com maior tempo de síntese visto que o teor do grupo orgânico diminui conforme aumenta-se o tempo de síntese. As amostras apresentaram conversão na seguinte sequência: M150 - 72D < M150 – 24D < M150 – 240D < M100 – 120D. Isso indica que tanto o teor de grupos amino quanto o volume e diâmetro de poros influenciam nas propriedades catalíticas das amostras de MCM-41.

As amostras de SBA-15 apresentaram conversão do benzaldeído (Figura 37) muito próximas entre si (60 – 80 %). Além disso, a conversão obtida com as amostras da série SBA-15 é bem maior do que as amostras de MCM-41, provavelmente devido ao diâmetro dos poros que são maiores do que da série MCM-41. As moléculas geradas como produtos são

grandes, portanto, o diâmetro do poro pode influenciar diretamente na conversão, juntamente com a basicidade.

Pensando nisso, é possível compreender a ordem de conversão das amostras. As amostras S100-72D possui diâmetro maior do que as demais e maior concentração de grupo básico, justificando a maior conversão. A amostra S100-24D possui poro maior do que a amostra S100-48D, mas a basicidade é bem menor, assim a conversão de benzaldeído foi menor.

A seletividade do ácido cinâmico (Figura 34 e Figura 38) é muito baixa em todos os casos. Os artigos citados no capítulo I apresentaram alta seletividade para esse produto ao contrário deste trabalho. Isso acontece porque a síntese do ácido cinâmico é favorecida com a adição de metanol, que hidrolisa a molécula de benzilideno-malonato de dietila produzindo o ácido. Além disso, foram feitas sínteses que duravam longos períodos (acima de 12 h) favorecendo o aumento de conversão.

Neste trabalho, a síntese foi realizada apenas por 3 horas e não houve adição do metanol. Assim, pode-se observar que mesmo sem essa etapa, os catalisadores foram capazes de auxiliar a reação para a produção do ácido cinâmico, mesmo em pequenas quantidades. A S100-24D possui a menor basicidade entre todas as amostras sintetizadas e foi a que teve mais produção de ácido cinâmico. Para um estudo futuro, poderia ser feita uma pesquisa comparando-se o tempo de síntese com e sem adição de metanol para a conversão e seletividade do ácido cinâmico.

Nota-se que a seletividade do etilcinamato (Figura 35e Figura 39) é inversa à do benzilideno-malonato de dietila (Figura 36 e Figura 40) tanto na série MCM-41 quanto SBA-15. Em outras palavras, o catalisador mais seletivo para um produto é o menos seletivo para o outro. Essa seletividade pode ser atribuída ao diâmetro de poros, visto que a molécula de benzilideno-malonato de dietila é bem maior, e ao teor de grupos amino presentes na amostra.

Na série SBA-15, o catalisador S100-24D possui menor diâmetro de poro e menor teor de grupos etilenodiamino, logo, menor seletividade para o benzilideno-malonato de dietila e maior seletividade para o etilcinamato. Na série MCM-41, o catalisador M150-72D possui menor diâmetro de poro e menor teor de grupos amino, e assim como o S100-24D, menor seletividade para o benzilideno-malonato de dietila e maior seletividade para o etilcinamato. Entre os dois, a maior seletividade está relacionada a M150-72D.

A diâmetro de poro também justifica a diferença de seletividade entre as amostras MCM-41 e SBA-15. Como as MCM-41 possuem poros bem menores, elas apresentam maior seletividade para o etilcinamato, ao passo que as amostras de SBA-15 possuem maior seletividade para o benzilideno-malonato de dietila.

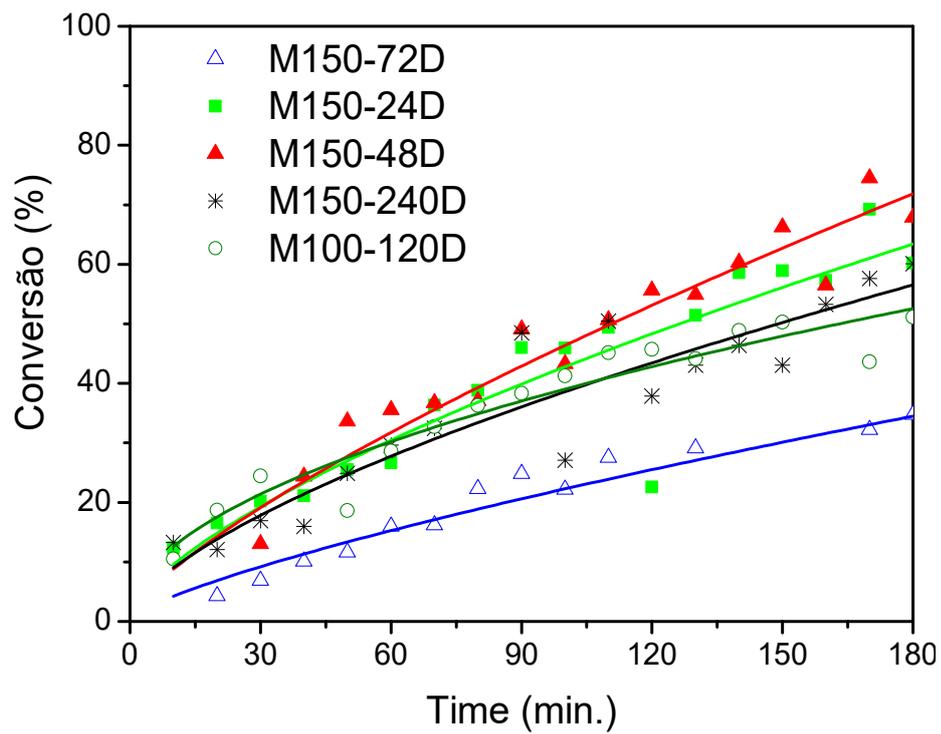


Figura 33 - Conversão do benzaldeído na série MCM-41.

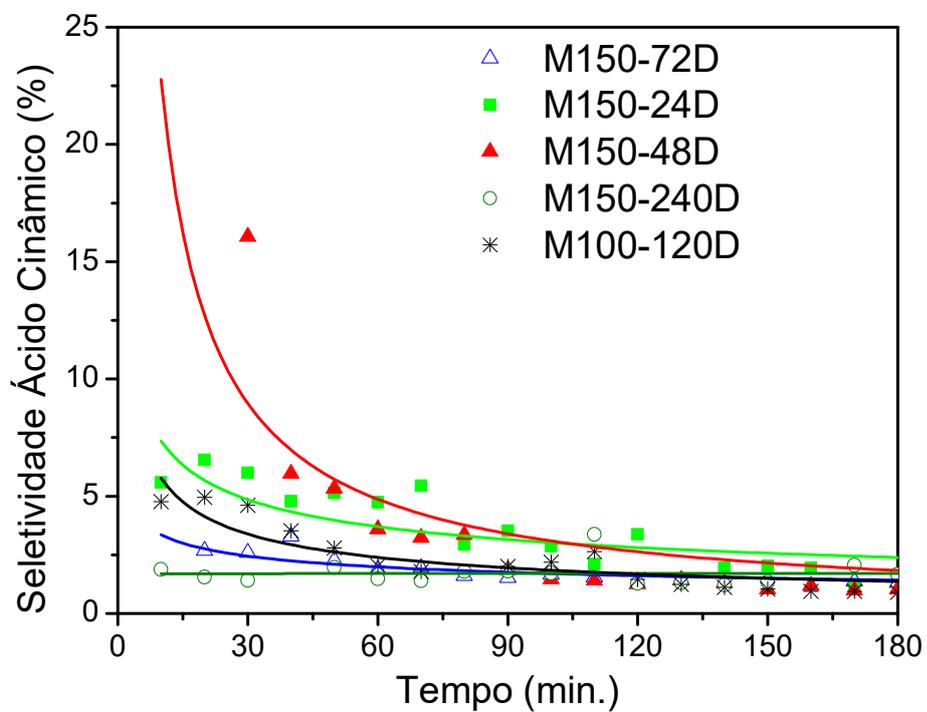


Figura 34 - Seletividade do ácido cinâmico na série MCM-41.

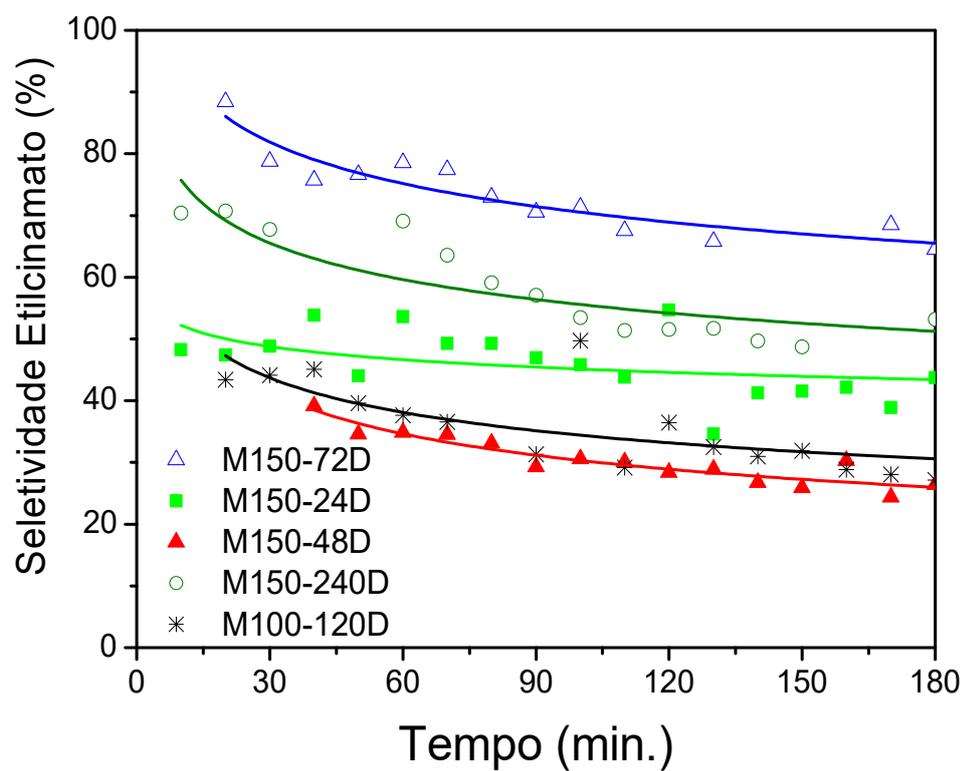


Figura 35 - Seletividade do etilcinamato na série MCM-41.

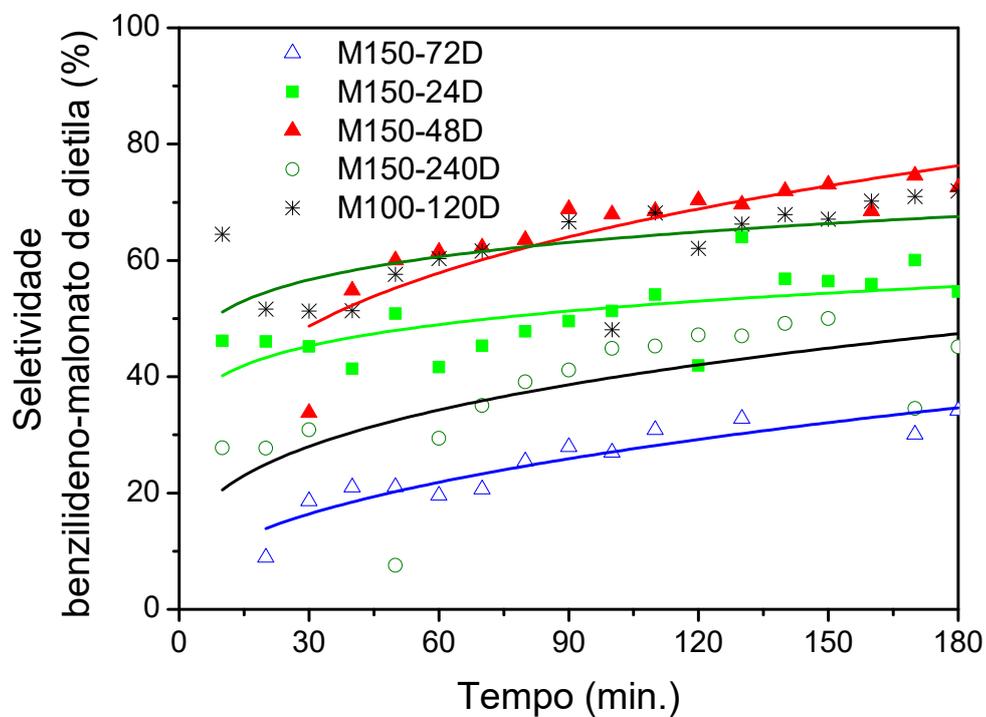


Figura 36 - Seletividade do benzilideno-malonato de dietila na série MCM-41.

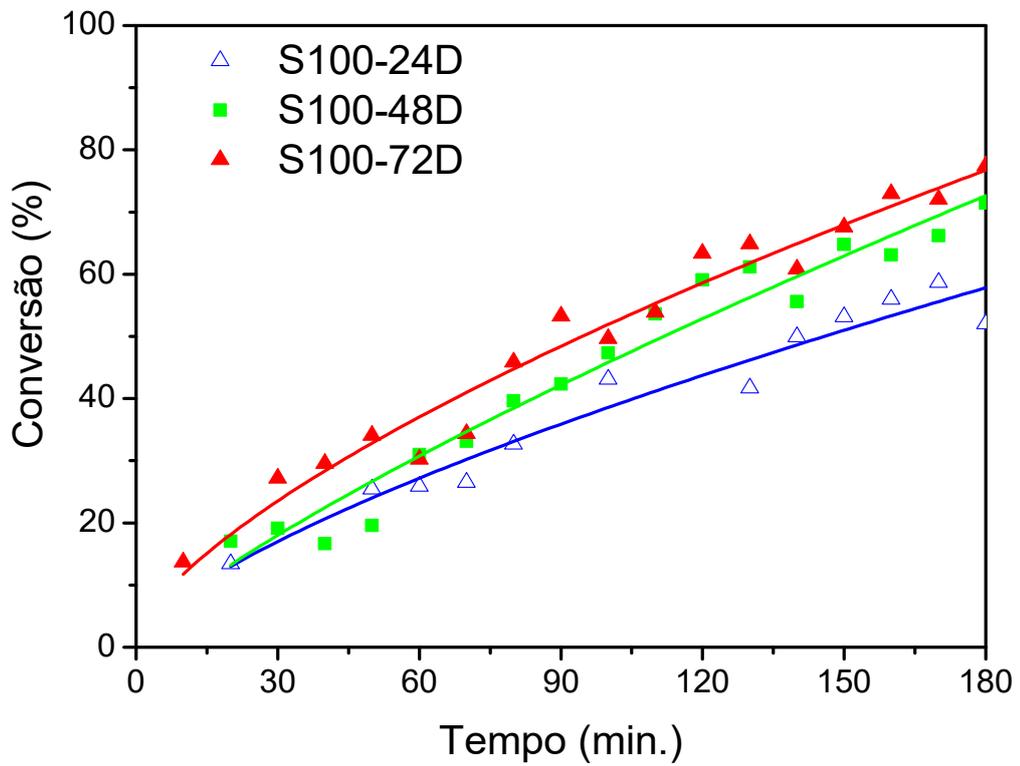


Figura 37 - Conversão do benzaldeído na série SBA-15.

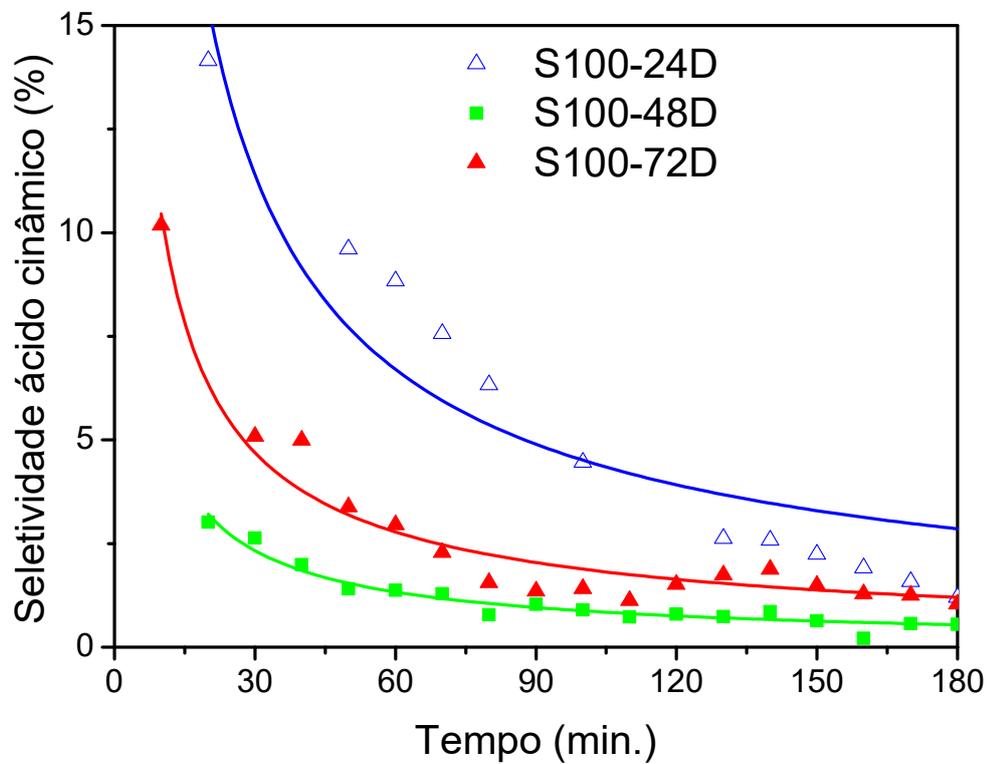


Figura 38 - Seletividade do ácido cinâmico na série SBA-15.

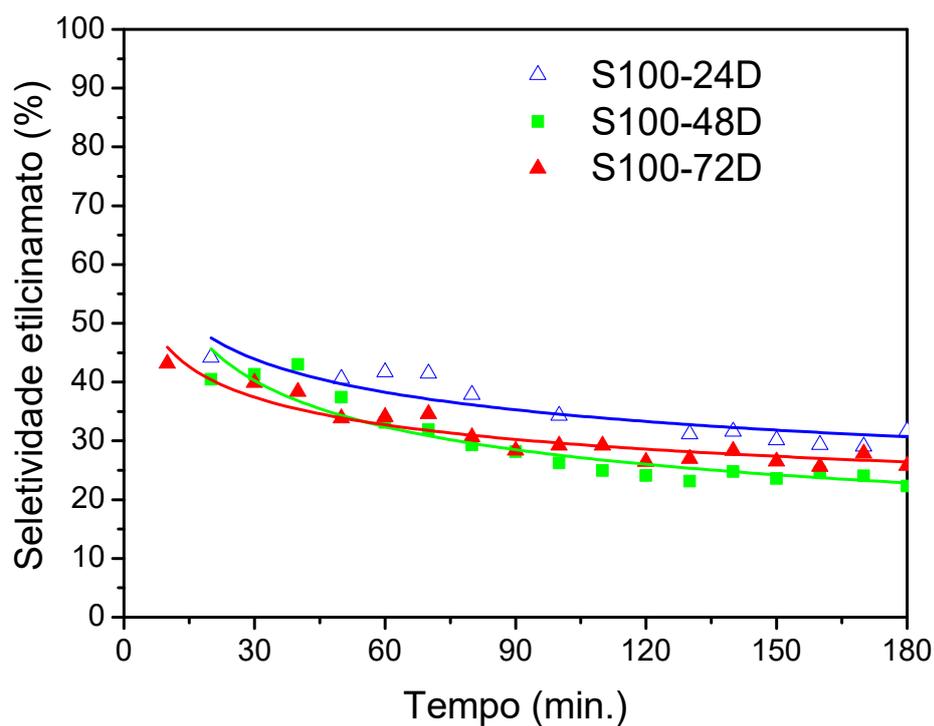


Figura 39 - Seletividade do etilcinamato na série SBA-15.

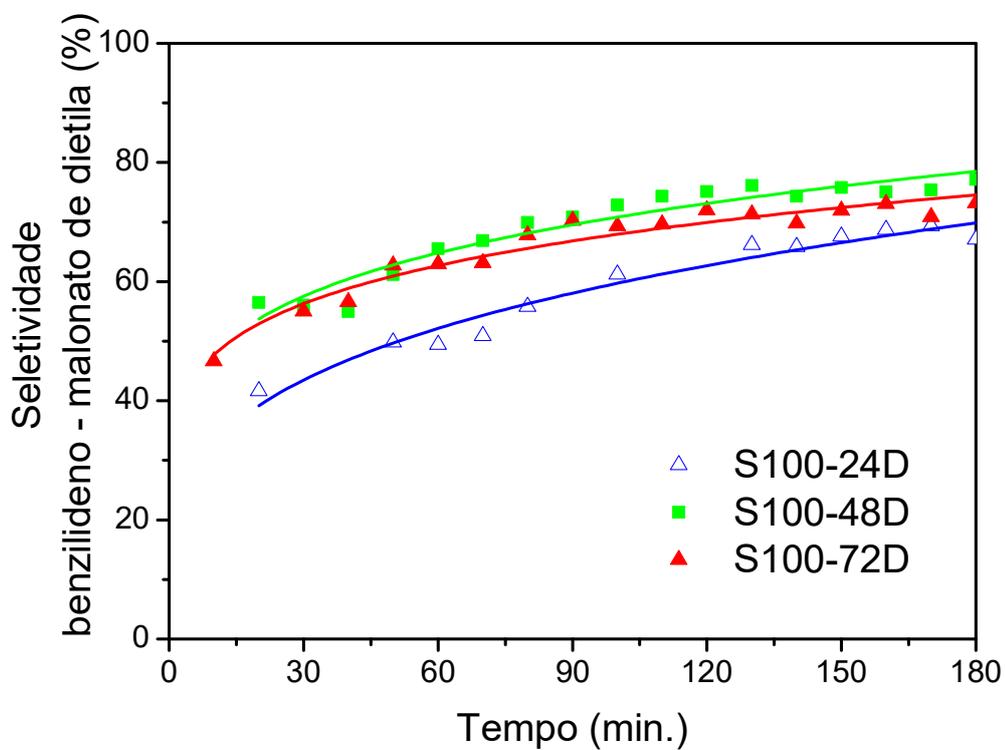


Figura 40 - Seletividade do benzilideno-malonato de dietila na série SBA-15.

A Tabela 6 apresenta a atividade das amostras MCM-41 e SBA-15 enxertadas com amino. Pode-se observar que M150-72D, M150-24D e M150-120D tiveram atividades semelhantes por sítio ativo (TOF), porém o M150-72D apresentou menor valor de atividade específica, uma vez que esta amostra apresentou menor concentração de grupos amino enxertados. As amostras M150-48D e M150-240D também apresentaram atividade para o sítio ativo muito próximo, entretanto, devido a uma menor concentração de grupos amino enxertados na M150-240D, esta amostra apresentou menor atividade específica.

Comparando-se as amostras de SBA-15 enxertadas com grupos amino, a atividade por sítio ativo diminuiu com o aumento do tempo de síntese, indicando que o volume do poro e o grau de ordenação estavam influenciando as atividades catalíticas. No entanto, como a concentração dos grupos amino enxertados aumentou com o aumento do tempo de síntese, as amostras S100-72D foram as que apresentaram maior atividade específica.

Tabela 6 - Atividade catalítica das peneiras moleculares mesoporosas grafitizadas com grupos amino.

Amostra	Conversão^a (%)	TOF (min⁻¹)	Atividade específica (μmol.g⁻¹.s⁻¹)
M150-24D	60,2	1,21	3344
M150-48D	67,9	2,21	3772
M150-72D	34,7	0,92	1928
M150-240D	51,1	2,18	2838
M100-120D	60,1	1,10	3338
S100-24D	52,0	3,75	2889
S100-48D	71,4	3,39	3966
S100-72D	77,4	2,63	4302

^a Depois de 180 minutos de reação

CONCLUSÕES

A partir das peneiras moleculares preparadas com propriedades básicas e diferentes diâmetros de poros, foi possível realizar o estudo de atividade frente à uma reação de Knoevenagel com benzaldeído e malonato de dietila. Assim, com alteração no tempo e temperatura de síntese foram obtidos catalisadores com diâmetros de poros variados que afetaram diretamente na seletividade da reação. As amostras de MCM-41 tiveram diâmetro de poros variando de 30-50 Å e as amostras de SBA-15, 63-72 Å.

Além disso, foi observado que no caso das amostras de MCM-41, o aumento de tempo de síntese pode condensar grupos Si-OH deixando-os menos disponíveis para a reação de ancoramento de aminas. Na SBA-15 foi observado uma diminuição no grau de ordenamento e, como consequência o aumento do teor de grupos silanóis, com o aumento do tempo de síntese.

Não foi possível avaliar com mais precisão a influência das mudanças estruturais na seletividade do ácido cinâmico, visto que ele apresentou baixa seletividade provavelmente devido à ausência da síntese com o metanol para a hidrólise da molécula. Mas, é importante enfatizar que mesmo fora das condições ideais, houve a formação do ácido cinâmico, mostrando que possivelmente ainda haviam grupos silanóis que não reagiram gerando leve acidez a peneira molecular.

Quanto ao etilcinamato, quanto menor o diâmetro de poro do catalisador e menor teor de grupos etilenodiamino, maior foi a seletividade obtida para o produto em questão. O inverso aconteceu para o benzilideno-malonato de dietila: quanto maior o diâmetro do poro e maior o teor de grupos etilenodiamino, maior a seletividade. Esses resultados puderam ser melhor analisados nas reações com a SBA-15.

Dessa forma, as amostras de SBA-15 foram mais seletivas para o benzilideno-malonato de dietila quando comparadas à MCM-41. Logo, pensando em uma aplicação industrial voltada para a produção de benzilideno-malonato de dietila (que poderia ser separado por cromatografia em coluna), o catalisador estudado que seria mais indicado é S100-48D, com rendimento em 55,10%. A diferença de rendimento do catalisador S100-48D em relação ao S100-72D (56,67%) é irrisório se comparado ao tempo necessário de produção, o que implica um aumento de 50% em gastos operacionais. Na ausência da SBA-15 pode ser considerada a aplicação da M150-48D, que obteve um rendimento de 49,25%.

Referências

- ALBUQUERQUE, M. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2008.
- ANGELESCU, E. et al. Solid base catalysts obtained from hydrotalcite precursors, for Knoevenagel synthesis of cinamic acid and coumarin derivatives. **Applied Catalysis**, v. 308, p. 13-18, maio 2006.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. [S.l.]: Bookman, 2006.
- BANDYOPADHYAY, M.; TSUNOJI, N.; SANO, T. Mesoporous MCM-48 immobilized with aminopropyltriethoxysilane: a potential catalyst for transesterification of triacetin. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 1040-1050, Abril 2017.
- BAO, Y. et al. Application of amine-functionalized MCM-41 modified ultrafiltration membrane to remove chromium (VI) and copper (II). **Chemical Engineering Journal**, 281, 1 dezembro 2015. 460-467.
- BASTOS, D. S. et al. **Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 Apresentando Diferentes Diâmetros de Poros**. XII Congresso Brasileiro de Catálise. [S.l.]: Sociedade Brasileira de Catálise. 2003. p. 28-32.
- BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **American Chemical Society**, Junho 1992. 10834-10843.
- BRANDON, D.; KAPLAN, W. D. **Microstructural Characterization of Materials**. 2^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- BROEKHOFF, J.; DEBOER, J. Studies on pore system in catalysts IX. Calculation of pore distribution from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherm in the case of open cylindrical pores a fundamental equations. **Journal of Catalysis**, 9, 1967. 8-14.
- BROEKHOFF, J.; DEBOER, J. Studies on pore system in catalysts X. Calculation of pore distribution from the adsorption branch of nitrogen adsorption isotherm in the case of open cylindrical pores. b. applications. **Journal of Catalysis**, 9, 1967. 15-27.
- BROEKHOFF, J.; DEBOER, J. Studies on pore system in catalysts. XI. Calculation of pore distribution from the adsorption branch of a nitrogen sorption isotherm in the case of "ink-bottle" pores. **Journal of Catalysis**, 10, 1968. 153-165.
- CAKIRYILMAZ, N. et al. Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 43, 2018. 3629-3642.
- CHEN, H.; WANG, Y. Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity. **Ceramics International**, 2002. 541-547.
- CHOUDARY, B. M. et al. Knoevenagel and aldol condensations catalysed by a new diamino-functionalised mesoporous material. **Journal of Molecular Catalysis**, p. 361-365, 1999.
- CLIMENT, M. J. et al. Base catalysis for fine chemicals production: Claisen-Schmidt condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the production of Chalcones and Flavonones of pharmaceutical interest. **Journal of Catalysis**, 1995. 60-66.

- CORMA, A. et al. Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics. **Chemistry of Materials**, 9 (10), 1997. 2123-2126.
- CORMA, A.; KAN, Q.; REY, F. Synthesis of Si and Ti-Si-MCM-48 mesoporous materials with controlled pore sizes in the absence of polar organic additives and alkali metal ions. **Chem. Commun.**, 1998. 579-580.
- EL-NAHHAL, I. M. et al. Synthesis and structural characterization of ZnO and CuO nanoparticles supported mesoporous silica SBA-15. **Chemical Physics Letters**, 2017. 165-171.
- FERREIRA, J. M. G. D. O. **Otimização da reação de Knoevenagel em sistema binário etanol:água**. UFPB. João Pessoa, p. 135. 2016.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catáise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- GALVÃO, L. P. et al. Iodeto de Potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para a síntese do biodiesel. **Química Nova**, 35, 2012. 41-44.
- GRECCO, D. T.; RANGEL, M. D. C.; URQUETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, 2013.
- GRÜN, M. et al. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, 1999. 207-216.
- HATTORI, H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. **Applied Catalysis A**, 222, 2001. 247-259.
- KAUFMANN, E. N. **Characterization of Materials**. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 1, 2003.
- KOH, M. H. et al. **Surface morphology and physicochemical properties of ordered mesoporous silica SBA-15 synthesized at low temperature**. 29th Symposium of Malaysian Chemical Engineers. [S.l.]: [s.n.]. 2016.
- KUBOTA, Y. et al. Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 135-149, 2004.
- LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, p. 207-219, 1998.
- LIN, X.; CHUAH, G. K.; JAENICKE, S. Base-functionalized MCM-41 as catalysts for the synthesis of monoglycerides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Singapore, 150, 6 maio 1999. 287-294.
- MAGALHÃES, J. B. T. **Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise Básica para a Produção de Chalconas**. UFRRJ. Seropédica, p. 67. 2006.
- MAIA, D. **Síntese e caracterização de complexos de Base de Schiff com níquel (II) ancorados no material mesoporoso SBA-15**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte. 2015.

- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, São Paulo, 29, 2006. Disponível em: <www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200028>. Acesso em: 30 abr. 2018.
- MOUSSAOUI, Y.; SALEM, R. B. Catalyzed Knoevenagel reactions on inorganic solids supports: Application to the synthesis of coumarine compounds. **Compters Rendus Chimie**, 2007. 1162-1169.
- ONO, Y. Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals. **Journal of Catalysis**, 216, 2003. 406-415.
- PARIDA, K. M. et al. A facile method for synthesis of amine-functionalized mesoporous zirconia and its catalytic evaluation in Knoevenagel condensation. **Applied Catalysis A: General**, 2010. 226-232.
- PARIDA, K. M.; RATH, D. Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Junho 2009. 93-100.
- PEREIRA, M. G. A. et al. **Aplicação do catalisador KI-MCM-41 na reação de esterificação do óleo de oiticica (licania rigida benth)**. 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. [S.l.]: Blucher Chemistry Proceedings. 2015.
- POSTNOVA, I. V.; HA, C.-S.; SHCHIPUNOV, Y. A. Dependence of SBA-15 formation on the block copolymer concentration in the course of synthesis with precursor containing ethylene glycol residues. **Colloid Journal**, 2017. 378-385.
- QUEVEDO, G. P. et al. SBA-type mesoporous materials with cylindrical and spherical structures for the controlled loading and release of ibuprofen. **Journal Sol-Gel, Hybrids and Solution Chemistries**, 85, 2017. 486-494.
- RANA, S.; JONNALAGADDA, S. B. Synthesis and characterization of amine functionalized graphene oxide and scope as catalyst for Knoevenagel condensation reaction. **Catalysis Communications**, n. 92, p. 31-34, 2017.
- REIS, M. et al. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**, 38, Outubro 2015. 1307-1312.
- RESENDE FILHO, J. B. **Condensação de knoevenagel e síntese de n-acilidrazonas catalisadas por nanopartículas magnéticas funcionalizadas**. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2016.
- ROCHA, A. S.; NUNES, R. M.; HIRSCH, T. K. Comparação entre difração de raios X e "método do furo cego" para medição de tensões residuais em barras cilíndricas. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 14, 2009. Disponível em: <www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11078/>. Acesso em: 21 dez. 2017.
- RODRIGUEZ, I. et al. 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**, 2000. 241-252.

SCARAMUZZI, et al. Uma história contada no futuro: complexo imunogênico constituído por antígenos vacinais adsorvidos/encapsulados em sílica mesoporosa nanoestruturada. **Cadernos de História da Ciência**, São Paulo, 5, 2009.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª. ed. [S.l.]: THOMSON, 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Tradução de Robson Mendes Matos. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, v. 1, 2005.

SUGINO, K. et al. A simple modification creates a great difference: new solid-base catalyst using methylated N-substituted SBA-15. **Journal of the American Chemical Society**, novembro 2011. 20030-20032.

TERASAKI, O. **Mesoporous crystals and related nano-structured materials**. [S.l.]: Elsevier, 2004.

TSENG, H.-H. et al. Structure-controlled mesoporous SBA-15-derived mixed matrix membranes for H₂ purification and CO₂ capture. **International Journal of Hydrogen Energy Publications LLC**, v. 42, p. 11379 - 11391, 2017.

VARADWAJ, G. B. B.; RANA, S.; PARIDA, K. M. Amine functionalized K10 montmorillonite: a solid acid–base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. **Dalton Transactions**, Fevereiro 2013. 5122-5129.

VOEGTLIN, A. C. et al. Room-temperatura synthesis of silicate mesoporous MCM-41-type materials: influence of the synthesis pH on the porosity of the materials obtained. **Microporous Materials**, p. 137-147, 1997.

VRBKOVÁ, E. et al. Heterogeneous basic catalysts in 2- butylcinnamylaldehyde synthesis, 2015.

WANG, J.; GE, H.; BAO, W. Synthesis and characteristics of SBA-15 with thick pore wall and high hydrothermal stability. **Materials Letters**, p. 4, 2015.

ZENDEHDEL, M.; ZAMANI, F. MCM-41-supported NNO type Schiff base complexes: a highly selective heterogeneous nanocatalyst for esterification, Diels–Alder and aldol condensation. **Journal J Porous Mater**, 16 Fevereiro 2017.

ZHANG, X. et al. An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst. **Applied Catalyst A: General**, 2004. 109-118.

ZHAO, D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **SCIENCE**, 279, Janeiro 1998. 548-552.

ANEXOS

A – Espectro de massas

B – Cromatogramas MCM-41 e SBA-15

A – Espectro de Massas

Espectro de massas:

==== Analytical Line 1 =====

[GC-2010]

Column Oven Temp.: 60.0 °C

Injection Temp.: 250 °C

Injection Mode : Split

Column Flow: 1.00 mL/min

Oven Temp. Program

Rate	Temperature(°C)	Hold Time(min)
-	60.0	1.00
10.00	290.0	20.00

-

10.00 290.0

20.00

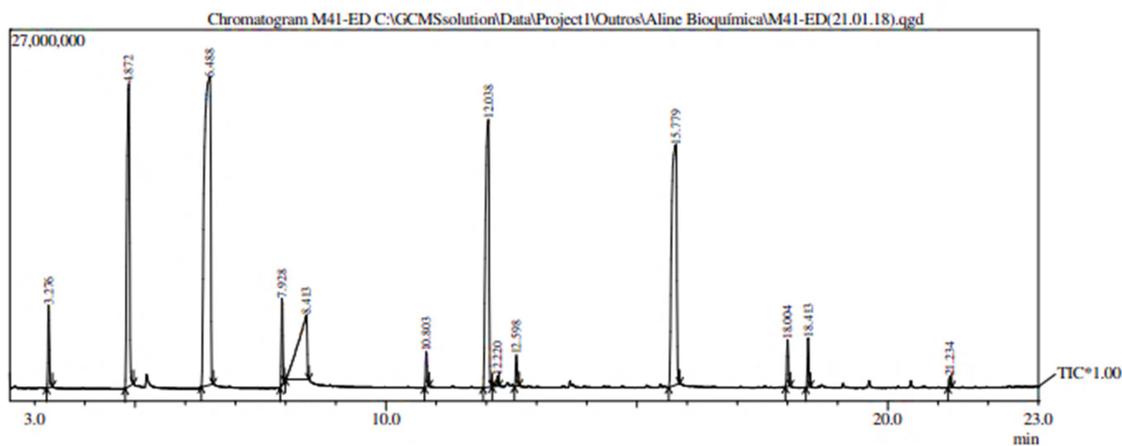
[GCMS-QP2010 Plus]

IonSourceTemp :250.00 °C

Interface Temp. :310.00 °C

Solvent Cut Time :2.50 min

Peak Report TIC			
Peak#	R.Time	Area	Area%
1	3.276	11683774	1.89
2	4.872	83808057	13.59
3	6.488	201192946	32.62
4	7.928	12211791	1.98
5	8.413	61586149	9.99
6	10.803	5238823	0.85
7	12.038	94101760	15.26
8	12.220	1835431	0.30
9	12.598	4677559	0.76
10	15.779	124820826	20.24
11	18.004	7066797	1.15
12	18.413	7110866	1.15
13	21.234	1423068	0.23
		616757847	100.00



B – Cromatogramas MCM-41 e SBA-15

