

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

DISSERTAÇÃO

**Síntese de Peneiras Moleculares Básicas Ativas na Reação de
Condensação de Claisen-Schmidt entre Benzaldeído e Acetofenona**

Tamires da Silva Dutra

2018



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

**SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES BÁSICAS ATIVAS
NA REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE CLAISEN-SCHMIDT
ENTRE BENZALDEÍDO E ACETOFENONA**

TAMIRES DA SILVA DUTRA

Sob a orientação do Professor

Dr. Lindoval Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito parcial 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
Outubro 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)

D978s Dutra, Tamires da Silva, 1991-
Síntese de peneiras moleculares básicas ativas na
reação de condensação de Claisen-Schmidt entre
benzaldeído e acetofenona / Tamires da Silva Dutra. -
2018.

83 f.: il.

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

1. Materiais Mesoporosos. 2. Catálise Heterogênea
Básica. 3. Reação de Condensação de Claisen-Schmidt. 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
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TAMIRES DA SILVA DUTRA

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 24/10/2018

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

Professor Dr. Bruno Lobato Augusto
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ

Professora Dr^a. Renata Luz Martins
Universidade Federal Fluminense - UFF

A Deus e a minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me presenteado com a oportunidade de fazer este mestrado, por ter me amado e abençoado em todos os momentos desse curso, por ter me protegido, capacitado e ter me dado força e sabedoria para enfrentar todos os desafios dessa trajetória.

A toda minha família, em especial aos meus pais Andreia Dutra e Vanderlei Dutra por terem me apoiado em todos os momentos dessa jornada. Agradeço imensamente pela oportunidade que tive de me dedicar somente aos estudos sem ter que me preocupar com as adversidades.

Ao meu namorado Rafael Barcellos pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos.

As minhas amigas Aline Dantas, Laura Vilella, Mônica Neres e Vanessa Borsari que tive o imenso prazer de conhecer e conviver durante esse período. Obrigado pelo apoio e companheirismo recebido, sem vocês teria sido muito mais difícil vencer essa etapa.

Ao professor Dr. Lindoval Domiciano Fernandes por sua orientação, oportunidade de aprendizado e trabalho no laboratório de Catálise Heterogênea.

Aos professores Bruno Lobato Augusto e Hélio Fernandes Machado Júnior pelas dicas recebidas durante os seminários.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo aprendizado recebido nesse curso.

Agradeço aos técnicos do Instituto de Química da UFRRJ pelas análises de FTIR e CG/MS.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos as pessoas que passaram pelo meu caminho durante essa jornada e que contribuíram de alguma forma para o alcance dessa vitória!

RESUMO

DUTRA, Tamires Silva. **Síntese de peneiras moleculares básicas ativas na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona**, 2018. p.83 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

Neste trabalho, foi feita a síntese dos materiais mesoporosos Si-MCM-41 e Si-SBA-15 a partir do método hidrotérmico, variando o tempo de síntese em períodos de 24, 48 e 120h. Foi realizada a impregnação úmida com 5% de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para a geração de sítios básicos e obtenção dos catalisadores heterogêneos Mg/MCM-41-t e Mg/SBA-15-t. Os catalisadores preparados, foram calcinados a 540 °C para ocorrer a decomposição do precursor formando MgO nas peneiras moleculares. As amostras de Si-MCM-41-t, Si-SBA-15-t e os catalisadores básicos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção de N_2 a 77K, termogravimetria (TG/DTG) e titulação de retorno. Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona para a obtenção da flavonona. As amostras sintetizadas apresentaram estrutura hexagonal e distribuição regular de poros, característica dos materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15. Essas características foram mantidas após a impregnação de MgO. Os catalisadores Mg/MCM-41-t apresentaram poros com diâmetros na faixa de 40,6-51,7 Å e Mg/SBA-15-t entre 63,0-77,16 Å. Os resultados obtidos através do teste catalítico apresentaram conversões de 81,42-98,72% utilizando os catalisadores básicos Mg/MCM-41-t e de 66,57-80,08% com catalisadores básicos Mg/SBA-15-t. Os melhores valores de conversão foram obtidos através das amostras com menores valores de diâmetro de poros, tanto para o MCM-41 quanto para o SBA-15. Para verificar a importância dos sítios básicos na síntese da flavonona, foi feito o teste catalítico com as amostras de sílica pura. O material mesoporoso Si-MCM-41-120 apresentou conversão de 17,34% e o Si-SBA-15-120 obteve uma conversão de 12,31 %. A partir dos resultados ficou evidente que o menor diâmetro de poros favoreceu a formação da flavonona e que o teor de MgO foi fundamental para melhorar a atividade catalítica dos materiais mesoporosos Si-MCM-41 e Si-SBA-15.

Palavras-chave: Materiais mesoporosos, catalisadores básicos, MCM-41, SBA-15, flavonona.

ABSTRACT

DUTRA, Tamires Silva. **Synthesis of basic molecular sieves active in the Claisen-Schmidt condensation reaction between benzaldehyde and acetophenone**. 2018. 83 p. Thesis (Master of Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

In this work, the mesoporous materials Si-MCM-41 and Si-SBA-15 were synthesized by a hydrothermal method, varying the time of synthesis for 24, 48 and 120 hours. Were carried out wet impregnation with 5% of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to form basic sites and obtain the heterogeneous catalysts Mg/MCM-41-t and Mg/SBA-15-t. The prepared catalysts were calcined at 540 °C to eliminate the magnesium precursor and deposition of MgO in the molecular sieves. The Si-MCM-41-t, Si-SBA-15-t and basic catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), adsorption and desorption of N_2 at 77 K, thermogravimetry (TG/DTG) and backtitration. The catalysts prepared were evaluated in the Claisen-Schmidt condensation reaction between benzaldehyde and acetophenone to obtain flavonone. The samples showed a hexagonal structure and regular pore distribution, characteristic of the mesoporous materials MCM-41 and SBA-15. These characteristics were maintained after impregnation with the basic group (MgO). The Mg/MCM-41-t catalysts had pore diameters in the range of 40,6-51,7 Å and Mg/SBA-15-t between 63,0-77,16 Å. The results obtained by the catalytic test showed conversions in the range of 81,42-98,72% for the catalysts Mg/MCM-41-t and 66,57-80,08% for the catalysts Mg/SBA-15-t. The best conversion values were obtained through samples with lower pore diameter values for MCM-41 and SBA-15. To verify the importance of the basic site in the synthesis of flavonone, the catalytic test was performed with the samples of pure silica. The mesoporous material Si-MCM-41-120 showed conversion of 17,34% and Si-SBA-15-120 obtained a conversion of 12,31%. From the results it was evident that the smaller pore diameter favored the formation of flavonone and that the MgO content was fundamental to improve the catalytic activity of mesoporous Si-MCM-41 and Si-SBA-15 materials.

Keywords: Mesoporous materials, basic catalysts, MCM-41, SBA-15, flavonone.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura da flavonona..... | 1 |
| Figura 2 – Reação do benzaldeído com acetofenona formando flavonona..... | 2 |
| Figura 3 – Estrutura dos materiais mesoporosos MCM-41, MCM-48 e MCM-50..... | 5 |
| Figura 4 – Mecanismo de formação da estrutura da MCM-41 pelo método de direcionamento de cristal líquido (LTC)..... | 8 |
| Figura 5 – Mecanismo proposto de Cooperação para a formação da MCM-41..... | 9 |
| Figura 6 – Estrutura da SBA-15..... | 15 |
| Figura 7 – Etapas de formação da estrutura SBA-15..... | 17 |
| Figura 8 – Difratoograma da estrutura da MCM-41 com seus índices de Miller..... | 25 |
| Figura 9 – Difratoograma da estrutura da MCM-41 em comparação com a estrutura de uma peneira molecular com canais desordenados..... | 26 |
| Figura 10 – Padrão de difração de raios-X da SBA-15..... | 26 |
| Figura 11 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do material MCM-41..... | 27 |
| Figura 12 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do material SBA-15..... | 28 |
| Figura 13 – Programação de temperatura do forno Mufla para a calcinação..... | 31 |
| Figura 14 – Programação de temperatura da coluna CP-SIL-5CB..... | 34 |
| Figura 15 – Difratoogramas das peneiras moleculares Si-MCM-41-t..... | 35 |
| Figura 16 – Difratoogramas dos catalisadores Mg/MCM-41-t..... | 36 |
| Figura 17 – Difratoogramas das peneiras moleculares Si-SBA-15-t..... | 37 |
| Figura 18 – Difratoogramas dos catalisadores Mg/SBA-15-t..... | 38 |
| Figura 19 – Isotermas das peneiras moleculares Si-MCM-41-t..... | 39 |
| Figura 20 – Isotermas das peneiras moleculares Si-SBA-15-t..... | 39 |
| Figura 21 – Isotermas dos catalisadores Mg/MCM-41-t..... | 40 |
| Figura 22 – Isotermas dos catalisadores Mg/SBA-15-t..... | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 – Distribuição do diâmetro de poros das peneiras moleculares Si-MCM-41-t por Broekhoff-deBoer..... | 44 |
| Figura 24 – Distribuição do diâmetro de poros das peneiras moleculares Si-SBA-15-t por Broekhoff-deBoer..... | 44 |
| Figura 25 – Distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores Mg/MCM-41-t por Broekhoff-deBoer..... | 45 |
| Figura 26 – Distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores Mg/SBA-15-t por Broekhoff-deBoer..... | 45 |
| Figura 27 - Curva de TG (-) e DTG (-) da peneira molecular Si-MCM-41-48 calcinada..... | 46 |
| Figura 28 - Curva de TG (-) e DTG (-) da peneira molecular Si-SBA-15-48 calcinada..... | 46 |
| Figura 29 – Curva de TG (-) e DTG (-) do catalisador Mg/MCM-41-48..... | 47 |
| Figura 30 – Curva de TG (-) e DTG (-) do catalisador Mg/SBA-15-48..... | 48 |
| Figura 31 – Reação entre benzaldeído e acetofenona utilizando os catalisadores preparados..... | 51 |
| Figura 32 – Avaliação catalítica dos suportes de sílica puros..... | 52 |
| Figura 33 – Avaliação catalítica dos catalisadores de Mg/MCM-41-t..... | 53 |
| Figura 34 - Avaliação catalítica dos catalisadores de Mg/SBA-15-t..... | 54 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Estruturas obtidas em razão da razão molar surfactante/silício..... | 12 |
| Tabela 2 – Reagentes utilizados na pesquisa..... | 29 |
| Tabela 3 – Propriedade texturais dos suportes de sílica e dos catalisadores..... | 42 |
| Tabela 4 – Porcentagem de perda de massa das amostras obtidas através da análise termogravimétrica..... | 48 |
| Tabela 5 – Resultado da titulação com os suportes de sílica e catalisadores..... | 49 |
| Tabela 6 – Resultado da basicidade dos catalisadores..... | 50 |
| Tabela 7 – Valores de conversão e diâmetro de poros para os suportes de sílica pura..... | 52 |
| Tabela 8 – Resultados de conversão, diâmetro de poro e teor de MgO dos catalisadores preparados..... | 54 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------|---|
| ASAP | Accelerated Surface Area and Porosimetry System |
| ATG | Análise termogravimétrica |
| BET | Brunauer, Emmett e Teller |
| BJH | Barrett, Joyner e Halenda |
| CMC | Concentração Micelar Crítica |
| CTABr | Brometo de Cetiltrimetilamônio |
| DAPTS | 3-etileno-diaminopropiltrimetoxissilano |
| DRX | Difração de Raios X |
| DTG | Differential Thermal Analysis |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| LTC | Liquid Crystal Templating |
| M41S | Mobil 41: Synthesis |
| OE | Óxido de Polietileno |
| OP | Óxido de Polipropileno |
| SBA | Santa Bárbara Amorphous |
| TEOS | Tetraetoxi-silano |
| TG | Termogravimetria |
| TMAOH | Hidróxido de Tetrametilamônio 25 % |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| INTRODUÇÃO..... | 1 |
| OBJETIVOS..... | 3 |
| CAPÍTULO I..... | 4 |
| 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 1.1 Materiais Mesoporosos..... | 4 |
| 1.2 Materiais Mesoporosos do tipo MCM-41..... | 6 |
| 1.2.1 Mecanismo de Síntese da MCM-41..... | 6 |
| 1.2.2 Fatores que Influenciam na Síntese da MCM-41..... | 10 |
| 1.2.3 Aplicações da MCM-41..... | 13 |
| 1.3 Material Mesoporoso do tipo SBA-15..... | 14 |
| 1.3.1 Mecanismo de Síntese da SBA-15..... | 15 |
| 1.3.2 Aplicações da SBA-15..... | 18 |
| 1.4 Impregnação de Metais em Materiais Mesoporosos..... | 19 |
| 1.5 Basicidade dos Catalisadores..... | 22 |
| 1.6 Caracterização..... | 24 |
| 1.6.1 Difração de Raios X (DRX)..... | 24 |
| 1.6.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77K..... | 27 |
| CAPÍTULO II..... | 29 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 29 |
| 2.1 Reagentes..... | 29 |
| 2.2 Síntese dos Materiais Mesoporosos..... | 30 |
| 2.2.1 Síntese da Si-MCM-41..... | 30 |
| 2.2.2 Síntese da Si-SBA-15..... | 30 |
| 2.2.3 Calcinação..... | 31 |
| 2.2.4 Impregnação Úmida..... | 31 |
| 2.2.5 Nomenclatura das Amostras..... | 31 |
| 2.3 Caracterização dos Catalisadores..... | 32 |
| 2.3.1 Difração de Raios X (DRX)..... | 32 |
| 2.3.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77 K..... | 32 |
| 2.3.3 Termogravimetria (TG/DTG)..... | 32 |

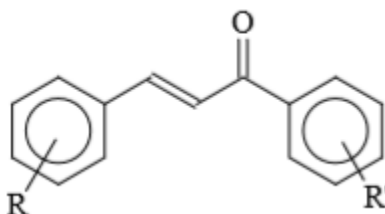
| | |
|---|-----------|
| 2.3.4 Titulação Indireta..... | 33 |
| 2.4 Avaliação Catalítica..... | 33 |
| 2.4.1 Síntese da Flavonona via Catálise Homogênea..... | 33 |
| 2.4.2 Síntese da Flavonona via Catálise Heterogênea..... | 34 |
| CAPÍTULO III..... | 35 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 35 |
| 3.1 Caracterização das Amostras..... | 35 |
| 3.1.1 Difração de Raios X..... | 35 |
| 3.1.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77 K..... | 38 |
| 3.1.3 Análise Termogravimétrica..... | 46 |
| 3.1.4 Titulação Indireta..... | 48 |
| 3.2 Avaliação Catalítica..... | 51 |
| CAPÍTULO IV..... | 56 |
| 4. CONCLUSÕES..... | 56 |
| 4.1 Sugestões..... | 57 |
| CAPÍTULO V..... | 58 |
| 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 58 |
| CAPÍTULO VI..... | 67 |
| 6. ANEXOS..... | 67 |
| A – Cromatograma (CG/EM) e Espectro de Massas da Flavonona..... | 68 |
| B – Cromatogramas (CG/FID): Mg/MCM-41 e Mg/SBA-15..... | 69 |
| C – Espectrometria na Região do Infravermelho da Flavonona..... | 70 |

INTRODUÇÃO

Os Flavonóides consistem em um grupo de substâncias naturais com estruturas fenólicas variadas, podendo ser encontrados em diversas partes do reino vegetal, tais como em folhas, frutas, raízes e grãos (PANCHE, *et al.*, 2013). Os flavonóides são pigmentos derivados da benzo-g-pirona e são responsáveis por atrair insetos para a polinização das plantas. O corpo humano não é capaz de sintetizar essa classe de compostos, porém eles possuem uma grande variedade de atividades farmacológicas sobre o sistema biológico, apresentando propriedades anticancerígena, anti-inflamatória, antimalarial, antialérgica e antiviral. (BEHLING, *et al.*, 2004. Desta forma, os flavonóides possuem grande aplicação nas indústrias farmacêuticas, medicinais e cosméticas (PANCHE, *et al.*, 2013).

A flavonona (1,3 difenil-2-propen-1-ona) faz parte de uma subclasse dos flavonóides e quimicamente, pode ser classificada como uma cetona α , β insaturada, onde a carbonila e a parte olefílica estão ligadas a anéis aromáticos, como representado na Figura 1 (CHAVAN, *et al.*, 2016). É um composto de grande interesse devido suas atividades anti-inflamatória, antimicrobiana, analgésica, antiviral, inseticida, inibidora enzimática, anticancerígena, entre outras (AHMAD, *et al.*, 2011; CHOUDHARY e JUYAL, 2011)

Figura 1- Estrutura da Flavonona.



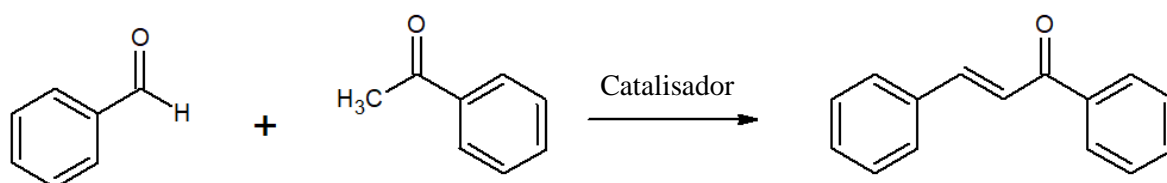
Fonte: Autoria Própria.

A flavonona pode ser preparada através de dois tipos de reações de condensação: condensação aldólica e condensação de Claisen-Schmidt. As duas reações resultam na condensação de um aldeído aromático ou cetona com uma cetona alifática ou aldeído para gerar o produto condensado denominado flavonona. Este trabalho foca na reação de condensação de Claisen-Schmidt, no qual envolve a condensação do benzaldeído com acetofenona, seguida de uma desidratação gerando a flavonona. A reação está representada na Figura 2.

É utilizado metanol ou etanol como solvente, geralmente é usado hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como catalisador básico homogêneo. A reação também pode ser catalisada em meio ácido (CHAVAN, *et al.*, 2016). Porém, a utilização de catalisadores

homogêneos faz com que o processo de síntese seja mais complexo, devido à dificuldade de separação e neutralização do produto final, desperdiçando uma grande quantidade de água. Desta maneira, aumentou-se o interesse na utilização de catalisadores heterogêneos, pois faz com que o processo fique mais simples e econômico, devido a facilidade de separação e purificação do produto de interesse (XIE e ZHAO, 2013).

Figura 2 - Reação do benzaldeído com acetofenona formando flavonona.



Fonte: Autoria Própria

Catalisadores sólidos básicos tem sido alvo dos pesquisadores para aplicação em reações de condensação, onde há a formação de carbânion como intermediário (MAGALHÃES, 2006). Em um trabalho anterior do grupo de catálise da Universidade Federal do Rio de Janeiro, MAGALHÃES (2006) funcionalizou o material mesoporoso Si-MCM-41 com as aminas 3-aminopropil(trimetoxi)silano e 3-etilenodiaminopropil(trimetoxi)silano (DAPTS) para aplicação como catalisador heterogêneo básico na síntese de chalconas através da reação de condensação de Claisen-Schmidt, em diferentes temperaturas utilizando os reagentes benzaldeído e acetofenona. Todos os catalisadores preparados foram ativos na reação de síntese de chalconas simples e substituídas. Outro trabalho desenvolvido nesse grupo de catálise foi o de ARAÚJO (2018), que ancorou DAPTS sobre as peneiras moleculares Si-MCM-41 e Si-SBA-15 com diferentes diâmetros de poros. Os catalisadores básicos preparados foram avaliados na reação de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e malonato de dietila, obtendo os produtos ácido cinâmico, etilcinamato e benzilideno-malonato de dietila em um período de 180 minutos. A concentração dos grupos aminos e os diâmetros dos poros das peneiras moleculares influenciaram na seletividade e atividade da reação.

Neste trabalho, foi feita a síntese dos suportes mesoporosos Si-MCM-41 e Si-SBA-15 com diferentes diâmetros de poros. Além disso, foi feita a impregnação úmida de MgO nos suportes preparados, para torná-los catalisadores básicos ativos na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona para a obtenção da flavonona.

OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal o preparo de peneiras moleculares mesoporosas com diferentes diâmetros de poros apresentando propriedades básicas e que sejam ativas cataliticamente na reação do benzaldeído com acetofenona para produção da flavonona. Para tal, foram preparadas amostras de Si-MCM-41 e Si-SBA-15. Sobre estas amostras foram incorporados óxido de magnésio através de impregnação úmida utilizando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como precursor.

Este trabalho se enquadra na linha de pesquisa sobre materiais zeolíticos do grupo de catálise do DEQ/UFRRJ, sendo uma continuação de projetos de pesquisa já aprovados pela FAPERJ e CNPq.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Obter amostras de Si-MCM-41 apresentando diferentes diâmetros de poros.
- ❖ Obter amostras de Si-SBA-15 apresentando diferentes diâmetros de poros.
- ❖ Incorporar óxido de magnésio sobre as amostras de peneiras moleculares mesoporosas.
- ❖ Caracterizar todas as amostras preparadas, em relação à basicidade e à porosidade.
- ❖ Avaliar cataliticamente as amostras com propriedades básicas na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona produzindo flavonona.

CAPÍTULO I

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Materiais Mesoporosos

Conforme definição da IUPAC os materiais porosos podem ser classificados de acordo com o diâmetro dos poros predominantes, sendo distribuídos em três tipos: (i) materiais microporosos, nos quais os diâmetros dos poros são menores do que 2,0 nm. (ii) materiais mesoporosos, são aqueles que possuem tamanho de poros entre 2,0 e 50,0 nm e (iii) materiais macroporosos, que possuem poros com diâmetros maiores do que 50,0 nm (MEYNEN, *et al.*, 2009).

Os materiais microporosos cristalinos podem ser chamados de zeólitas, que são peneiras moleculares microporosas, formadas por aluminosilicatos hidratados de estrutura aberta, que contém metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos como contra-íons. Sua estrutura é uma rede tridimensional de tetraedros dos tipos SiO_4 e AlO_4 , que são ligados nos vértices através do compartilhamento de átomos de oxigênio, formando unidades secundárias de construção (GRECCO e RANGEL, 2012). As zeólitas possuem estruturas com canais e cavidades de dimensões moleculares nos quais, encontram-se os íons de compensação, moléculas de água, sais e adsorvatos. Este tipo de organização estrutural faz com que a superfície interna da zeólita tenha maior dimensão, quando comparada com a superfície externa (GIANNETO, 1989).

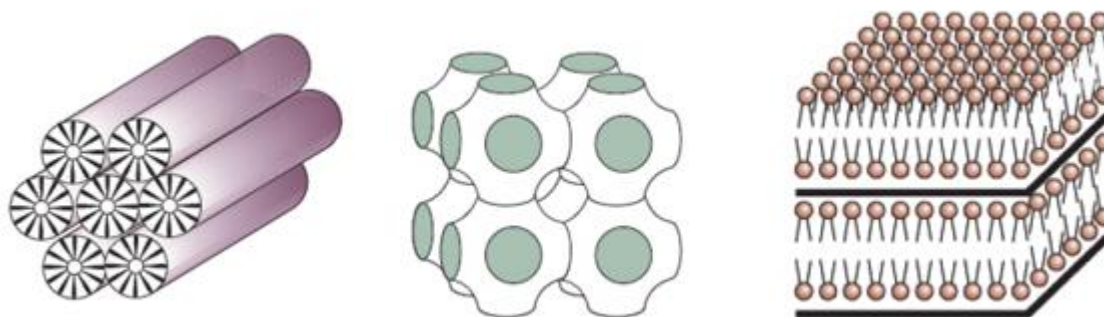
As zeólitas podem ser usadas como catalisadores ou suporte para catalisadores, como adsorventes e também, em processos de separação. Tendo assim, vasta aplicação em processos do refino do petróleo, na indústria petroquímica, química e no controle ambiental. Essas propriedades estão associadas com a presença de poros em sua estrutura, que garantem elevada área específica. (XU, *et al.*, 2007; KIM, *et al.*, 2009).

Porém, o uso de zeólitas é limitado, pois o pequeno diâmetro de poros dificulta a difusão de reagentes ou produtos volumosos, o que torna inadequado para processos catalíticos envolvendo moléculas grandes, como moléculas orgânicas e biológicas (LI, *et al.*, 2010). A limitação difusional contribui para a formação de coque, em processos utilizando hidrocarbonetos, por exemplo, ocasionando a desativação da zeólita por obstrução dos canais ou envenenamento dos sítios ativos (GRECCO e RANGEL, 2012). Então, pesquisadores

iniciaram estudos a fim de desenvolverem materiais como tamanhos maiores de poros, até que em 1992 cientistas da Mobil sintetizaram uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas denominadas M41S (*Mobil 41: Synthesis*) (BECK, *et al.*, 1992).

A nova classe de materiais mesoporosos de sílica possuíam poros uniformes e diferentes organizações espaciais. A estrutura denominada MCM-41 é formada por um arranjo hexagonal de mesoporos uniformes e unidimensionais. O segundo membro dessa família, foi denominado MCM-48 e sua estrutura possui arranjo cúbico de mesoporos interconectados, gerando um sistema de poros tridimensionais. Já a estrutura denominada MCM-50, possui um arranjo estrutural lamelar, contendo uma camada dupla de surfactante alternada por camadas de sílica. Após a remoção do surfactante há a formação de um sistema de poros bidimensionais (GRECCO e RANGEL, 2012). Os membros da família M41S estão demonstrados na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura dos materiais mesoporosos MCM-41, MCM-48 e MCM-50.



Fonte - MASCARENHAS, 2001.

Com a criação desta nova classe de materiais mesoporosos pelos pesquisadores da Mobil, aumentou-se o interesse no desenvolvimento de outros materiais com características semelhantes. Surgindo então, novos materiais inorgânicos mesoporosos, que foram obtidos a partir da variação da escolha do agente direcionador e das condições de reação (KRESGE, *et al.*, 1992). Tais materiais apresentam diversas composições e estruturas, como dos tipos FSM-16 (CHONG, *et al.*, 2004), MSU, KIT e SBA (VANDERVOORT, *et al.*, 2002), aumentando assim, as áreas de aplicação desta tecnologia. Ultimamente, materiais mesoporosos como MCM-41 e SBA-15 tem recebido muita atenção devido sua ampla aplicação em catálise, pois possuem características como: alta área específica, modelo de poros bem definidos e estreitamente distribuídos, além de uma boa estabilidade térmica. Sendo que, o maior interesse

é para o uso em reações heterogêneas de moléculas grandes, como as orgânicas e as biológicas no qual, as zeólitas não podem ser utilizadas (PIROUZAMAD, *et al.*, 2015).

1.2 Material Mesoporoso do tipo MCM-41

O material mesoporoso mais importante da família M41S, desenvolvido pela *Mobil Oil Company* no ano de 1992, foi denominado MCM-41 (*Mobil Composition of Matter no. 41*) (SALVIA, *et al.*, 2014). Como foi mencionado, a MCM-41 possui empacotamento hexagonal com mesoporos cilíndricos, uniformes e unidimensionais. (GRECCO e RANGEL, 2012).

As principais características do material MCM-41 são: elevada área específica, podendo chegar a mais de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, diâmetro de poros entre 1,5 e 10 nm e espessura das paredes dos mesoporos podendo variar de 1 a 1,5 nm. O material MCM-41 possui mesoporos uniformes, resultando em uma distribuição estreita no tamanho dos mesoporos. Essas características conferem ao material boa estabilidade térmica e hidrotérmica, sendo o mais estável da família M41S. Apesar disso, é importante destacar que os materiais dessa família apresentam distribuição irregular dos átomos, formando paredes amorfas de sílica. O que confere a característica ordenada ao material é o arranjo regular de seus poros (GRECCO e RANGEL, 2012; FREITAS, 2015). Devido as propriedades mencionadas, a estrutura MCM-41 é considerada um material promissor para aplicação em catálise, seja como catalisador ou suporte para catalisadores, principalmente na conversão de moléculas volumosas. O material também pode ser utilizado em processos de adsorção, troca iônica e no controle ambiental (SALVIA, *et al.*, 2014).

1.2.1 Mecanismo de síntese da MCM-41

A síntese do material MCM-41 pode ser feita através de um processo hidrotérmico, no qual requer temperaturas entre 100 e 150° C por longos períodos de tempo, podendo variar de 24h a 96h (BECK, *et al.*, 1992). Porém, com o avanço das pesquisas sobre materiais mesoporosos foram desenvolvidos métodos de síntese sem a necessidade do tratamento hidrotérmico, apresentando como vantagens, a diminuição do custo de síntese, redução de tempo e gasto com energia térmica. Independentemente do método utilizado para produzir o material, sua síntese precisa sempre de uma fonte de sílica, para a formação das paredes inorgânicas; um agente direcionador, que possibilita a organização e formação da mesofase e de um agente mineralizante (SILVA, 2015).

As características do material dependem da fonte de silício que é utilizada, da natureza do surfactante (agente direcionador), da concentração dos reagentes usados, do pH do meio, do tempo e da temperatura de síntese. Mudanças nessas condições reacionais implicam em materiais com diferentes propriedades (SILVA, 2015).

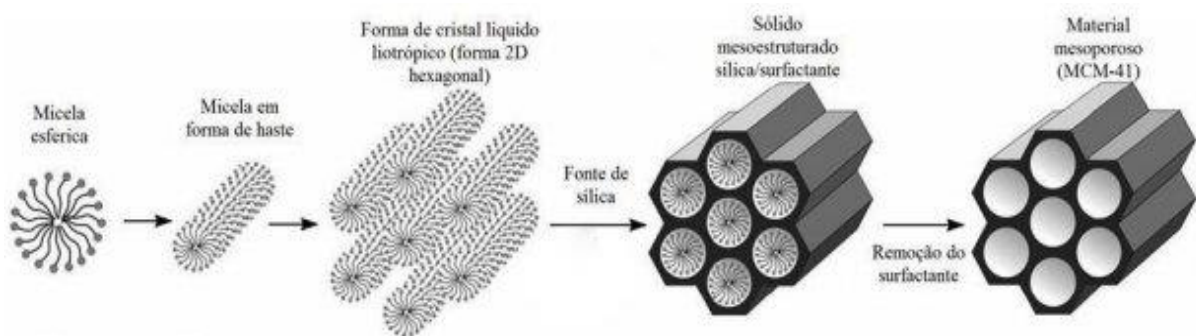
As fontes de sílica mais utilizadas são: sílica pirolisada (Aerosil), tetraetilortosilicato, silicato de tetrametilamônio, silicato de sódio, sílica coloidal, entre outras (SILVA, 2015). Também são utilizados agentes mineralizantes cuja função é mineralizar a fonte de sílica em espécies solúveis para serem capazes de interagir com o surfactante. Os agentes mineralizantes podem ser ácidos e básicos. Geralmente são utilizados hidróxido de sódio ou hidróxido de tetrametilamônio (SCHWANKE e PERGHER, 2012). Os agentes direcionadores de estrutura utilizados são surfactante iônicos formados por moléculas orgânicas de grande dimensão. O mais utilizado é o cátion cetiltrimetilamônio (CTA^+), na forma de brometo, cloreto ou hidróxido (SILVA, 2015).

Os surfactantes são anfifílicos, ou seja, possuem em sua estrutura uma parte polar hidrofílica (grupos hidroxila, carboxílicos e iônicos) e uma parte apolar hidrofóbica (hidrocarbonetos aromáticos ou compostos alifáticos). Os surfactantes podem ser classificados em catiônicos, aniônicos, anfóteros ou não iônicos (SILVA, 2015). As moléculas dos surfactantes praticamente não interagem em soluções aquosas de baixa concentração. Porém, em soluções aquosas de maior concentração as moléculas do surfactante procuram atingir uma maior estabilidade e tendem a buscar um equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas. Desta forma, elas se auto organizam em diversos agregados moleculares no qual, a forma mais simples é denominada micela. Há a formação das micelas quando a concentração do surfactante atinge um valor dependente da temperatura que é denominado concentração micelar crítica (CMC). O tamanho da cadeia do surfactante determina o diâmetro das micelas, influenciando no tamanho dos poros da MCM-41. (SILVA, 2015; GRANDO, 2014).

A primeira rota para o mecanismo de formação dos materiais mesoporos M41S foi proposta pelos cientistas da Mobil, que notaram uma semelhança entre as estruturas finais dos materiais desenvolvidos com a estrutura de mesofases de cristal líquido. Desta maneira, foram propostos alguns mecanismos de formação para os materiais mesoporos (FASOLO, 2006).

O primeiro mecanismo ficou conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (BECK, *et al.*, 1992). Segundo proposto pelos cientistas, há a formação de micelas em formas esféricas ao adicionar o surfactante na água. Essas micelas se formam quando o surfactante está em excesso, atingindo a concentração micelar crítica 1 (CMC1). Em seguida, essas micelas se agrupam em forma de bastão e na próxima etapa os bastões se organizam em um molde hexagonal de cristal líquido, funcionando como agente direcionador de estrutura. Essa etapa ocorre ao atingir a concentração micelar crítica 2 (CMC2) do surfactante. Posteriormente, os ânions de silício proveniente da fonte de sílica interagem com os grupamentos catiônicos do surfactante e se condensam nas paredes das micelas cilíndricas do surfactante formando assim, as paredes inorgânicas de arranjo hexagonal. A liberação do agente direcionador de estrutura dos poros do material pode ser feita através de sua calcinação, formando então a estrutura MCM-41 de arranjo hexagonal, como demonstrado na Figura 4 (FASOLO, 2006; COSTA, 2013).

Figura 4 - Mecanismo de formação da estrutura do MCM-41 pelo método de direcionamento de cristal líquido (LTC).

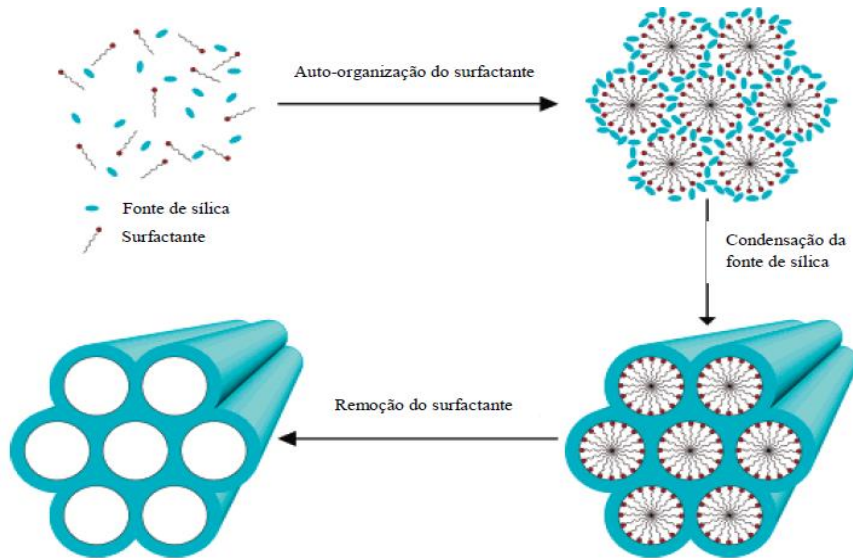


Fonte – Adaptado de BRITO, 2017.

Foi proposto por FIROUZI *et al.* (1994) outro mecanismo denominado Cooperativo no qual, as estruturas cristalinas líquidas são auto organizadas a partir da interação entre as espécies de silício e os íons catiônicos do surfactante, gerando o ordenamento hexagonal. Neste mecanismo não é considerado a ideia de arranjo micelar e sim, a forte interação entre os pares iônicos orgânicos e inorgânicos. A estrutura final é direcionada pela combinação entre as cargas na interface surfactante-silicato. O modelo Cooperativo é o mais aceito pelos pesquisadores, em comparação com o modelo de direcionamento por cristal líquido, pois não há uma concentração determinada para o surfactante, além do fato de que as soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, assim sua concentração e

composição são capazes de influenciar a fase de cristal líquido do direcionador (MONTENEGRO, 2013; SILVA, 2015). O método cooperativo está demonstrado na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismo proposto de Cooperação para a formação da MCM-41.



Fonte – ÚCHOA, 2011.

A síntese da estrutura MCM-41 consiste em um procedimento básico no qual, a fonte de sílica é adicionada a água, formando uma dispersão que é inserida em uma solução contendo o agente direcionador de estrutura e o agente mineralizante. A solução formada é mantida em agitação por um determinado tempo ocorrendo a hidrólise da sílica, através da ação do agente mineralizante, formando os íons silicatos. Simultaneamente, os íons catiônicos do agente direcionador se coordenam com os íons de silício formando um gel. O pH do meio normalmente é ajustado em uma faixa de 9 e 11. A formação da estrutura mesoporosa do material MCM-41 ocorre nesta faixa de pH, pois as espécies de sílica estão propícias a cristalização. Em seguida, o gel formado deve ser submetido a um tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço inoxidável revestidas com Teflon em temperaturas que podem variar de 100 a 150° C por um período de 1 a 10 dias. Após a cristalização, o sólido formado deve ser filtrado, lavado com água deionizada e seco em uma estufa. Depois de seco deve ser realizada a remoção do surfactante dos poros do material MCM-41, que pode ser feita através da calcinação ou extração por solvente (COSTA, 2013).

O método de síntese hidrotérmica é o mais usado para a formação da estrutura MCM-41, pois conduz a formação de estruturas hexagonais bem organizadas através da cristalização

completa do material, que se dá em três etapas: nucleação, condensação e solidificação (COSTA, 2013). Além disso, a utilização do método hidrotérmico tem como vantagem a obtenção de diferentes diâmetros de poros a partir da variação do tempo de síntese (CORMA *et al.*, 1998)

PAZ *et al.* (2014) prepararam um material mesoporoso puro de sílica Ca/MCM-41 feito a partir de uma síntese hidrotérmica. Foi usado gel de sílica, NaOH, o agente direcionador de estrutura (CTMABr) e o solvente (água deionizada). O gel de síntese foi preparado com a seguinte composição molar: 1CTMABr, 2NaOH, 4SiO₄, 200H₂O. A síntese foi baseada na preparação de duas soluções, a primeira contendo a fonte de sílica, hidróxido de sódio e metade da água deionizada e a segunda, o agente direcionador e a outra metade de água deionizada. A primeira solução foi mantida sob agitação a 60 °C por 1,5 horas, enquanto a segunda solução foi mantida em agitação em temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C) por 0,5 horas. Depois, a segunda solução foi adicionada à primeira e a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Subsequentemente, o gel obtido foi transferido para um recipiente de Teflon e aquecido a 100 °C por 5 dias, ocorrendo a cada 24 horas a correção do pH para 9-10 com ácido acético 30% até adquirir estabilidade. Depois do tempo mencionado, a mistura reacional foi filtrada a vácuo, lavada com água deionizada e seca a uma temperatura de 100 °C em uma estufa. Depois de seco, o material obtido foi calcinado a 500 °C por 4 horas. O processo de funcionalização da MCM-41 com cálcio foi feito a partir do método de síntese direta, usando o procedimento já mencionado. A única diferença foi a adição de 0,08 mol de uma fonte de cálcio, Ca(NO₃)₂, na primeira solução a fim de obter uma razão molar Si/metal igual a 50.

PIROUZMAND *et al.* (2015) sintetizaram amostras de Ca/MCM-41 de forma direta a partir de uma síntese não hidrotérmica. Foram dissolvidos 2,74 mmol de CTAB em 480 mL de uma solução aquosa de NaOH (15,0 mmol) e em seguida, adicionou-se 22,4 mmol de tetraetilortosilicato (TEOS). Depois, foi adicionado lentamente acetato de cálcio sólido (3,6 mmol). A mistura foi vigorosamente agitada e aquecida a 80 °C por 2 horas. O produto formado foi separado através de filtração a quente, lavado com água deionizada e seco em temperatura ambiente.

1.2.2 Fatores que influenciam na síntese da MCM-41

A síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 pode ser realizada através de diferentes procedimentos baseados na interação iônica entre os íons silicatos e os íons

catiônicos do surfactante. A fim de se obter diferentes rotas de síntese, para a formação de materiais com estruturas mais organizadas, é necessário variar as condições de síntese como tipo de fonte de sílica, agente direcionador e mineralizante, razão surfactante/silício, composição do gel de síntese, pH, tempo e temperatura (BARBOSA, 2009; MONTENEGRO, 2013).

As fontes de sílica são as unidades de construção das paredes dos mesoporos do material e a maneira como se conectam está ligada a estabilidade mecânica e térmica da estrutura MCM-41. Há uma grande variedade de fontes de sílica, as mais utilizadas para a síntese da MCM-41 são: TEOS (tetraetilortosilicato), silicato de sódio, Ludox e Aerosil (sílica amorfa). Existem fontes alternativas de sílica que podem ser utilizadas na síntese de materiais mesoporosos. Exemplos de materiais mais baratos e ambientalmente favoráveis com alta concentração de sílica são: casca de arroz, pó de vidro, cinzas de bagaço de cana, diatomita e pucimita (MONTENEGRO, 2013).

A estrutura do material mesoporoso MCM-41 está diretamente ligada ao tipo de surfactante utilizado. Os agentes direcionadores de estrutura mais utilizados são os haletos, brometos ou hidróxidos de cetiltrimetilamônio. O valor do diâmetro dos poros do material depende das propriedades do surfactante, do comprimento da cadeia carbônica do agente direcionador, da natureza do solvente utilizado e das condições de síntese (MAGALHÃES, 2006). Beck e seus colaboradores (BECK *et al.*, 1992) relataram que ao variar o tamanho da cadeia carbônica do surfactante de 8 para 12 ou 16 átomos de carbono, houve um aumento de 18 Å para 22 Å e 37 Å, respectivamente no tamanho dos poros do material mesoporoso. Porém, quando o grupamento alquila do surfactante se torna muito grande ocorre problemas de solubilidade, diminuindo sua eficácia como agente direcionador (MONTENEGRO, 2013).

A escolha do agente mineralizante também pode influenciar na estrutura do material. Ao utilizar o hidróxido de tetrametilamônio, além dele fornecer hidroxilas para o meio reacional, o seu cátion orgânico também é capaz de influenciar nas unidades básicas de construção de sílica (SCHWANKE e PERGHER, 2012). LIN *et al.* (2000) estudaram a ação de outros agentes mineralizantes, como as seguintes bases fracas: metilamina, dietilamina, etilamina e dietilamina na presença de água. Eles obtiveram materiais mesoporosos com maiores áreas específicas e estabilidade térmica, em comparação com materiais que foram utilizados hidróxido de sódio em sua síntese. Uma maneira de variar a estrutura dos materiais mesoporosos da família M41S é variando a razão molar surfactante/silício. Ao aumentar a razão

molar, os produtos obtidos podem ser divididos em quatro categorias, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1- Estruturas obtidas em função da razão molar surfactante/silício.

| Relação Surfactante/Silício | Estrutura |
|------------------------------------|--|
| <1,0 | Fase hexagonal (MCM-41) |
| 1,0 – 1,5 | Fase Cúbica (MCM-48) |
| 1,2–2,0 | Materiais termicamente instáveis |
| 2,0 | Octamentocúbido [(CTMA)SiO _{2,5}] ₈ |

Fonte – BIZ e OCCELLI, 1998.

Atualmente existem inúmeras rotas de síntese para materiais mesoporosos do tipo MCM-41. O pH do meio reacional pode variar de acordo com o procedimento usado, podendo ser em meio ácido ou meio básico. A síntese proposta pelos pesquisadores da Mobil utilizava pH entre 9 e 10 através da adição de um ácido (CH₃COOH) ou uma base (NaOH). O meio alcalino favorece a formação de espécie de silicato solúveis na forma de monômeros e dímeros, que são altamente reativas para o processo de cristalização e formação da estrutura MCM-41 (MIRANDA, 2011).

A temperatura de cristalização para a maioria dos procedimentos conhecidos se dá entre 80 e 120 °C. Em baixas temperaturas a condensação dos grupos silanóis é baixa e a agregação das moléculas é conduzida por interações iônicas. Em temperaturas maiores do que 50 °C a cinética de condensação dos grupos inorgânicos domina e, tanto a termodinâmica quanto a cinética, favorecem para sua diminuição, iniciada pelo agrupamento dos silicatos (BARBOSA, 2009).

Ao sintetizar o material MCM-41, seus mesoporos ficam bloqueados pelo surfactante utilizado, e a separação do tensoativo da estrutura de silício é um fator que influencia nas propriedades do material. Há alguns procedimentos de remoção do agente direcionador como: extração por solvente, extração por solvente seguida de calcinação ou apenas calcinação. A escolha do método de remoção do agente direcionador pode afetar a área específica, porcentagem de grupamentos silanóis e no ordenamento do material (SILVA, 2009). A extração utilizando etanol promove a remoção parcial do tensoativo (não associado a alumínio estrutural) e a extração através de solução iônica etanólica é completa. Este tipo de extração não causa modificações na estrutura elementar do material, podendo resultar em um aumento da ordenação no material quando realizada em amostras não calcinadas (SALVIA, 2014). A calcinação do material MCM-41 é feita a uma temperatura de aproximadamente 550 °C. Este

método pode ocasionar a ruptura de materiais com baixa estabilidade térmica e promover a diminuição da área específica, devido a sinterização das partículas do material (SILVA, 2009).

1.2.3 Aplicações da MCM-41

A estrutura MCM-41 pode ser utilizada como catalisador básico através da incorporação de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos em sua estrutura. Pode ser feita a impregnação de óxidos metálicos e também o ancoramento de aminogrupos na estrutura do material, gerando sítios ativos básicos capazes de catalisar inúmeras reações orgânicas com moléculas de alto peso molecular (MAGALHÃES, 2006).

PIROUZMAND *et al.* (2015) sintetizaram MCM-41 incorporada com cálcio utilizando acetato de cálcio como precursor do metal. Foram realizadas as sínteses através do método de síntese direta e via troca iônica do agente direcionador para aplicação em catálise básica na reação de transesterificação do óleo de canola com metanol. Os catalisadores preparados via síntese direta com diferentes concentrações de cálcio obtiveram os melhores resultados e apresentaram conversões na faixa de 84 a 95%. Estes catalisadores foram capazes de serem reutilizados sem significante perda em sua atividade. Já TANTURUNGROTECHAI *et al.* (2011) reportaram a síntese em uma etapa de Ca/MCM-41 como catalisador básico para potencial aplicação na reação de transesterificação de óleo de palma com metanol para a produção do biodiesel. Foram preparados catalisadores básicos utilizando os precursores CaO, Ca(OH)₂ e Ca(COOH)₂. Dentre os catalisadores preparados, o mais eficiente foi a MCM-41 incorporada com cálcio utilizando o precursor CaO obtendo conversões maiores do que 90% após 3 horas de reação a 200 °C.

GALVÃO *et al.* (2012) prepararam peneiras moleculares do tipo MCM-41 utilizando a impregnação úmida com iodeto de potássio para obtenção do catalisador básico KI/MCM-41. O catalisador foi avaliado na síntese do biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de girassol e metanol, utilizando 1 e 2% em peso do catalisador. Foi alcançado 55,25% de conversão utilizando o catalisador 2% KI/MCM-41 durante 6 horas de reação.

WANG *et al.* (2011) prepararam o catalisador básico MgO-MCM-41 a partir da impregnação úmida com Mg(CH₃COO)₂.4H₂O e também o catalisador MgO-MCM-41-N, que passou por um processo adicional de nitreção. Os catalisadores foram aplicados nas reações de condensação de Knoevenagel, condensação de Claisen-Schmidt e de desidrogenação do 2-propanol. Foi feita a avaliação do catalisador na reação de Knoevenagel entre benzaldeído, malononitrilo e tolueno na temperatura de 80 °C. A conversão do belzaldeído foi de 98,3%

utilizando o catalisador MgO-MCM-41 e 98,5% com o catalisador MgO-MCM-41-N, após 4h de reação. A avaliação na reação de condensação de Claisen-Schmidt foi feita entre benzaldeído, acetofenona e tolueno a 80 °C. Foi alcançada uma conversão de 20,2% do benzaldeído utilizando o catalisador MgO-MCM-41 e 29,4% com o catalisador MgO-MCM-41-N, após 7h de reação. A reação de desidrogenação do 2-propanol foi conduzida em um microreator de leito fixo, a pressão atmosférica por 1 hora. A conversão do 2-propanol em temperaturas maiores do que 400 °C alcançou 100% para os dois catalisadores preparados.

1.3 Material mesoporoso do tipo SBA-15

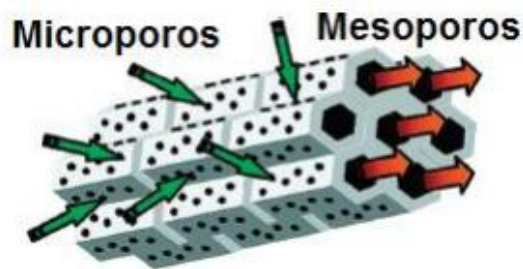
Após o desenvolvimento da família de materiais mesoporosos M41S pelos cientistas da Mobil, despertou-se o interesse em desenvolver outros materiais com estrutura de poros semelhante. Desta forma, os cientistas começaram a variar as condições de síntese desses materiais como: fonte de sílica, pH do meio, uso de co-solventes, temperatura de cristalização, natureza do surfactante, razão molar surfactante/SiO₂, entre outros parâmetros (ALBUQUERQUE, 2008). Foi quando no ano de 1998 na Universidade de Santa Bárbara na Califórnia, foi sintetizada uma nova família de silicatos ou alumino-silicatos mesoporosos altamente ordenados em meio ácido, utilizando copolímeros tri-blocos não iônicos como direcionador de estrutura (GRECCO e RANGEL, 2012). Os copolímeros utilizados apresentam a fórmula geral EO_nPO_mEO_n, que são formados por blocos de óxido de polietileno (EO) e óxido de polipropileno (PO), onde os índices n e m são os números de monômeros (LIMA, 2010).

A nova classe de materiais mesoporosos foi denominada SBA (*Santa Bárbara Amorphous*), apresentando uma variedade de novos materiais com diferentes arranjos periódicos de mesoporos como: SBA-1 (arranjo cúbico), SBA-11 (arranjo cúbico), SBA-12 (arranjo hexagonal com poros tridimensionais), SBA-14 (arranjo lamelar), SBA-15 (arranjo hexagonal com poros bidimensionais), SBA-16 (arranjo cúbico de corpo centrado). Dentre as estruturas mencionadas, a que atraiu mais interesse dos pesquisadores foi a SBA-15 devido suas propriedades, tais como, maior estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparada com outros materiais mesoporosos (GRECCO e RANGEL, 2012).

O material mesoporoso do tipo SBA-15 possui arranjo hexagonal de poros assim como a estrutura MCM-41, porém apresenta paredes com espessuras superiores aos materiais da família M41S estando entre 3 e 6 nm e diâmetros de poros entre 4,6 e 30 nm. Devido a presença das características mencionadas, a SBA-15 apresenta maior estabilidade térmica e hidrotérmica, aumentando assim o seu potencial em aplicações catalíticas (GRECCO e

RANGEL 2012). Porém, devido à ausência de sítios ativos, ela apresenta baixa atividade catalítica. Uma maneira de contornar essa situação é a impregnação de metais em sua estrutura. (ARAÚJO, 2011). O tamanho dos poros e espessura das paredes da SBA-15 podem ser variados de acordo com a temperatura (35 a 140 °C) e com o tempo de síntese (24 a 120h) (LIMA, 2010). A SBA-15 é composta por um sistema de mesoporos e microporos assim como representado na Figura 6 (GRECCO e RANGEL, 2012).

Figura 6 - Estrutura da SBA-15.



Fonte – FREITAS, 2015.

1.3.1 Mecanismo de síntese da SBA-15

Existem diferentes mecanismos propostos para explicar a síntese dos materiais mesoporosos. Todos os modelos se baseiam no fato de que o surfactante em solução pode guiar a formação da estrutura. Dentre as propostas existentes, a grande diferença é a maneira com que o surfactante interage com as espécies inorgânicas. Porém, em todos eles ocorre uma condensação seguida de uma polimerização das espécies inorgânicas para gerar a mesoestrutura (AMBILI, 2011). As rotas de formação mais conhecidas são: direcionamento por cristal líquido (BECK, *et al.*, 1992) e mecanismo cooperativo (FIROUZI, *et al.*, 1994).

O mecanismo de formação de mesoestrutura mais aceito para a síntese da SBA-15 é o mecanismo cooperativo no qual, a formação das micelas cilíndricas e do arranjo hexagonal estão ligados a presença dos ânions silicatos (AMBILI, 2011). Nesta rota, as moléculas do surfactante encontram-se em equilíbrio dinâmico com os agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Após a adição da fonte de sílica, os ânions silicatos deslocam os contra-íons do tensoativo gerando assim, estruturas orgânico-inorgânicas que se organizam em uma mesofase silicatrópica. Em seguida, ocorre a polimerização e formação da SBA-15. Tanto o surfactante, quanto as espécies inorgânicas de sílica direcionam a síntese de materiais mesoestruturados (MAGALHÃES, 2006). Os sólidos híbridos formados são altamente dependentes da interação

entre o surfactante e o precursor inorgânico. No caso do uso de surfactantes iônicos, a formação dos materiais mesoporosos é governada pelas interações eletrostáticas (AMBILI, 2011).

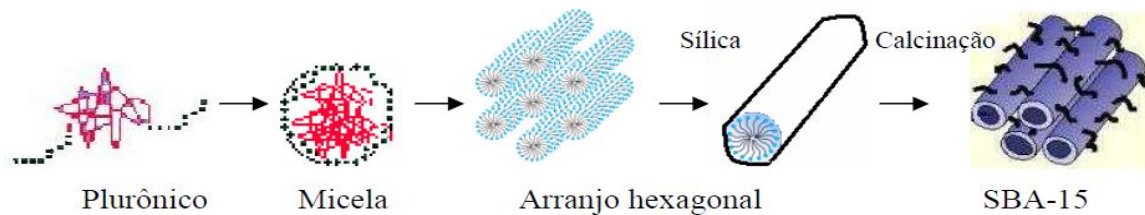
A estrutura SBA-15 foi desenvolvida pela primeira vez por ZHAO *et al.* (1998) na Universidade da Califórnia. A preparação dessa sílica mesoporosa altamente ordenada foi feita utilizando copolímeros do tipo triblock-polioxialquileno (Pluronic), sob condições ácidas. A SBA-15 obtida apresentou áreas específicas variando de 690 a 1040 m².g⁻¹, tamanhos de poros entre 4,6 e 30 nm e parede inorgânica variando de 3,1 a 6,4 nm. KIM *et al.* (2009) utilizaram, como fonte de silício, o metasilicato de sódio e um copolímero tribloco, como agente direcionador de estrutura. Desde então, grande número de estudos tem sido dedicado a síntese da SBA-15 e, hoje é um dos materiais mesoporosos mais utilizados devido ao elevado diâmetro médio dos poros e sua alta estabilidade térmica e hidrotérmica (ALBUQUERQUE, 2008).

A síntese típica da sílica mesoporosa SBA-15 é feita a partir da dissolução e solubilização do agente direcionador (em geral, o copolímero tribloco Pluronic P123) utilizando ácido clorídrico e água deionizada sob agitação e aquecimento. Nesta primeira etapa, ocorre a formação de uma estrutura micelar esférica, que é constituída por uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica, resultado da interação entre o copolímero e o solvente. Em seguida, é feita a adição da fonte de sílica (geralmente, o tetraetilortosilicato – TEOS) que é hidrolisada em meio ácido e posteriormente interage com as micelas do direcionador orgânico. Então, ocorre a formação de um gel que deve ser submetido a um processo de envelhecimento por aproximadamente 24 horas, gerando assim, uma fase denominada siloxana através da condensação da sílica sobre a estrutura micelar do agente direcionador formado um híbrido mesoestruturado. Depois, o híbrido formado deve ser submetido a um tratamento hidrotérmico a uma temperatura de aproximadamente 100 °C para ocorrer a intensificação da condensação e aumento da espessura da parede de sílica. Após o término do tratamento hidrotérmico, o material deve ser filtrado e lavado, para retirada do excesso do agente direcionador e, em seguida, deve ser seco. A próxima etapa a ser feita é a calcinação do material para a completa remoção das micelas do agente direcionador dos mesoporos da estrutura (EVANGELISTA, 2015). As fases descritas estão demonstradas na Figura 7.

PAULA *et al.* (2014) relataram a síntese de SBA-15, no qual foi baseada no procedimento original de ZHAO *et al.* (1998). Foi utilizado uma mistura reacional com a seguinte composição molar: 1,0 Sílica; 0,017 P123; 5,7 HCl; 193 H₂O. O surfactante Pluronic 123 foi dissolvido em HCl concentrado. Depois, foi adicionado água e a mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35 °C ou 60 °C por 4 horas. Posteriormente, foi adicionado TEOS

e o sistema foi mantido em agitação e aquecimento por 24 horas. Em seguida, o material foi inserido em uma estufa para síntese hidrotérmica, na temperatura de 100 °C durante 48 horas. Depois da síntese hidrotérmica, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco a 60 °C por 24 horas. Em seguida, o material obtido foi calcinado em uma mufla a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 550 °C por 7 horas. A área específica obtida foi de 660 m².g⁻¹ e espessuras de paredes entre 6,3 e 7,0 nm.

Figura 7 - Etapas de formação da estrutura SBA-15.



Fonte – ALBUQUERQUE, 2008.

FERNANDES *et al.* (2016) sintetizaram SBA-15 a partir do método hidrotérmico proposto por ZHAO *et al.* (1998) utilizando o copolímero tribloco P123 como surfactante, tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, ácido clorídrico 37% e água destilada. A proporção molar utilizada foi: 1,000 TEOS; 0,015 P123; 2,750 HCl; 166,0 H₂O. O procedimento de síntese da sílica mesoporosa consistiu em dissolver o P123 em água e ácido clorídrico por 2 horas, variando a temperatura de 35 a 40 °C. Em seguida, foi adicionado TEOS e o sistema foi mantido em agitação por 24 horas. Posteriormente, o gel de síntese foi inserido em autoclaves de Teflon e aço inoxidável e mantida na estufa na temperatura de 100 °C por 48 horas. Depois, o material foi resfriado, filtrado a vácuo e lavado com uma solução etanol/HCl a 2%. O material passou por um processo de calcinação a 500 °C por 6 horas para a retirada do tensoativo. A área específica obtida para a SBA-15 foi de 566 m².g⁻¹, o diâmetro dos poros foi de 6,5 nm e a espessura da parede inorgânica foi de 5,08 nm.

ALBUQUERQUE (2008) relatou a síntese do suporte mesoporosos do tipo SBA-15 baseando-se na síntese proposta por TICHT e COQ (2003). Segundo descrito, o procedimento teve início com a dissolução de 5 g do direcionador P123 em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,4 M e a solução foi agitada por 18 horas em temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado pastilhas de NaOH, com o sistema sob agitação por meia hora. Depois, foi adicionado o silicato de sódio (SiO₂.NaOH) e a agitação foi mantida por 5 dias em temperatura ambiente. O sólido

obtido foi filtrado, lavado com água destilada e seco em uma estufa a 60 °C. Depois de seco o material foi calcinado em uma taxa de 1,5 °C/min até a temperatura final de 550 °C, que foi mantida por 6 horas. O suporte SBA-15 obtido através desse procedimento apresentou área específica de 413 m².g⁻¹, diâmetro de poros de 4,2 nm e espessura da parede inorgânica de 4,6 nm.

1.3.2 Aplicações da SBA-15

Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 possuem elevado volume de poros e alta área específica, o que faz com que eles sejam adequados para serem aplicados em processos envolvendo a difusão de moléculas volumosas para sítios ativos internos. O suporte SBA-15 desenvolvido por ZHAO *et al.* (1998) se tornou um dos mais promissores no campo de pesquisa. Comparando com a MCM-41, a sílica mesoporosa SBA-15 mostrou maior estabilidade térmica e hidrotérmica e maior espessura da parede inorgânica de sílica (AMBILI, 2011).

O material mesoporoso SBA-15 em sua forma pura não possui atividade catalítica, devido à ausência de heteroátomos que proporcionam a presença de sítios ativos. Porém, há a possibilidade de inserção de heteroátomos e/ou funções orgânicas na superfície dos canais ou dentro da rede sólida da SBA-15, aumentando assim a aplicação desses materiais em catálise, adsorção, troca iônica, entre outros (ARAÚJO, 2011). A modificação da sílica mesopora SBA-15 pode ser feita a partir da inserção de componentes ativos como óxidos metálicos, grupos orgânicos e enzimas através da síntese direta ou por métodos de impregnação pós-síntese ALBUQUERQUE (2008).

A introdução de metais na estrutura da SBA-15 é de grande interesse para aplicação em reações envolvendo moléculas grandes, que possuem dificuldade de difusão nos poros de estruturas microporosas. Como, por exemplo, na oxidação seletiva de componentes orgânicos, principalmente de componentes olefínicos volumosos (AMBILI, 2011).

ALBUQUERQUE (2008) sintetizou e caracterizou catalisadores mesoporosos do tipo SBA-15 impregnados com óxido de cálcio através do método de umidade incipiente, utilizando como precursor o Ca(CH₃COO)₂.H₂O. Os percentuais de impregnação foram de 4-20% de CaO. Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de transesterificação de óleos vegetais como óleo de mamona e girassol com metanol para a produção de biodiesel. As melhores conversões obtidas foram utilizando o catalisador Ca/SBA-15 impregnado com 14% de óxido

de cálcio. Após 1 hora de reação foi obtido 65,7% de conversão do óleo de mamona e girassol e, após 5 horas foi observado uma conversão de 95%.

GALVÃO *et al.* (2012) relataram a síntese da SBA-15 e MCM-41 suportadas com 35% em peso de iodeto de potássio pelo método via úmido. Os catalisadores básicos preparados foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol, utilizando 1% e 2% em peso para cada catalisador preparado. Os catalisadores KI/SBA-15 apresentaram resultados melhores do que os catalisadores KI/MCM-41 e o melhor resultado obtido foi com catalisador 2% KI/SBA-15, alcançando uma conversão de 73,7% após 8h de reação.

LI *et al.* (2017) prepararam uma série de materiais mesoporosos de alta área específica e ordenamento do tipo SBA-15 incorporada com magnésio, utilizando o precursor $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ em diferentes concentrações. O método de preparação utilizado foi a síntese hidrotérmica em uma etapa. Os materiais resultantes foram utilizados para dispersar partículas de Pt e Sn através da impregnação incipiente para serem utilizados como catalisadores na reação de desidrogenação do propano. A modificação do material SBA-15 com magnésio melhorou a interação do Sn com o suporte e estabilizou o estado de oxidação das espécies de Sn, melhorando assim sua atividade catalítica e estabilidade. O melhor catalisador preparado foi o PtSn/2Mg-SBA-15 com 2% em peso de magnésio, obtendo uma seletividade superior a 98% em relação ao propeno e conversão de 38% do propano, após 6 horas de reação.

1.4 Impregnação de metais em materiais mesoporosos

Materiais mesoporosos como MCM-41 e SBA-15 são suportes com estruturas neutras, pois suas paredes são formadas pelo óxido neutro SiO_2 . Desta forma, a aplicação desses materiais como suporte, adsorvente ou como catalisadores é limitada. A fim de melhorar o desempenho catalítico desses materiais e produzir novos catalisadores, muitos pesquisadores começaram a estudar a modificação dessas peneiras moleculares de sílica através da inserção de heteroelementos em sua estrutura, como íons de metais de transição trivalentes ou tetravalentes, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos na forma de óxidos metálicos. Esses metais podem ser inseridos na estrutura ou na superfície dos poros do material, dependendo do procedimento de síntese utilizado. A maneira com que os heteroátomos são inseridos no suporte influencia as propriedades catalíticas e físico-químicas dos catalisadores obtidos (MONTENEGRO, 2013).

Os materiais mesoporosos modificados são denominados catalisadores suportados, pois a fase ativa encontra-se dispersa sobre suas superfícies. O agente ativo é inserido no suporte na forma de um precursor e não em sua forma final (MONTENEGRO, 2013). A modificação dos materiais mesoporosos pode ser feita através do método direto, que consiste em adicionar os grupos funcionais juntamente com a fonte de sílica através de uma co-precipitação. Neste caso, a incorporação dos cátions metálicos ocorre nas paredes externas e na estrutura interna dos mesoporos (MONTENEGRO, 2013; SILVA, 2009).

TANTURUNGROTECHAI *et al.* (2011) reportaram a síntese direta de Ca/MCM-41. Foram adicionados 2,74 mmol de CTAB em 480 mL de uma solução aquosa de NaOH (15,0 mM), seguido de uma pequena adição de 22,4 mmol de tetraetilortosilicato (TEOS). Depois, utilizou-se três precursores de cálcio (4,48 mmol de CaO, Ca(OH)₂, ou Ca(COOH)₂), sendo adicionados lentamente. A mistura foi agitada vigorosamente e aquecida a 80 °C por 2 horas. Subsequentemente, o produto formado foi isolado por filtração a quente, lavado com água deionizada e metanol, e depois seco. O catalisador foi calcinado a 600 °C por 6 horas. A estrutura da MCM-41 foi preservada após a adição do cálcio, houve boa dispersão do metal na estrutura e pequena diminuição na área específica e no volume de poros.

SUN *et al.* (2010) realizaram a síntese direta de Ca/SBA-15 como catalisador para a reação do óleo de girassol com metanol. Os autores dissolveram 2 g do copolímero tribloco P123 em 75 g de HCl 1,6 M e em seguida, adicionaram Ca(NO₃)₂ sob agitação por meia hora. Depois adicionaram 4,25 g de TEOS e o sistema foi mantido sob agitação por 24 horas em uma temperatura de 40 °C. Em seguida, a solução resultante foi transferida para autoclaves e aquecida a 120 °C por mais 24 horas. Posteriormente, a mistura foi evaporada em rotavapor e calcinada a 550 °C por 6 horas. Os catalisadores preparados apresentaram boa preservação da estrutura original, a área específica e o volume de poros diminuíram gradualmente com o aumento da quantidade de cálcio e houve boa distribuição do cálcio no suporte SBA-15.

Outro método de modificação de peneiras moleculares é o método denominado de pós-síntese, tal como impregnação ou troca iônica. Os processos de pós-síntese são realizados em duas etapas experimentais. Na primeira parte ocorre a síntese do material mesoporoso em sua forma pura e somente na segunda etapa que são inseridos os grupos funcionais. Esse método de funcionalização dos catalisadores tem a vantagem de manter a mesoestrutura inicial da sílica mesoporosa, considerando que a parede inorgânica sofre uma redução de porosidade. Porém, se os heteroátomos que estão sendo inseridos reagirem de forma preferencial na entrada dos

poros, na etapa inicial do processo de síntese, pode gerar a dificuldade de difusão das moléculas mais distantes para o centro dos poros. Neste caso, pode ocorrer uma distribuição não homogênea e baixo grau de ocupação (UCHÔA, 2011).

A impregnação é um método de pós-síntese muito usado que consiste em colocar a solução que contém o metal, geralmente sais da espécie ativa em solução aquosa, em contato com o suporte de sílica. A quantidade necessária do precursor irá depender da solubilidade do sal no solvente e do volume de poros do suporte. Existem dois procedimentos de impregnação, a impregnação a seco ou impregnação úmida. Na impregnação a seco, o volume utilizado do precursor do metal é igual ao volume de poros do suporte. Já a impregnação úmida, consiste em adicionar a solução contendo o precursor do metal com um volume maior do que o volume dos poros do suporte de sílica (MONTENEGRO, 2013).

O procedimento de impregnação úmida consiste em adicionar o suporte de sílica juntamente com a solução contendo o precursor do metal em um béquer e a suspensão formada precisa ser mantida em agitação e aquecimento a uma temperatura constante até que ocorra a evaporação do solvente. Posteriormente, o material deve ser seco em uma estufa e calcinado em uma mufla, para que ocorra a decomposição do precursor e a deposição do óxido do metal na superfície externa e interna do material mesoporoso (MONTENEGRO, 2013).

GALVÃO *et al.* (2012) prepararam peneiras moleculares do tipo MCM-41 e SBA-15 suportadas com iodeto de potássio através do método de impregnação úmida como catalisadores básicos para a produção de biodiesel. O procedimento de impregnação dos suportes foi feito adicionando 50 mL de uma solução diluída de iodeto de potássio (35% em peso de KI) a 1,0 g do suporte (MCM-41 e SBA-15). O sistema foi mantido em agitação a 80 °C até a completa evaporação da água. Em seguida, o material obtido foi seco em estufa a 100 °C e calcinado a 500 °C por 3 horas. Houve redução no volume de poros das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 depois da impregnação de iodeto de potássio, porém, a diminuição foi mais acentuada no suporte SBA-15. Os diâmetros dos poros da SBA-15 também diminuíram, indicando que o potássio tenha sido ancorado a superfície interna, dentro dos mesoporos do material. Já na MCM-41 a impregnação não promoveu a diminuição no tamanho dos poros, indicando incorporação na superfície externa do material. O catalisador KI/SBA-15 apresentou uma basicidade de 0,75 mmol/g, área específica de 25 m².g e conversões na faixa de 17,86 a 73,7% variando a quantidade de catalisador (1% e 2% em peso) e o tempo de reação (4h, 6h e 8h). Já o catalisador KI/MCM-41 apresentou uma basicidade de 0,31 mmol/g, área específica de 14

m².g e conversões de 9,7 a 55,26% sob as mesmas condições estabelecidas para os catalisadores KI/SBA-15.

COSENTINO e MATOS (2012) prepararam o material mesoporoso do tipo SBA-15 a partir de uma síntese hidrotérmica utilizando o copolímero Pluronic P123, TEOS e HCl e água. O gel de síntese foi mantido sob aquecimento por 100 °C durante dois dias. Depois da preparação da SBA-15, foi feita a funcionalização da mesma através da impregnação úmida. Para isso, foram adicionados 4,24 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O a uma solução aquosa contendo 1,7 g de SBA-15 calcinada. A mistura foi mantida sob agitação na temperatura de 80 °C até a completa evaporação da água. Em seguida, o material foi calcinado sob atmosfera de N₂ a 600 °C para obtenção do material mesoporoso SBA-15/MgO. Os valores de área específica obtidos foram de 742 m².g para a SBA-15 e 345 m².g para a SBA-15/MgO. O diâmetro médio de poros e volume de poros foram de 63 Å e 1,17 g.cm³ para a SBA-15 e de 66 Å e 0,57 g.cm³ para a SBA-15/MgO, respectivamente.

1.5 Basicidade dos Catalisadores

Em comparação com a ampla aplicação de peneiras moleculares com propriedades ácidas utilizadas como catalisadores sólidos, em processos químicos industriais, pouca atenção tem sido dada para os materiais com características básicas. Os materiais mesoporosos são promissores em aplicações industriais como catalisadores básicos. O potencial desses materiais está relacionado com a possibilidade do ajuste de suas propriedades catalíticas, como seletividade, atividade e estabilidade. Os catalisadores básicos, em alguns casos, podem até substituir os catalisadores ácidos, por inibirem a ocorrência de reações paralelas, como craqueamento e formação de coque. (MARTINS e CARDOSO, 2006).

Os catalisadores atuam como base sobre os reagentes por meio da abstração de um próton (base de Bronsted) ou através da doação de um par de elétrons para os reagentes (base de Lewis) formando intermediários aniônicos para continuar o ciclo catalítico (MAGALHÃES, 2006).

A formação de sítios ativos básicos nas peneiras moleculares se dá de quatro formas distintas: i) basicidade intrínseca gerada por elementos trivalentes pertencentes a rede do material, como o alumínio, podendo ser controlada através do método de troca-iônica; ii) basicidade gerada pela inserção de óxidos metálicos com caráter básico nos canais do material; iii) através de grupos terminais $\equiv\text{SiO}^-$ com alta basicidade na estrutura e presentes nos canais

ou na superfície externa; iv) através da ligação de compostos orgânicos à rede que tenham grupos funcionais com caráter básico (MARTINS, 2008).

Sólidos de alta basicidade são substâncias que possuem sítios básicos com força maior que $H=26$ (H corresponde ao valor do pK_a do indicador) (CHEN, *et al.*, 2013). O estudo de catalisadores sólidos super básicos começou com PINES e ESCHINAZI (1955), que mostraram que a migração da ligação dupla de alquenos poderia ser facilmente catalisada por sódio metálico depositado na alumina. TENABE *et al.* (1971) relataram o uso de CaO e MgO sólidos ($H > 26$) como catalisadores. Os sólidos básicos fortes possuem grande potencial nas indústrias envolvendo processos de adsorção e catálise, principalmente na síntese de produtos químicos (WU, *et al.*, 2006). Com a química verde aumentou o interesse na substituição dos catalisadores homogêneos básicos pelos catalisadores heterogêneos básicos devido a fatores como: facilidade de separação do produto final, possibilidade de reutilização, são menos corrosivos e não geram tantos impactos ambientais (VESGA, 2013). De acordo com pesquisas, as peneiras moleculares como MCM-41 e SBA-15 podem ser modificadas por metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, gerando sítios básicos (CHEN, *et al.*, 2013).

As reações de condensação são muito utilizadas pela química orgânica na produção de pesticidas, farmacêuticos, aditivo alimentares, anti-inflamatórios, anti-cancerígenos, etc. Como essas reações são catalisadas por bases, o uso de peneiras moleculares modificadas por íons metálicos como Mg^{2+} e Ca^{2+} nas formas de MgO e CaO respectivamente, são promissores catalisadores para as reações de condensação. Catalisadores impregnados com MgO estão sendo reportados em reações orgânicas, como na condensação aldólica, condensação de Claisen-Schmidt, condensação de Knoevenagel (VESGA, 2013). LIU *et al.* (2009) estudaram a condensação aldólica da ciclohexanona catalisada pelo sólido básico Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 alcançando uma conversão de 86%. ZHAO *et al.* (2011) examinaram a eficiência catalítica de 10% em peso de KOH/ La_2O_3 -MgO na condensação de Knoevenagel de benzaldeídos substituídos com compostos de metileno. Catalisadores como óxidos metálicos suportados em óxido de zinco (SARAVANAMURUGAN, *et al.*, 2005), funcionalização de sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 (WANG *et al.*, 2005) e MCM-41 (MACQUARIE e JACKSON, 1997) estão sendo utilizados em reações de condensação aldólica.

Foi relatado por ZHU *et al.* (2006 e 2008) um estudo na preparação de sítios super básicos em sílica mesoporosa do tipo SBA-15. Foi encontrada alta basicidade ($H=27$) na SBA-15 através de sua modificação com óxidos de Ca, Mg e Sr mantendo a estrutura da sílica

mesoporosa. No caso do uso de nitratos de metais do grupo I, a basicidade é baixa e a estrutura é destruída.

TANTIRUNNGROTECHAI *et al.* (2011) relataram a formação de sítios básicos na sílica mesoporosa MCM-41 através de sua modificação com cálcio para aplicação como catalisador na reação do óleo de palma com metanol. A basicidade da MCM-41 pura foi baixa ($pK_{BH^+} \leq 7,2$) e depois da incorporação do cálcio, houve aumento da basicidade e o melhor resultado foi obtido através do precursor CaO ($9,8 \leq pK_{BH^+} \leq 10,1$). Os catalisadores preparados com os precursores CaO e $Ca(OH)_2$ /MCM-41 apresentaram conversão maior do que 90% e com o precursor $Ca(OAc)_2$ /MCM-41 alcançou 68%.

PIROUZMAND *et al.* (2015) prepararam catalisadores básicos reutilizáveis do tipo Ca/MCM-41 ativos para a reação de transesterificação de óleo de canola. A síntese foi feita através do método direto (não hidrotermal) e troca iônica do agente direcionador, utilizando acetato de cálcio como precursor do metal. A basicidade obtida para o catalisador sintetizado pelo método direto foi maior ($10,3 \text{ mmol.g}^{-1}$) do que pela troca iônica do agente direcionador ($6,9 \text{ mmol.g}^{-1}$).

1.6 Caracterização

1.6.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é empregada para a identificação das fases formadas, arquitetura dos poros e determinação do arranjo cristalino das amostras sintetizadas (ČEJKA, *et al.*, 2001).

O valor do espaçamento interplanar $d_{(h,k,l)}$ para um estrutura hexagonal ($\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$) é dado pela equação (1):

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

Onde:

a_0 e c = Parâmetro de célula unitária;

h, k, l = Índices de Miller de uma dada reflexão;

$d_{(h,k,l)}$ = Distância interplanar correspondente.

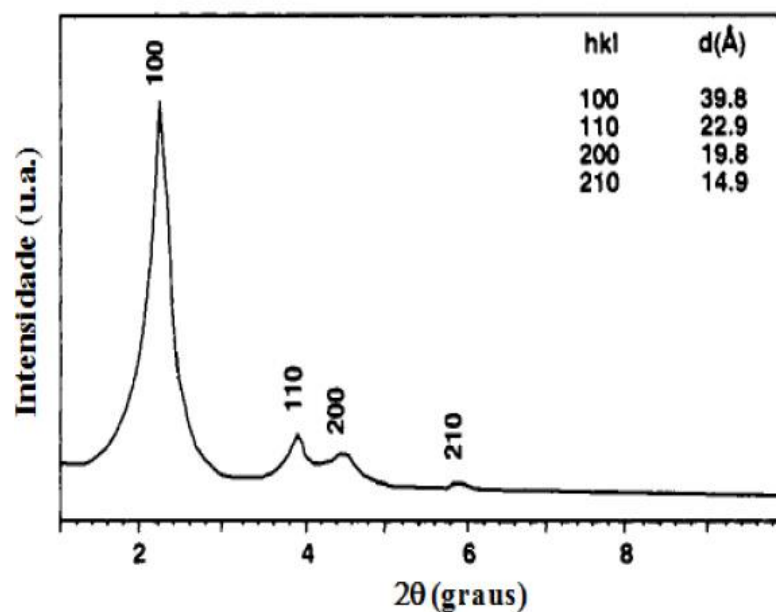
Desta maneira, conhecendo o espaçamento interplanar e as reflexões a partir dos difratogramas, é possível determinar o parâmetro de célula unitária a_0 . No caso particular da reflexão (100), a equação (1) é reduzida da seguinte maneira:

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

O difratograma da MCM-41 apresenta reflexões em ângulos baixos. Como a MCM-41 consiste em sílica amorfa, ela não possui ordenamento a pequena distância. Então, não são observadas reflexões em ângulos maiores do que $2\theta = 10^\circ$. Sua estrutura apresenta um pico principal no plano 100 e mais três picos secundários nos planos 110, 200 e 210 como é mostrado na Figura 8. Os picos secundários confirmam que a fase MCM-41 realmente foi formada e está bem estruturada (BECK, *et al.*, 1992; SILVA, 2015).

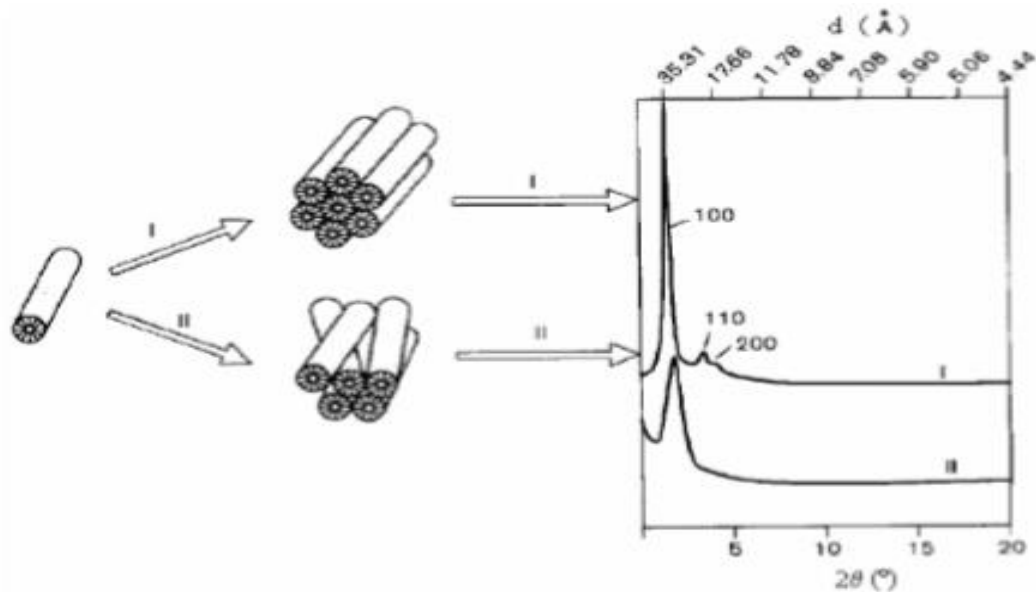
Na Figura 9 é mostrado os difratogramas que podem ser obtidos conforme o ordenamento da estrutura hexagonal. O esquema I mostra o difratograma da estrutura MCM-41 com canais bem organizados e com bom ordenamento da estrutura hexagonal, gerando picos bem definidos e nítidos e aparecendo os picos secundários. Já o esquema II mostra o difratograma de uma estrutura hexagonal desorganizada, obtendo um pico de menor intensidade e mais alargado e sem a presença de picos secundários (FREITAS, 2015).

Figura 8 - Difratograma da estrutura da MCM-41 com os seus índices de Miller.



Fonte – GRANDO, 2014.

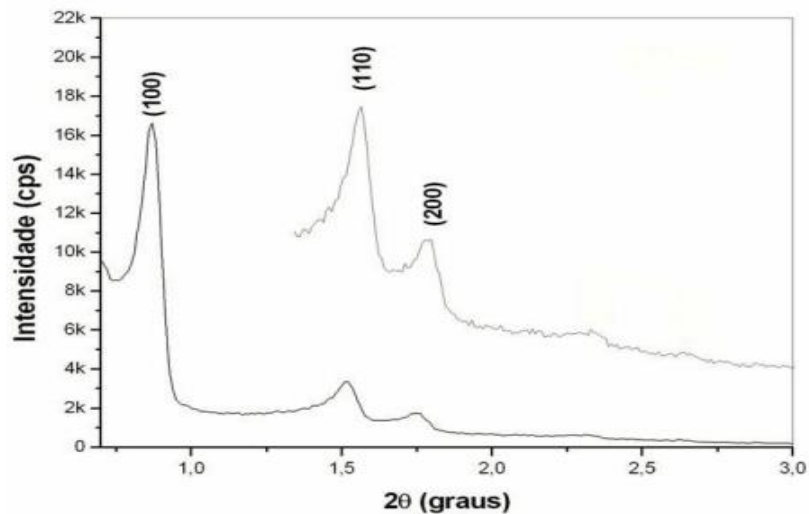
Figura 9 - Difratoograma da estrutura da MCM-41 em comparação com a estrutura de uma peneira molecular com canais desordenados.



Fonte – CRUZ, 2014.

A SBA-15 apresenta perfil de difração de raios X com reflexões na direção de baixos ângulos, que mostra apenas uma organização de longo alcance dos mesoporos. Os planos cristalográficos (100), (110) e (200) são característicos de estruturas que possuem plano de simetria hexagonal $P6mm$ (ARAÚJO, 2011). Não é observada reflexão na região de ângulos altos, pois o material possui parede de poros com natureza amorfa (GRECCO e RANGEL, 2012). O difratograma de raios X da SBA-15 pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Padrão de difração de raios-X da SBA-15.



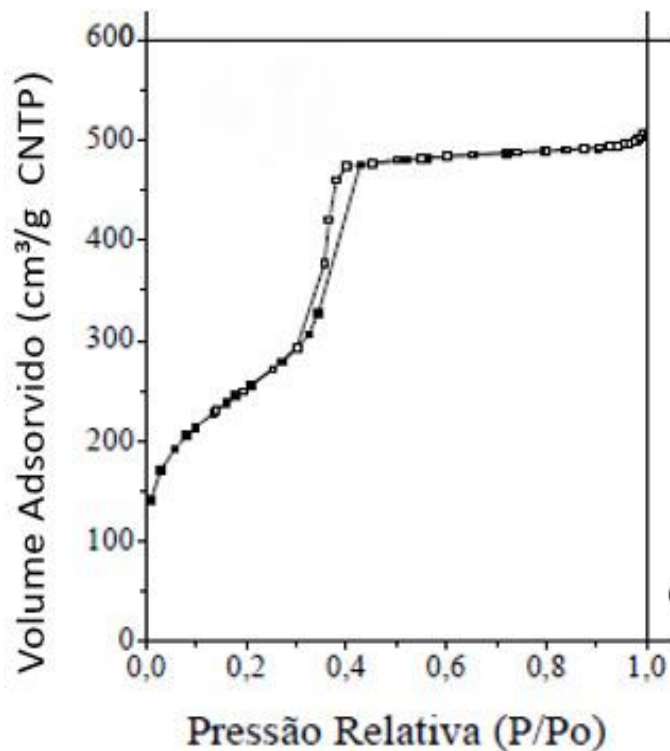
Fonte – ZHAO, 1998.

1.6.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77K

A determinação das propriedades texturais, como porosidade, área específica, volume específico e diâmetro dos poros dos catalisadores pode ser feita a partir da técnica de adsorção e dessorção de Nitrogênio a 77K. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 são classificadas como sendo do tipo IV, com histerese do tipo I, como mostrado nas Figuras 11 e 12 (ARAÚJO, 2011).

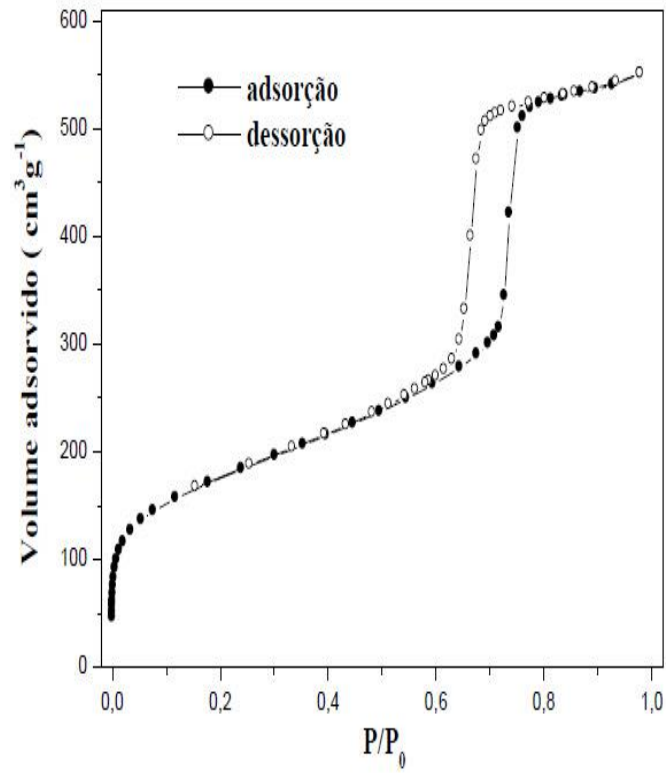
Este tipo de isoterma é característica de materiais que possuem mesoporos cilíndricos e uniformes. Em pressões abaixo de 0,3 ocorre a transição da formação preferencial de mono camada para múltiplas camadas. Em pressões relativas intermediárias aparece um segundo ponto de inflexão devido a condensação capilar nos mesoporos. No ponto de inflexão, ocorre um aumento abrupto do volume de gás adsorvido com pequena variação no valor da pressão relativa, pois ocorre a condensação das moléculas de nitrogênio abaixo de sua pressão de vapor. Então, os mesoporos primários são preenchidos pelas moléculas do adsorbato no estado líquido até a inclinação da curva formar um patamar quase horizontal. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos materiais mesoporosos são reversíveis (FASOLO, 2006).

Figura 11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ característica do material MCM-41.



Fonte – Adaptado de BASTOS, 2003.

Figura 12- Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio característica do material SBA-15.



Fonte – GRANDO, 2014.

CAPÍTULO II

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Catálise da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

2.1 Reagentes

A preparação dos materiais mesoporosos do tipo Si-MCM-41 e Si-SBA-15, sua funcionalização, caracterização e avaliação catalítica foram feitas utilizando os reagentes descritos na Tabela 1, sem nenhum tratamento prévio.

Tabela 2- Reagentes utilizados na pesquisa.

| Reagente | Fórmula Molecular | Fabricante | Sigla |
|--|--|-------------------|--------------|
| Acetofenona | C ₈ H ₈ O | VE TEC | - |
| Ácido Clorídrico, P.A | HCl | ISO FAR | - |
| Aerosil 200 | SiO ₂ | SIGMA-ALDRICH | - |
| Álcool Etilico | C ₂ H ₆ O | CINÉTICA | - |
| Benzaldeído | C ₇ H ₆ O | VE TEC | - |
| Brometo de Cetiltrimetilamônio | C ₁₉ H ₄₂ BrN | VE TEC | CTABr |
| Hidróxido de Sódio P.A | NaOH | CINÉTICA | - |
| Hidróxido de Potássio P.A | KOH | VE TEC | |
| Hidróxido de Tetrametilamônio (25 %) | C ₄ H ₁₃ NO | VE TEC | TMAOH |
| Nitrato de Magnésio | Mg(NO ₃).6H ₂ O | VE TEC | - |
| Pluronic P123 | EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ | SIGMA-ALDRICH | P123 |
| Tetraetilortosilicato | C ₈ H ₂₀ O ₄ Si | SIGMA-ALDRICH | TEOS |

Fonte – Autoria Própria

2.2 Síntese dos materiais mesoporosos

A síntese do material mesoporosos do tipo Si-MCM-41 foi baseada no procedimento descrito por CORMA *et al.* (1997) e a síntese do Si-SBA-15 foi feita como proposto por ZHAO *et al.* (1998).

2.2.1 Síntese da Si-MCM-41

Foi obtido um gel de síntese com a seguinte composição molar: 1,0SiO₂: 0,28TMAOH: 0,12CTABr: 100,0H₂O. Para isso, foi preparada uma solução A adicionando 3,2 g de Aerosil 200 em 32,02 g de uma solução de TMAOH 25%, mantendo-se o sistema sob agitação magnética por 15 minutos. Paralelamente, foi feita a preparação da uma solução B com 13,58 g de CTABr em 535,72 g de água deionizada, mantendo-se em agitação magnética por 15 minutos. Adicionou-se a solução A na solução B e a mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se mais 15,47 g de aerosil 200 e agitou-se por 30 minutos. O gel obtido foi transferido para autoclaves de Teflon e aço e mantido sob aquecimento na temperatura de 150 °C por períodos de 24h, 48h e 120h. A variação do tempo de cristalização foi feita para a obtenção de amostras apresentando diferentes tamanhos de poros. Posteriormente, o sólido obtido foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada e seco por uma noite em uma estufa a 100 °C.

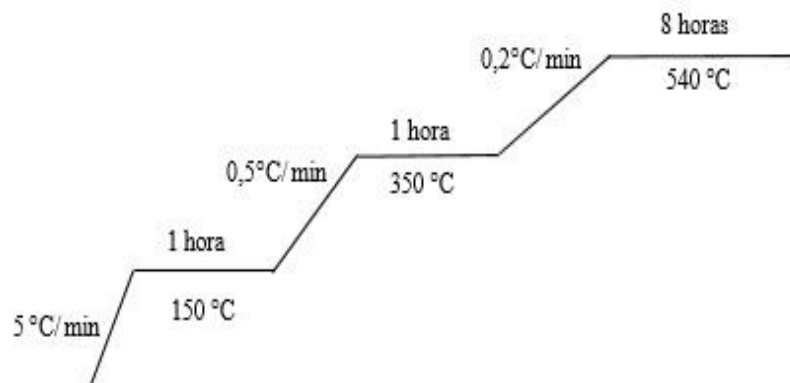
2.2.2 Síntese da Si-SBA-15

O material mesoporosos do tipo Si-SBA-15 foi sintetizado em meio ácido, utilizando o copolímero tribloco como agente direcionador de estrutura. A síntese foi baseada no método utilizado por WANG *et al.* (2015). Foi preparado um gel de síntese com a seguinte composição molar: 60 SiO₂: 1,0 P123: 345 HCl: 9000 H₂O. Para isto, foi adicionado 102,90 g de ácido clorídrico 37% em 440,20 g de água deionizada e, em seguida, foi dissolvido 18,03 g de Puoronic P123 nesta solução ácida, mantendo-se sob agitação por 10 minutos. Posteriormente, foi adicionado 38,87 g de tetraetoxi-silano (TEOS), mantendo-se sob agitação mecânica por 16 horas em temperatura ambiente. A suspensão resultante foi transferida para autoclaves de Teflon e aço, sendo aquecidas na temperatura de 100 °C por períodos de 24h, 48h e 120h a fim de se obter amostras de Si-SBA-15 com diferentes diâmetros de poros. Após a passagem do tempo de cristalização, o sólido resultante foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada, seco em estufa a 100 °C durante uma noite.

2.2.3 Calcinação

Após a síntese dos materiais mesoporosos, foi feita a calcinação das amostras para a eliminação do agente direcionador de estrutura, liberando os seus poros. A calcinação foi realizada em um forno Mufla sob condições estáticas por 540 °C em um período de 8 horas, sendo o aquecimento realizado de acordo com o esquema apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Programação de temperatura do forno Mufla para a calcinação.



Fonte - MAGALHÃES, 2006.

2.2.4 Impregnação úmida

Para a síntese de amostras com propriedades básicas foi feita a impregnação úmida de MgO nos materiais mesoporosos de sílica pura MCM-41 e SBA-15, utilizando uma solução aquosa com 5% em peso de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como precursor do metal alcalino terroso. Dissolveu-se 0,25 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água deionizada e em seguida, adicionou-se 5 g de uma das amostras de Si-MCM-41 e Si-SBA-15, previamente preparadas. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente. As suspensões obtidas foram inseridas em um rotavapor, para a eliminação da água. O sólido resultante foi seco em estufa por 100 °C durante uma noite e, em seguida, foi calcinado a 540 °C por 8 horas, de acordo com a rampa de aquecimento da figura 13, para a decomposição do $\text{Mg}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e deposição de MgO nos suportes mesoporosos.

2.2.5 Nomenclatura das amostras

As peneiras moleculares de sílica pura que foram sintetizadas foram denominadas Si-MCM-41-t e Si-SBA-15-t e as amostras de peneiras moleculares funcionalizadas com óxido de

magnésio foram denominadas Mg/MCM-41-t e Mg/SBA-15-t. Onde “t” significa o tempo de síntese das amostras, podendo ser 24h, 48h ou 120h.

2.3 Caracterização dos catalisadores

A etapa de caracterização é fundamental para prever e explicar as propriedades dos catalisadores. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), adsorção e dessorção de N₂ e titulação indireta.

2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores foram obtidos em um difratômetro Rigaku Miniflex II utilizando radiação de Cu K α e operando a uma voltagem de 30 KV e corrente de 15 A. Foi feita uma varredura angular de 1.0 a 10.0° (2 θ), com intervalos de 0.02° e tempo de aquisição de 2s.

2.3.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K foram medidas utilizando um equipamento ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*). Aproximadamente 0,13 g de cada amostra foram tratadas a 300 °C por 12 horas sob vácuo, a fim de remover sua umidade superficial. Depois da etapa de tratamento, as amostras foram analisadas através da adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.

A área específica foi calculada pelo método BET, o volume total de mesoporos e a distribuição do tamanho dos poros foram calculadas pelo método BJH e a área específica externa, o volume específico de mesoporos foi determinado pelo método t-plot. Para a determinação da distribuição do tamanho dos poros foi utilizado o ramo da adsorção das isotermas.

2.3.3 Termogravimetria (TG/DTG)

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica, na qual é possível avaliar a variação de massa de uma determinada substância através de seu aquecimento ou resfriamento a uma taxa controlada. A partir dessa análise, é possível obter um perfil de perda de massa de diferentes compostos em função do aumento da temperatura. O aparato instrumental é composto por uma micro balança e um forno de alta precisão e performance (SILVA, 2015).

A análise termogravimétrica (ATG) foi feita em um analisador Shimadzu TGA-50H. Aproximadamente 10 mg das amostras foram aquecidas, em um cadinho de platina com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ com fluxo de nitrogênio de $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3.4 Titulação Indireta

Foi feita a titulação indireta para a determinação do teor do óxido básico MgO presente nos catalisadores. Para isso, adicionou-se 10,0 mL de ácido clorídrico $0,009421\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 0,10 g de cada amostra em um erlenmeyer, que foi tampado e deixado em repouso por 24 horas. Este procedimento foi realizado em duplicata utilizando os suportes Si-MCM-41-t e Si-SBA-15-t e os catalisadores Mg/MCM-41-t e Mg/SBA-15-t. Além disso, foi preparado um branco contendo apenas 10,0 mL de HCl $0,009421\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que também foi deixado em repouso por 24 horas.

Depois de 24 horas adicionou-se 3 gotas do indicador fenolftaleína nas suspensões que estavam em repouso e realizou-se a titulação das amostras com NaOH $0,009565\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ previamente padronizado com biftalato de potássio.

2.4 Avaliação catalítica

2.4.1 Síntese da flavonona via catálise homogênea

Foi feita a síntese da flavonona via catálise homogênea, a fim de verificar a eficiência da separação deste produto e de seus reagentes, através da cromatografia gasosa. A metodologia de síntese foi baseada no trabalho de MAGALHÃES (2006) no qual, foi feita uma reação de condensação aldólica em meio básico.

Em um balão de fundo redondo de 3 bocas de 100,0 mL, imerso em banho de gelo, adicionou-se 10,0 mL de uma solução de EtOH/H₂O (6:4), 0,24 mols de acetofenona, 0,26 mols de benzaldeído e 5,6 g de KOH, como catalisador homogêneo. A reação foi mantida sob agitação magnética até a obtenção de um precipitado amarelo.

O precipitado obtido foi filtrado à vácuo e lavado sucessivamente com água deionizada, para eliminação do catalisador homogêneo e obtenção de pH neutro. Em seguida, foi feita a recristalização do produto utilizando uma solução de EtOH/H₂O, para obtenção da flavonona com alto grau de pureza. Posteriormente, o produto foi seco a temperatura ambiente e armazenado em um frasco escuro e mantido sob refrigeração, por ser sensível à luz e à temperatura.

2.4.2 Síntese da flavonona via catálise heterogênea

Foi feita a avaliação catalítica das amostras funcionalizadas Mg/MCM-41-t e Mg/SBA-15-t a partir de sua aplicação na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona.

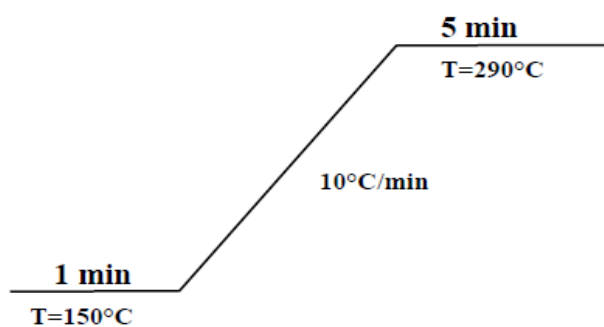
A reação via catálise heterogênea foi baseada no trabalho de MAGALHÃES (2006). Em um balão fundo redondo de 3 bocas de 100,0 mL, foi adicionado 0,1 mol de acetofenona, 0,05 mols de benzaldeído e 1 g do catalisador (Mg/MCM-41-t e Mg/SBA-15-t), que foi previamente seco em estufa na temperatura de 100 °C por 1h. O sistema reacional foi mantido na temperatura de 115 °C, em banho de óleo, sob agitação e refluxo.

Foram retiradas alíquotas da reação a cada 30 minutos, por 5 horas. As amostras foram solubilizadas em etanol e em seguida realizou-se a análise em um cromatógrafo a Gás Varian 450-CG equipado com a coluna CP-SIL-5CB com 50 m de comprimento, 320 µm de diâmetro interno e com um detector de ionização de chama. A coluna foi mantida em uma rampa de aquecimento, conforme demonstrado na Figura 14. O injetor foi mantido a 270 °C e o detector a 290 °C.

Da mesma forma, escolheu-se as amostras de sílica pura Si-MCM-41-120 e Si-SBA-15-120 para realizar o teste catalítico e verificar se esses materiais mesoporosos possuem alguma atividade na reação de condensação de Claisen-Schmidt.

A identificação dos picos cromatográficos foi feita a partir da injeção de uma alíquota reacional em um cromatógrafo Shimadzu QP-2010 equipado com um espectrômetro de massas e uma coluna capilar HP-5 (30X0,25X0,25).

Figura 14 - Programação de temperatura da coluna CP-SIL-5CB.



Fonte – MAGALHÃES, 2006.

CAPÍTULO III

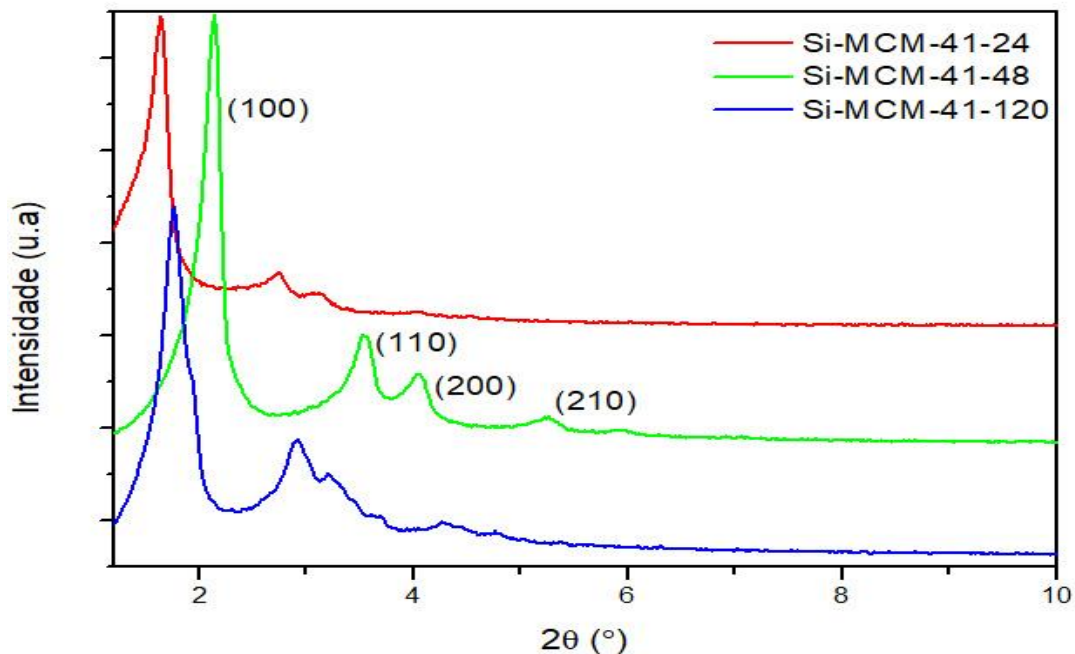
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das amostras

3.1.1 Difração de Raios X

As análises por difração de raios X foram feitas para obtenção das propriedades estruturais das amostras sintetizadas. Os difratogramas das amostras de Si-MCM-41-t estão representados na Figura 15.

Figura 15 - Difratogramas das peneiras moleculares Si-MCM-41-t.



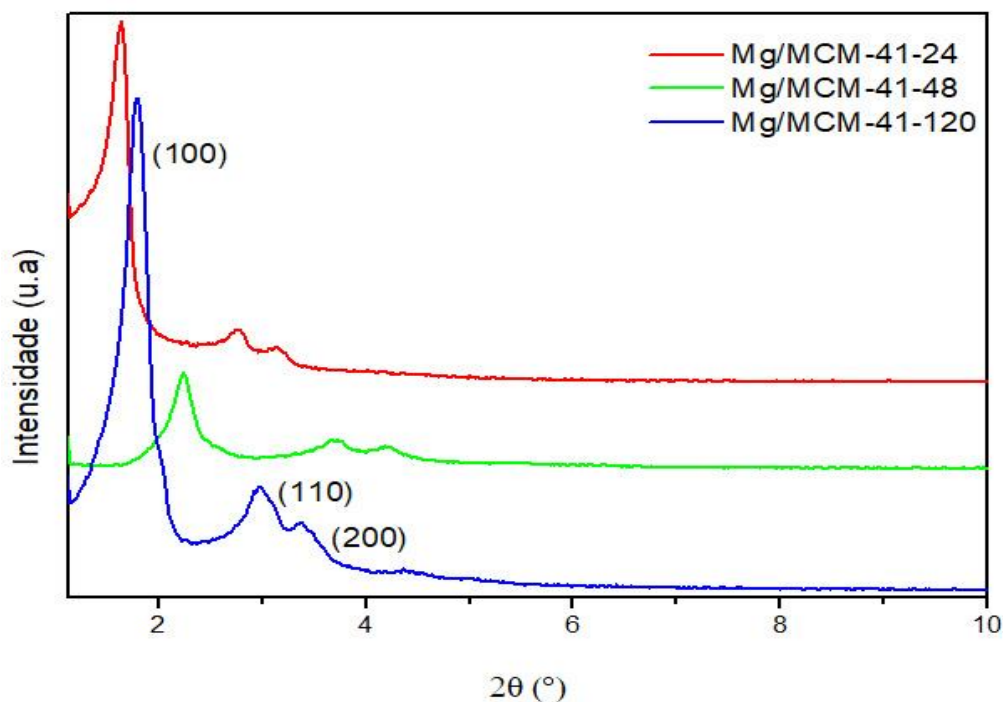
Fonte – Autoria Própria.

A partir dos resultados obtidos, é possível observar a presença de quatro picos de difração na direção de ângulos baixos. Sendo um pico principal de maior intensidade e definição, atribuído ao plano de reflexão com índice de Miller (100) e três picos secundários, de menor intensidade, atribuídos aos planos de reflexão com os índices de Miller (110), (200) e (210) (PIROUZMAND *et al.*, 2015). Esses quatro picos cristalográficos são característicos do material mesoporoso do tipo MCM-41 de empacotamento hexagonal de estrutura P6mm e poros cilíndricos altamente ordenados, como foi descrito por BECK *et al.* (1992). Desta maneira, é possível perceber que as amostras de Si-MCM-41-t preparadas com diferentes tempos de síntese foram realmente formadas e estão bem estruturadas. Também foi possível

observar um deslocamento dos picos das amostras Si-MCM-41-48 e Si-MCM-41-120 em relação aos picos da Si-MCM-41-24, sendo que o deslocamento foi mais acentuado para a amostra Si-MCM-41-48. Esse deslocamento para ângulos maiores indica uma diminuição do tamanho da célula unitária, sugerindo uma diminuição no tamanho dos poros. Assim, esses dados não indicam uma clara tendência do tamanho da célula unitária com o aumento do tempo de síntese. Existem dados na literatura que indicam que o tamanho da célula unitária de amostras de MCM-41, sintetizadas em condições similares as que foram feitas nesse trabalho, apresentaram um aumento do tamanho da célula unitária com o aumento do tempo de síntese (CORMA, *et al.*, 1997 e 1998).

Os difratogramas das amostras de MCM-41 impregnadas com óxido de magnésio estão representados na Figura 16 e é possível observar a presença de três picos. Os catalisadores Mg/MCM-41-t apresentaram um pico principal e de maior intensidade, referente a reflexão do plano (100) e dois picos secundários de menor intensidade, referentes aos planos de reflexão (110) e (200). A presença desses três picos indica que as amostras mantiveram seu arranjo hexagonal (P6mm) e o ordenamento de poros, após a impregnação com MgO. Porém, a amostra Mg/MCM41-48 apresentou uma diminuição na intensidade de seus picos, indicando uma pequena perda de ordenamento após a inserção do óxido de magnésio.

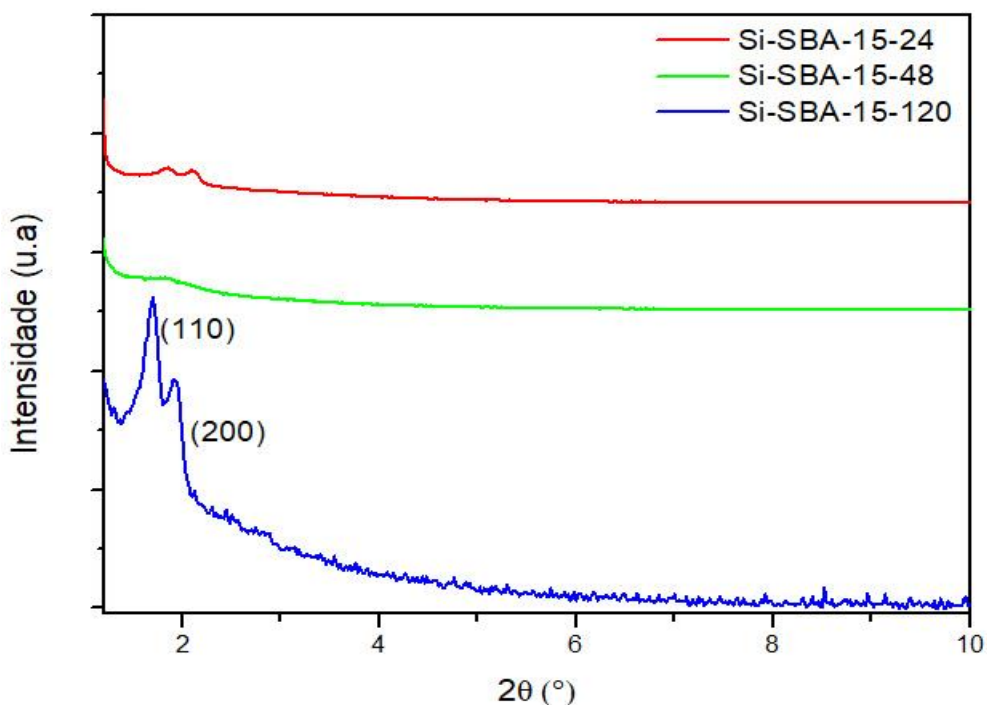
Figura 16 - Difratogramas dos catalisadores Mg/MCM-41-t.



Fonte – Autoria Própria.

Os difratogramas obtidos para as amostras de Si-SBA-15-t sintetizadas em diferentes intervalos de tempo estão representados na Figura 17. Houve um deslocamento dos planos de difração característicos da SBA-15 para ângulos baixos. Logo, não se observou a definição do pico principal referente ao plano de reflexão com índice de Miller (100) característico da SBA-15. Desta maneira, não é possível afirmar se o arranjo hexagonal foi realmente formado. Contudo, observou-se a presença dos picos secundários atribuídos aos planos de reflexão com índices de Miller (110) e (200) nas amostras Si-SBA-15-24 e Si-SBA-15-120 indicando um certo ordenamento. Porém, não foi observado os picos secundários na amostra Si-SBA-15-48.

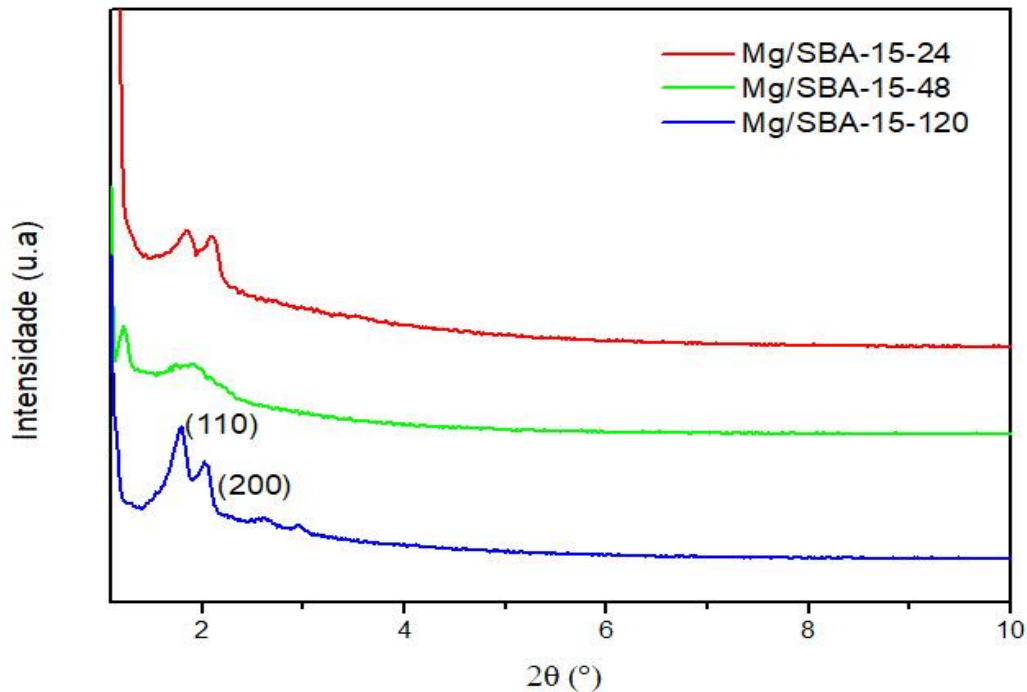
Figura 17 - Difratogramas das peneiras moleculares Si-SBA-15-t.



Fonte – Autoria Própria.

A Figura 18 mostra os difratogramas das amostras dos catalisadores do tipo Mg/SBA-15-t obtidos em diferentes tempos de síntese. Também não foi possível observar a presença do pico principal referente a reflexão do plano com índice de Miller (100). Porém, observou-se a presença dos picos secundários (110) e (200) em todas as amostras, indicando que houve um aumento no ordenamento dos poros das amostras de SBA-15 após a impregnação com MgO.

Figura 18 - Difratogramas dos catalisadores Mg/SBA-15-t



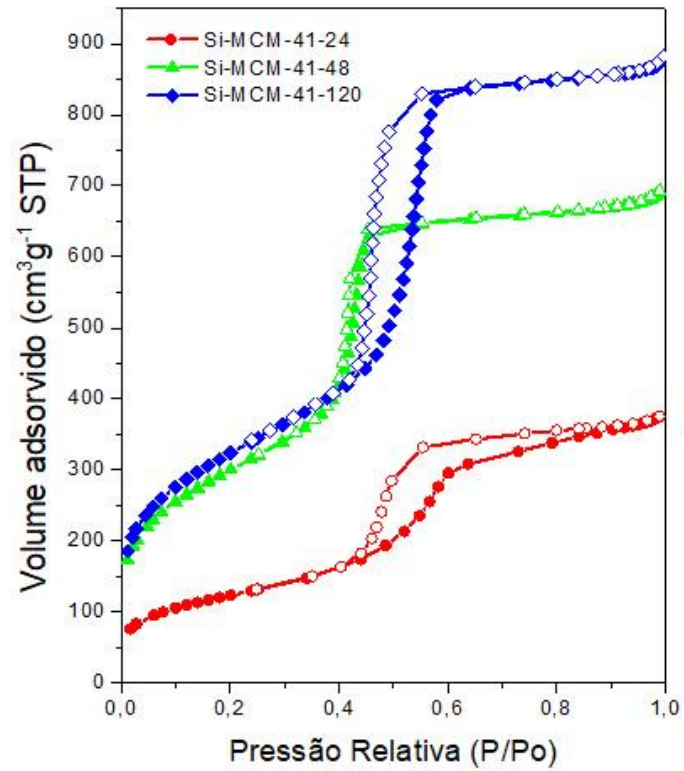
Fonte – Aatoria Própria.

3.1.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77 K

As propriedades texturais das amostras foram obtidas através da técnica de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K. A Figura 19 mostra as isotermas das amostras de Si-MCM-41-t e a Figura 20 as isotermas das amostras de Si-SBA-15-t.

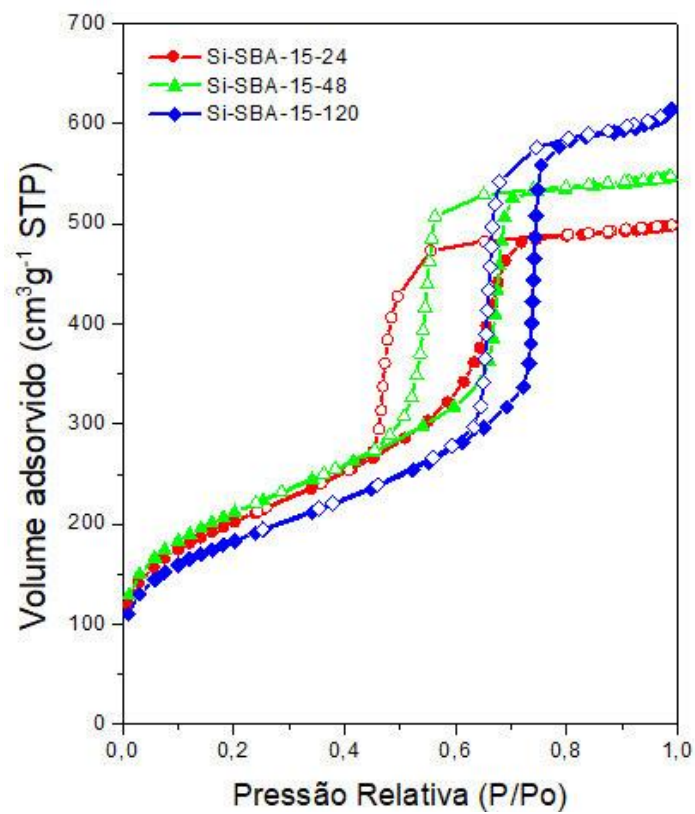
As isotermas obtidas são do tipo IV, segundo classificação da IUPAC, com histerese do tipo H1. Esse tipo de isoterma é característica de materiais mesoporosos com distribuição estreita de poros cilíndricos, com abertura nas extremidades (MEYNEN, *et al.*, 2009). A etapa inicial da isoterma, em pressões relativas baixas, está associada com a adsorção mono e multicamadas nas paredes dos poros. Em valores de pressões relativas intermediárias, ocorre um aumento abrupto do volume de nitrogênio adsorvido, caracterizado pela histerese. Este fenômeno ocorre quando não há coincidência entre as curvas de adsorção e dessorção, devido à diferença dos valores das pressões de saturação de condensação e evaporação, nas etapas de adsorção e dessorção capilar, respectivamente. (COSTA, 2013). O formato da histerese fornece informação sobre o tamanho e a forma dos mesoporos (MEYNEN, *et al.*, 2009).

Figura 19 - Isotermas dos materiais mesoporosos Si-MCM-41-t.



Fonte – Autoria Própria.

Figura 20 - Isotermas dos materiais mesoporosos Si-SBA-15-t.

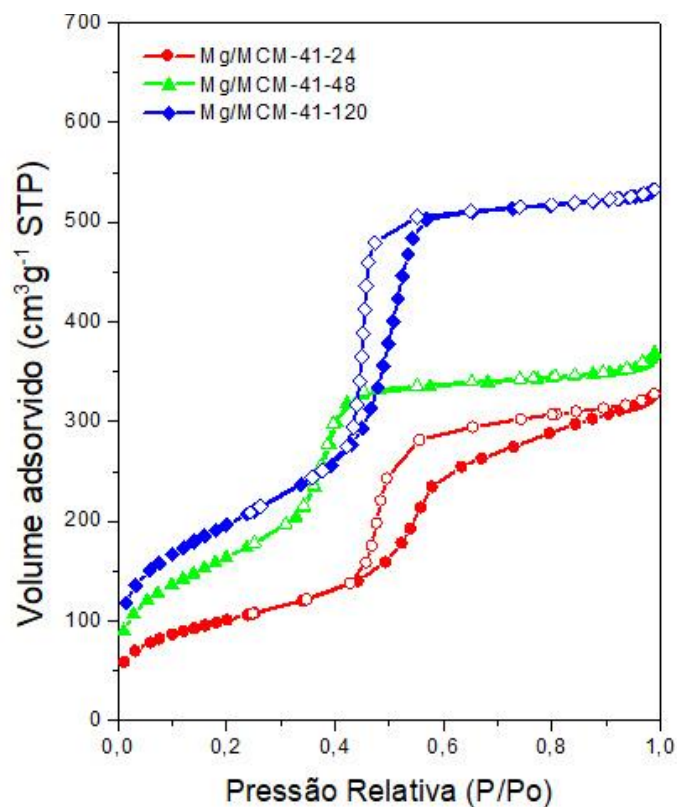


Fonte – Autoria Própria.

A amostra de Si-MCM-41-24 apresentou degrau de adsorção em pressão relativa de 0,4 a 0,8 e as amostras de Si-MCM-41-48 e Si-MCM-41-120 apresentaram degrau de adsorção, em pressões relativas intermediárias ($P/P_0 = 0,4-0,5$). As amostras de Si-SBA-15-t apresentaram a histerese em pressões relativas ($P/P_0 = 0,4-0,8$). Este degrau de adsorção acentuado indica que houve uma distribuição estreita de tamanho de poros. Quanto maior for o deslocamento da histerese para pressões mais altas, maior é o diâmetro dos poros do material. Logo, espera-se que as amostras de Si-SBA-15-t tenham poros maiores do que as amostras de Si-MCM-41-t.

A peneira molecular Si-MCM-41-48 não apresentou histerese. Segundo LLEWELLYN *et al.* (1994) a histerese só ocorre em isotermas de adsorção de materiais com poros superiores a 40 Å. Com exceção da isoterma da amostra Si-MCM-41-24, todos os materiais mesoporosos preparados apresentaram uma quantidade adsorvida praticamente constante, após o degrau de histerese, indicando a ausência de mesoporosidade secundária ou estrutural. As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores Mg/MCM-41-t estão mostradas na Figura 21.

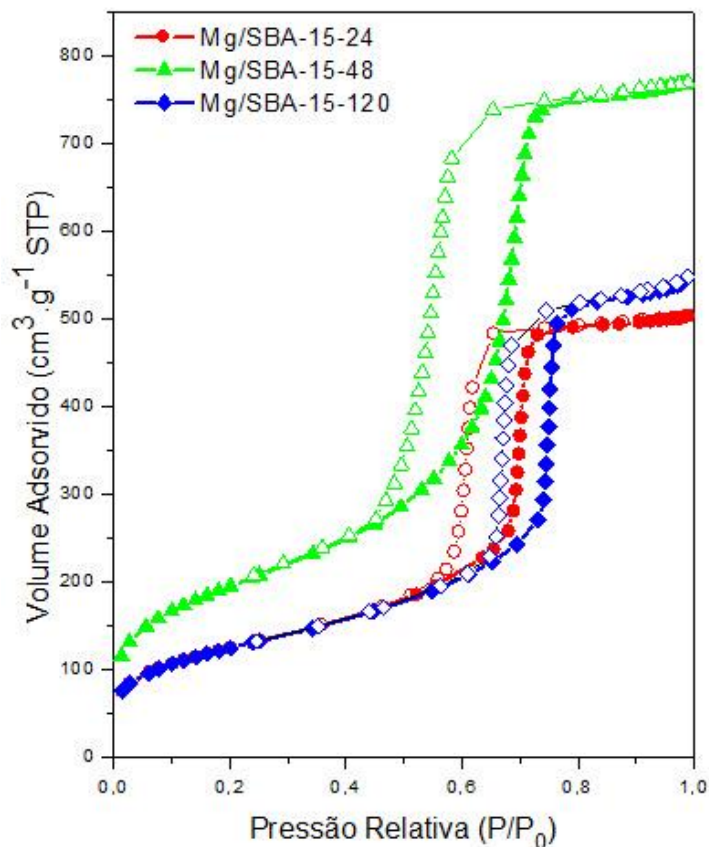
Figura 21 - Isotermas dos catalisadores Mg/MCM-41-t.



Fonte – Autoria Própria.

As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores Mg/SBA-15-t estão mostradas na Figura 22.

Figura 22 - Isotermas dos catalisadores Mg/SBA-15-t.



Fonte – Autoria Própria.

Houve preservação do perfil das isotermas de todas as amostras após a impregnação com MgO, mantendo a característica distribuição estreita de poros. As amostras Mg/MCM-41-48 e Mg/MCM-41-120 apresentaram um deslocamento do degrau de adsorção para pressões relativas mais baixas em relação às suas respectivas isotermas, antes da impregnação, indicando que pode ter ocorrido uma diminuição no tamanho dos poros. Já a isoterma da Mg/MCM-41-24 apresentou um sutil deslocamento para pressões mais altas, indicando que pode ter ocorrido um pequeno aumento no tamanho de seus poros. Todas as isotermas dos catalisadores Mg/SBA-15-t apresentaram o degrau de adsorção deslocado para pressões um pouco mais altas, em relação às suas respectivas isotermas de sílica pura. Tal fato, indica que pode ter ocorrido um pequeno aumento no tamanho dos poros, após a impregnação de MgO.

As propriedades texturais das amostras de sílica mesoporosa e dos catalisadores estão disponíveis na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedade texturais dos suportes de sílica e dos catalisadores.

| Amostra | Área específica (m ² g ⁻¹) | | Volume específico (cm ³ g ⁻¹) | | Diâmetro de Poro (Å) |
|---------------|--|---------|---|---------------------|-------------------------|
| | BET | Externa | Mesoporos primários | Mesoporos totais | |
| Si-MCM-41-24 | 447 | 55 | 0,475 | 0,585 | 48,6 |
| Si-MCM-41-48 | 1085 | 44 | 0,977 | 1,088 | 34,9 |
| Si-MCM-41-120 | 934 | 41 | 1,010 | 1,113 | 43,5 |
| Mg/MCM-41-24 | 364 | 59 | 0,395 | 0,511 | 51,7 |
| Mg/MCM-41-48 | 596 | 28 | 0,502 | 0,605 | 32,2 |
| Mg/MCM-41-120 | 710 | 27 | 0,769 | 0,848 | 40,6 |
| Si-SBA-15-24 | 755 | 35 | 0,970 | 0,774 | 49,8 |
| Si-SBA-15-48 | 724 | 39 | 0,713 | 0,712 | 45,8 |
| Si-SBA-15-120 | 654 | 56 | 0,840 | 0,891 | 66,1 |
| Mg/SBA-15-24 | 452 | 71 | 0,683 | 0,778 | 67,2 |
| Mg/SBA-14-48 | 705 | 104 | 1,049 | 1,202 | 63,0 |
| Mg/SBA-15-120 | 451 | 52 | 0,744 | 0,876 | 77,16 |

Fonte – Autorial Própria.

A área específica foi determinada pelo método BET, o volume total de mesoporos e a distribuição do tamanho dos poros foram calculados pelo método BJH, a área específica externa e o volume de mesoporos foram determinados pelo método t-plot.

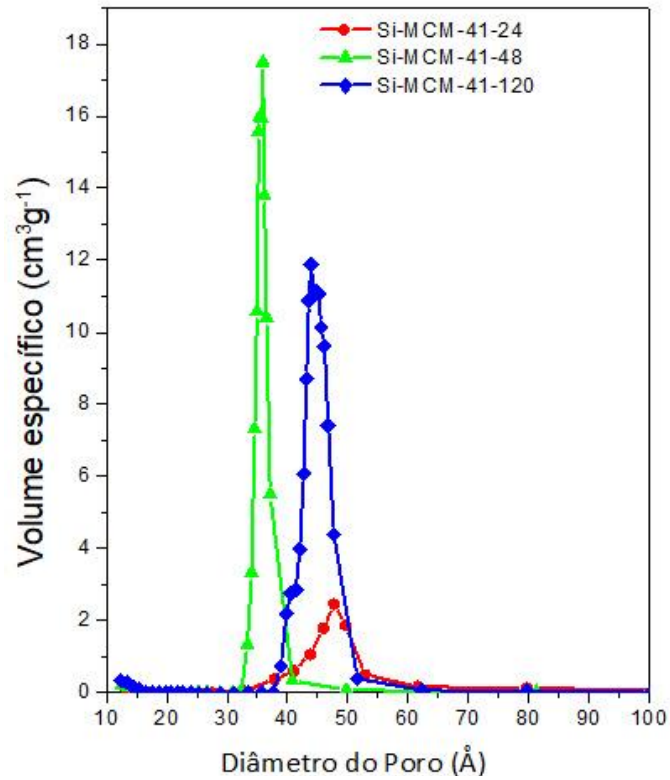
A partir dos dados obtidos, é possível observar que as amostras de Si-MCM-41-48 e Si-MCM-41-120 apresentaram valores de área específica BET maiores do que os das amostras de Si-SBA-15-t, com exceção da amostra Si-MCM-41-24. Há uma relação inversa entre essas propriedades, quanto menor for o diâmetro dos poros, maior é o valor da área específica. Logo, as amostras de Si-MCM-41-t apresentaram diâmetros de poros menores do que as amostras de Si-SBA-15-t.

Os catalisadores Mg/MCM-41-48 e Mg/MCM-41-120 apresentaram diminuição do diâmetro dos poros em relação suas respectivas peneiras de sílica pura, indicando que o óxido de magnésio pode ter sido impregnado no interior das paredes do suporte, sendo alojados nos mesoporos dos materiais. O bloqueio parcial dos mesoporos pelo óxido de magnésio dificulta a adsorção de N₂ no suporte de sílica, reduzindo a área específica do material após a impregnação (MONTENGRO, 2013). As amostras Mg/MCM-41-24 e Mg/SBA-15-t, por outro lado, apresentaram um aumento considerável do diâmetro dos poros com a impregnação de MgO, indicando que durante o tratamento deve ter ocorrido uma dissolução de alguma espécie de sílica que estava bloqueando os poros. Justificando assim, o aumento do tamanho de seus poros e da área externa.

Os catalisadores preparados apresentaram uma pequena perda de volume de mesoporos após a impregnação de MgO, indicando que houve uma pequena diminuição no grau de ordenamento nos catalisadores. Não houve uma variação significativa entre os valores do volume de mesoporos primários e volume de mesoporos totais para as peneiras moleculares e para os catalisadores, isso indica a ausência de mesoporosidade secundária ou textural. O t-plot de todas as amostras na região de t pequenos (3-6 Å) indica a ausência de microporosidade.

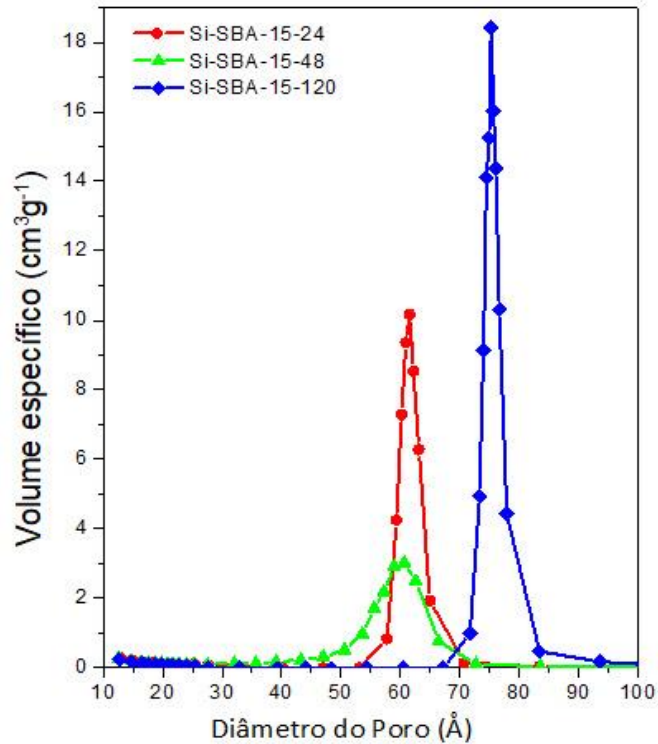
A distribuição do tamanho dos poros das peneiras moleculares Si-MCM-41-t e Si-SBA-15-t, determinado por Broekhoff-deBoer estão representadas nas Figuras 23 e 24 e dos catalisadores Mg/MCM-41-t e Mg/SBA-15-t nas Figuras 25 e 26. A partir destas Figuras observa-se que as amostras Si-MCM-41-t apresentaram uma distribuição de tamanho de poros muito estreita, centrada em 35-50 Å, conforme os valores apresentados na Tabela 3. Os valores do diâmetro dos poros seguem a mesma tendência observada para o tamanho de célula unitária, conforme os resultados apresentados por DRX. As amostras de Si-SBA-15-t também apresentaram uma distribuição estreita de tamanho de poros, porém centrados em diâmetros maiores (50-75 Å).

Figura 23 - Distribuição do diâmetro de poros das amostras Si-MCM-41-t por Broekhoff-deBoer.



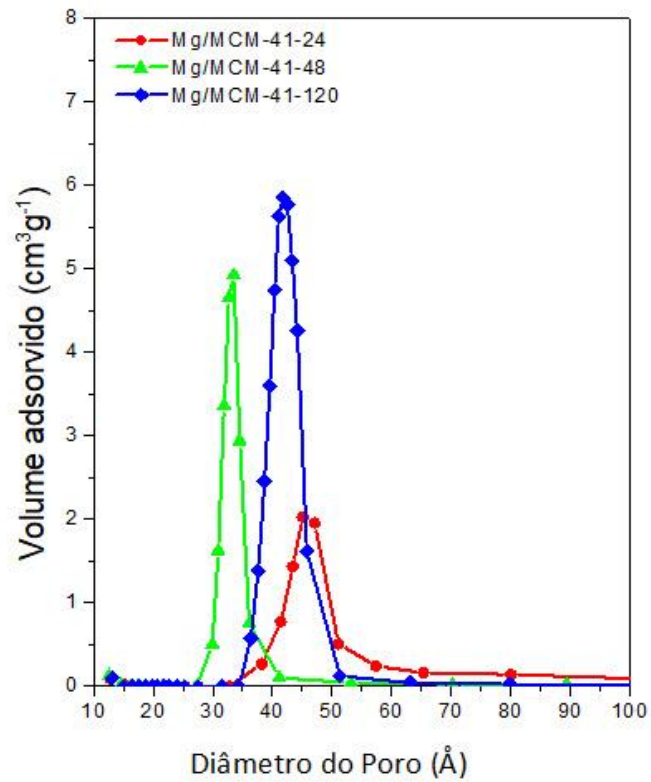
Fonte – Autoria Própria.

Figura 24 - Distribuição do diâmetro de poros das amostras Si-SBA-15-t por Broekhoff-deBoer.



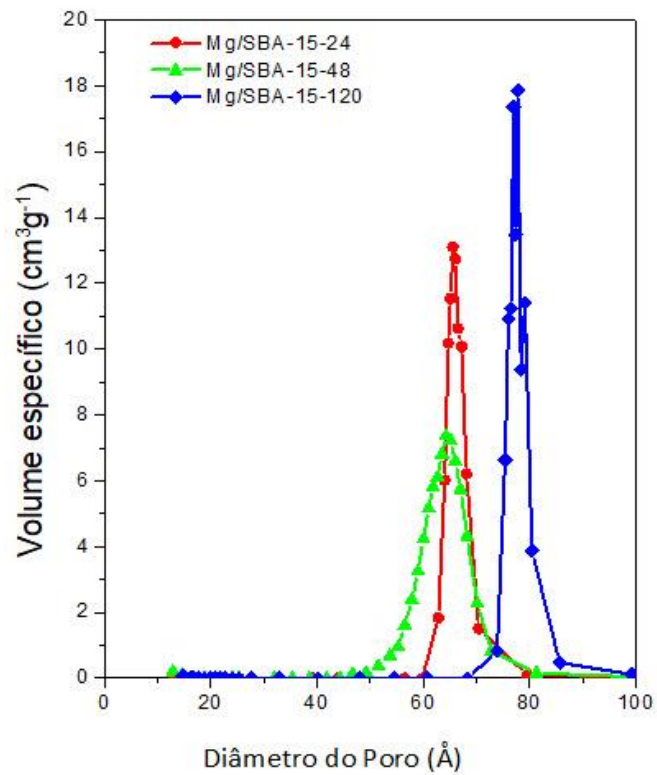
Fonte – Autoria Própria.

Figura 25 - Distribuição do diâmetro de poros das amostras Mg/MCM-41-t por Broekhoff-deBoer.



Fonte – Autoria Própria.

Figura 26 - Distribuição do diâmetro de poros das amostras Mg/SBA-15-t por Broekhoff-deBoer.

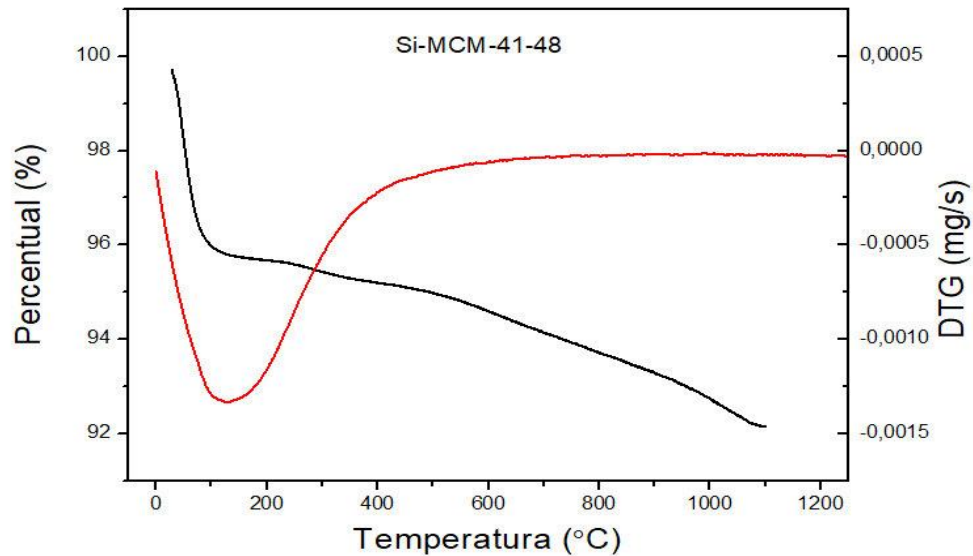


Fonte – Autoria Própria.

3.1.3 Análise Termogravimétrica

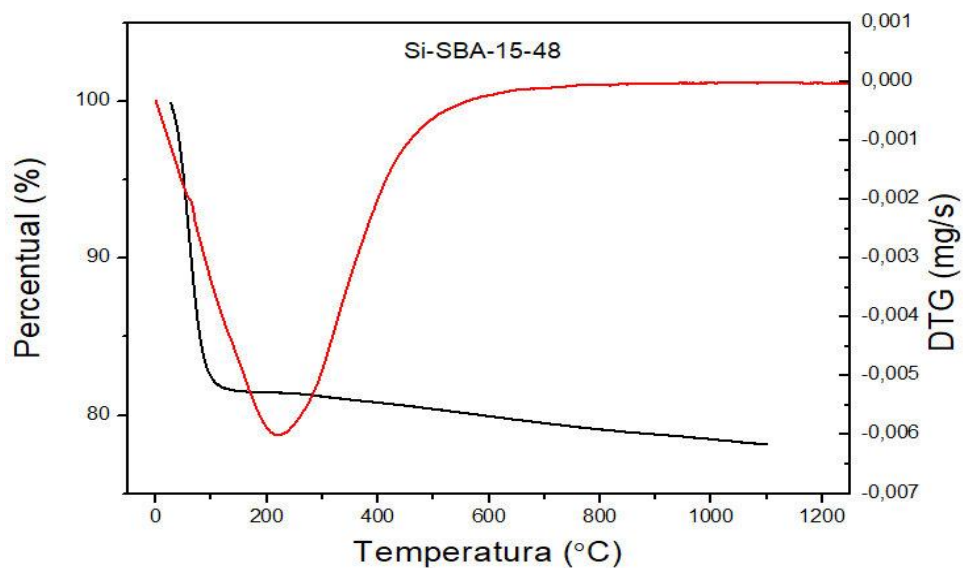
A análise termogravimétrica é uma técnica importante para verificar a estabilidade térmica dos materiais. Foi feita a análise em todas as amostras preparadas e será demonstrado os resultados apenas para as amostras de 48 horas. Os perfis das curvas termogravimétricas (TG) e da derivada da curva termogravimétrica (DTG) das peneiras de sílica pura estão demonstrados nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 - Curva de TG (-) e DTG (-) da peneira molecular Si-MCM-41-48 calcinada.



Fonte – Autoria Própria.

Figura 28 - Curva de TG (-) e DTG (-) da peneira molecular Si-SBA-15-48 calcinada.

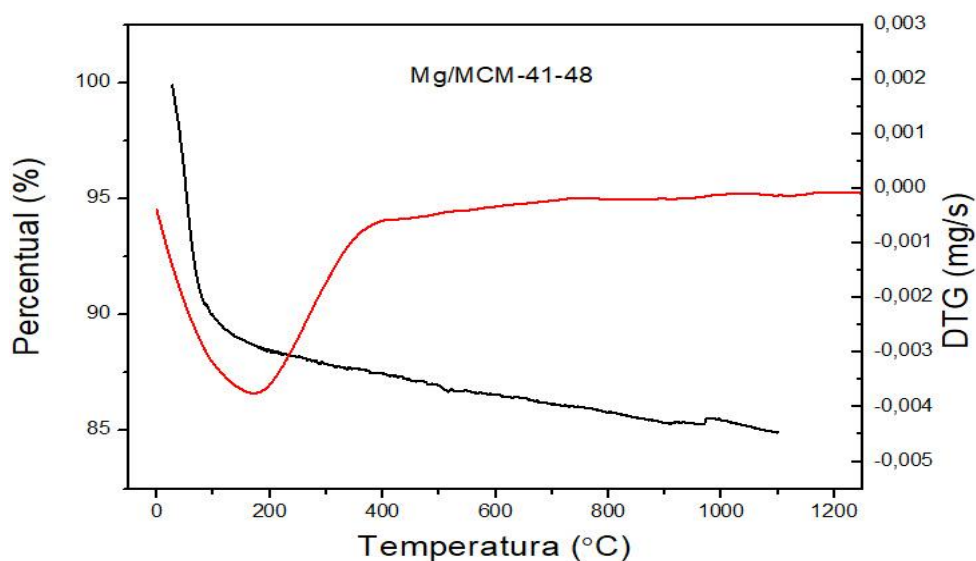


Fonte – Autoria Própria.

A análise do perfil de perda de massa dos materiais mesoporosos apresentou duas regiões de perda de massa. A primeira ocorre na faixa de 25 a 200 °C referente à dessorção da água fisiossorida (MONTENEGRO, 2013). O segundo evento de perda de massa ocorre de forma constante de 200 a 1100 °C devido à perda de água através da condensação dos grupos silanóis para formar ligações siloxanas (PIROUZMAND *et al.*, 2016). Os resultados obtidos demonstram que houve a completa remoção do surfactante durante a calcinação do material.

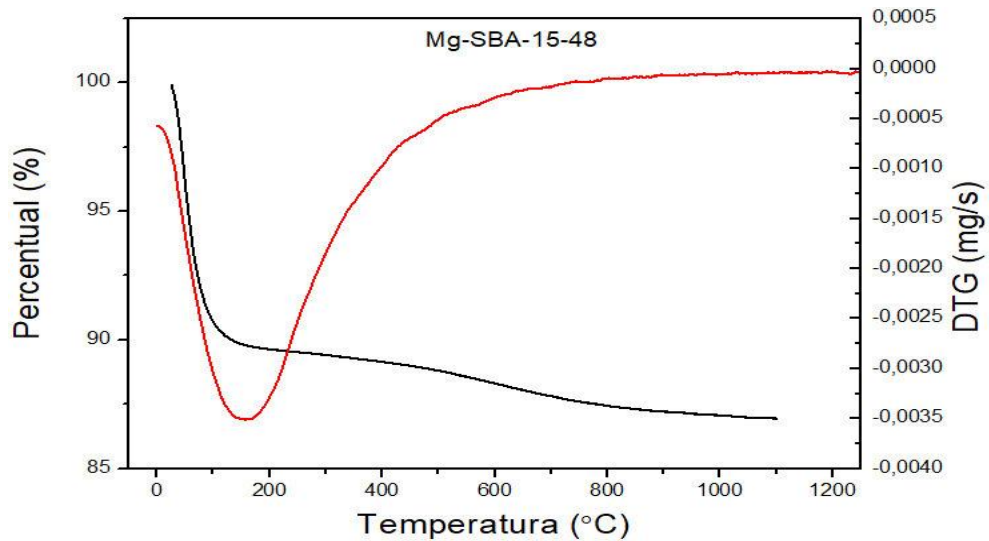
Foi feita a análise termogravimétrica dos catalisadores para verificar se o processo de calcinação foi eficiente na decomposição do precursor do metal alcalino terroso, na forma de $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, promovendo a deposição de MgO no suporte de sílica. As curvas termogravimétricas (TG) e as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) dos catalisadores estão dispostas nas Figuras 29 e 30. O perfil de decomposição dos catalisadores apresenta duas regiões de perda de massa. A primeira ocorre na faixa de 25 a 200 °C referente à dessorção da água fisicamente adsorvida. O segundo evento de perda de massa ocorre de forma constante de 200 a 1100 °C devido à perda de água através da condensação dos grupos silanóis. A partir dos resultados observados, ficou evidente que todo NO_2 proveniente do precursor do metal foi eliminado durante a etapa de calcinação e que o magnésio foi depositado no suporte como MgO. Não é possível observar a decomposição do óxido de magnésio, pois só ocorre em temperaturas mais elevadas, o que garante uma alta estabilidade térmica para os catalisadores sintetizados.

Figura 29 - Curva de TG (-) e DTG (-) do catalisador Mg/MCM-41-48.



Fonte – Autoria Própria.

Figura 30 - Curva de TG (-) e DTG (-) do catalisador Mg/SBA-15-48.



Fonte – Autoria Própria.

A Tabela 4 mostra o percentual de perda dos suportes de sílica e dos catalisadores nas duas regiões de perda de massa.

Tabela 4 - Porcentagem de perda de massa das amostras obtidas através da análise termogravimétrica.

| Amostras | % de perda de massa | |
|--------------|---------------------|------------------|
| | (25 °C a 200 °C) | 200 °C a 1200 °C |
| Si-MCM-41-48 | 4,33% | 3,53% |
| Si-SBA-15-48 | 18,56% | 3,29% |
| Mg/MCM-41-48 | 11,54% | 3,53% |
| Mg/SBA-15-48 | 10,37% | 2,75% |

Fonte – Autoria Própria.

A diferença no percentual de perda de massa referente a primeira região pode ser devido a umidade que cada amostra foi submetida antes da análise termogravimétrica. Como se trata de materiais mesoporosos à base de sílica, adsorvem água com muita facilidade (CASTRO, 2009).

3.1.4 Titulação Indireta

A Tabela 5 mostra a média dos resultados obtidos em duplicata para a titulação de retorno com 0,10 g das amostras dos suportes de sílica pura e dos suportes funcionalizados com MgO.

A partir dos dados da Tabela 5, foi possível calcular o teor de MgO nos catalisadores. Para isso, foi feita a diferença do volume consumido de NaOH durante a titulação, pelos suportes de sílica e pelos catalisadores básicos, como descrito na equação [3]. A concentração do ácido clorídrico foi determinada a partir do resultado da titulação do branco, utilizando a equação [4]. Sabendo a concentração de HCl ($0,009421 \text{ mol.L}^{-1}$), calculou-se o número de mmols de ácido clorídrico consumido pelo óxido básico MgO, através da equação [5]. A relação molar entre MgO e HCl é de (1:2), como mostrado na reação 1. Desta maneira, calculou-se o número de mmols de MgO presentes nos catalisadores, através da equação [6].

Tabela 5 - Resultado da titulação com os suportes de sílica e catalisadores.

| Amostras | Volume de NaOH (mL) |
|---------------|---------------------|
| Si-MCM-41-24 | 10,80 |
| Si-MCM-41-48 | 11,70 |
| Si-MCM-41-120 | 12,15 |
| Si-SBA-15-24 | 12,00 |
| Si-SBA-15-48 | 10,70 |
| Si-SBA-15-120 | 11,15 |
| Mg/MCM-41-24 | 8,0 |
| Mg/MCM41-48 | 8,85 |
| Mg/MCM-41-120 | 8,25 |
| Mg/SBA-15-24 | 9,40 |
| Mg/SBA-15-48 | 8,65 |
| Mg-SBA-15-120 | 9,10 |
| Branco | 9,85 |

Fonte – Aatoria Própria.



$$V_A = V_s - V_C \quad (3)$$

$$C_{HCl} = \frac{V_B \times 0,009565}{10,00} \quad (4)$$

$$n_{HCl} = \frac{C_{HCl} \times V_A}{1000} \quad (5)$$

$$n_{MgO} = 2n_{HCl} \quad (6)$$

No qual:

V_S = Volume médio de NaOH consumido pelo suporte de sílica.

V_C = Volume médio de NaOH consumido pelo catalisador básico.

V_A = Volume de HCl que reagiu com MgO.

V_B = Volume de NaOH consumido pelo HCl

C_{HCl} = Concentração da solução de HCl.

n_{HCl} =Número de mmols de HCl consumido na reação com o catalisador básico.

n_{MgO} =Número de mmols de MgO presente em 0,10g do catalisador básico.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos cálculos do volume (V_A) de HCl que reagiu com o MgO dos catalisadores em 24 horas, a quantidade em mmols (n_{HCl}) de ácido clorídrico que foi consumido, a quantidade em mmol (n_{MgO}) de óxido de magnésio presente em 0,10 g do catalisador, assim como o teor de MgO.

Tabela 6 - Resultado da basicidade dos catalisadores.

| Amostras | Volume de HCl que reagiu com MgO (mL) | Quantidade de HCl consumido (mmol) | Quantidade de MgO nos catalisadores (mmol) | Teor de MgO nos catalisadores (mmol/g) |
|---------------|---------------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Mg/MCM-41-24 | 2,80 | 0,0264 | 0,0132 | 0,132 |
| Mg/MCM-41-48 | 2,85 | 0,0268 | 0,0134 | 0,134 |
| Mg/MCM-41-120 | 3,90 | 0,0367 | 0,0184 | 0,184 |
| Mg/SBA-15-24 | 2,60 | 0,0244 | 0,0122 | 0,122 |
| Mg/SBA-15-48 | 2,05 | 0,0193 | 0,0096 | 0,096 |
| Mg/SBA-15-120 | 2,05 | 0,0193 | 0,0096 | 0,096 |

Fonte – Autoria Própria.

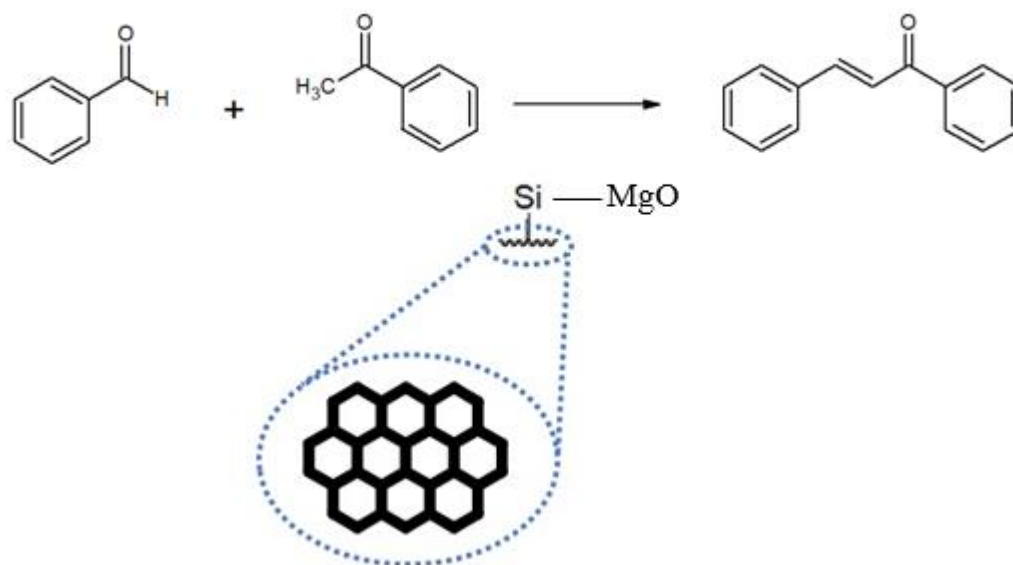
A impregnação úmida dos catalisadores foi feita com 5% em massa do precursor $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, o que equivale a 0,77% de MgO. Desta maneira, o valor máximo de óxido de

magnésio presente nos catalisadores sintetizados é de 0,191 mmol/g. A partir dos resultados encontrados na Tabela 6 observou-se que todos os catalisadores apresentaram valores de basicidade menores do que o teórico. O catalisador de maior basicidade foi o Mg/MCM-41-120 (0,184 mmol/g) e os catalisadores de menor basicidade foram Mg/SBA-15-48 e Mg/SBA-15-120 (0,096 mmol/g).

3.2 Avaliação Catalítica

A performance catalítica dos catalisadores preparados Mg/MCM-41-t e Mg/SBA-15-t foi avaliada na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona para formação da flavonona, conforme a Figura 31. A reação foi conduzida por 5 horas na temperatura de 115 °C.

Figura 31 – Reação entre benzaldeído e acetofenona utilizando os catalisadores preparados.



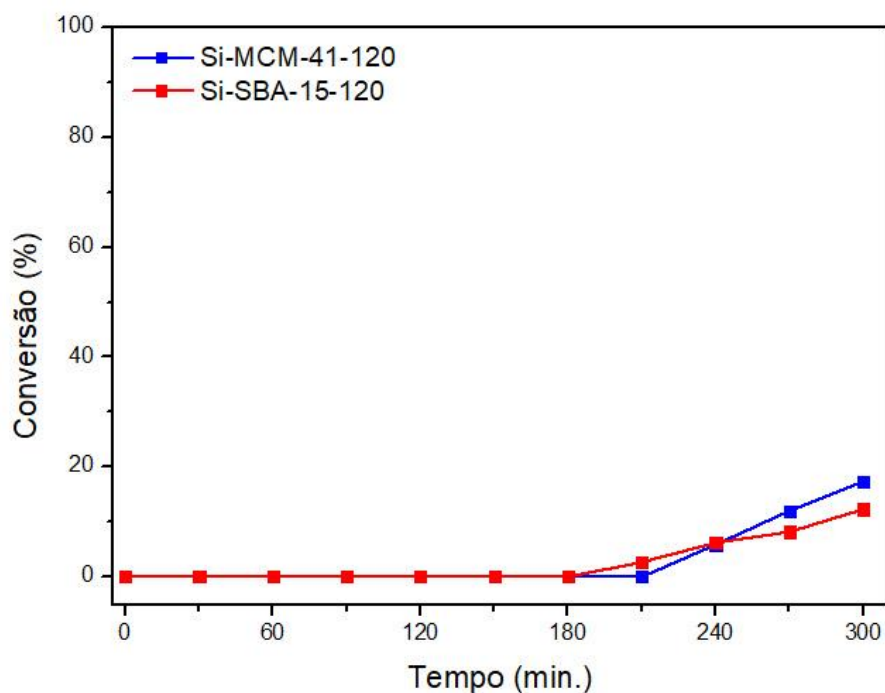
Fonte – Autoria Própria.

Inicialmente, foram realizados experimentos em branco na ausência de catalisador, não sendo observado conversão após 5 horas de reação. Depois, foram escolhidos os suportes de sílica pura Si-MCM-41-120 e Si-SBA-15-120 para realização do teste catalítico, e os resultados obtidos estão representados na Figura 32.

Ao observar o gráfico da Figura 32 percebe-se que houve conversão de até 17,34% , apenas com o suporte de sílica pura. Essa pequena conversão pode ser atribuída aos grupos

silanóis presentes na superfície dessas amostras, que possuem certa basicidade para promover esta reação.

Figura 32 - Avaliação catalítica dos suportes de sílica puros.



Fonte – Autoria Própria.

A Tabela 7 mostra a conversão dos suportes de sílica e seus respectivos valores de diâmetro de poros.

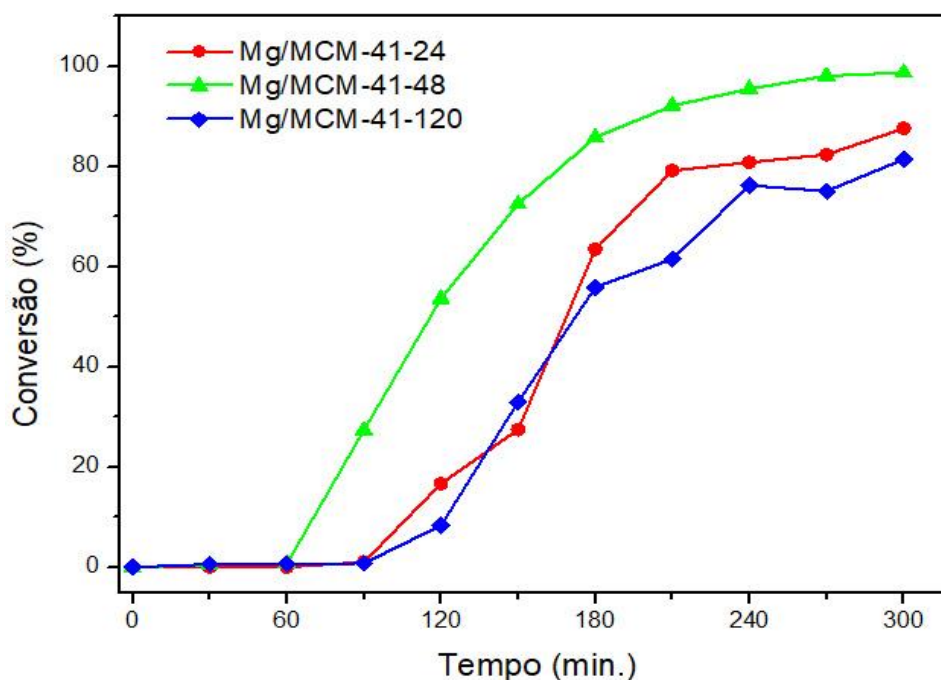
Tabela 7 - Valores de conversão e diâmetro de poros para os suportes de sílica pura.

| Amostra | Conversão (%) | Diâmetro de poro (Å) |
|---------------|---------------|----------------------|
| Si-MCM-41-120 | 17,34 | 43,5 |
| Si-SBA-15-120 | 12,31 | 66,1 |

Fonte – Autoria Própria.

A Figura 33 mostra o resultado da conversão do benzaldeído e da acetofenona formando flavonona, utilizando os três catalisadores Mg/MCM-41-t durante 5 horas de reação, na temperatura de 115 °C.

Figura 33 - Avaliação catalítica dos catalisadores Mg/MCM-41-t.



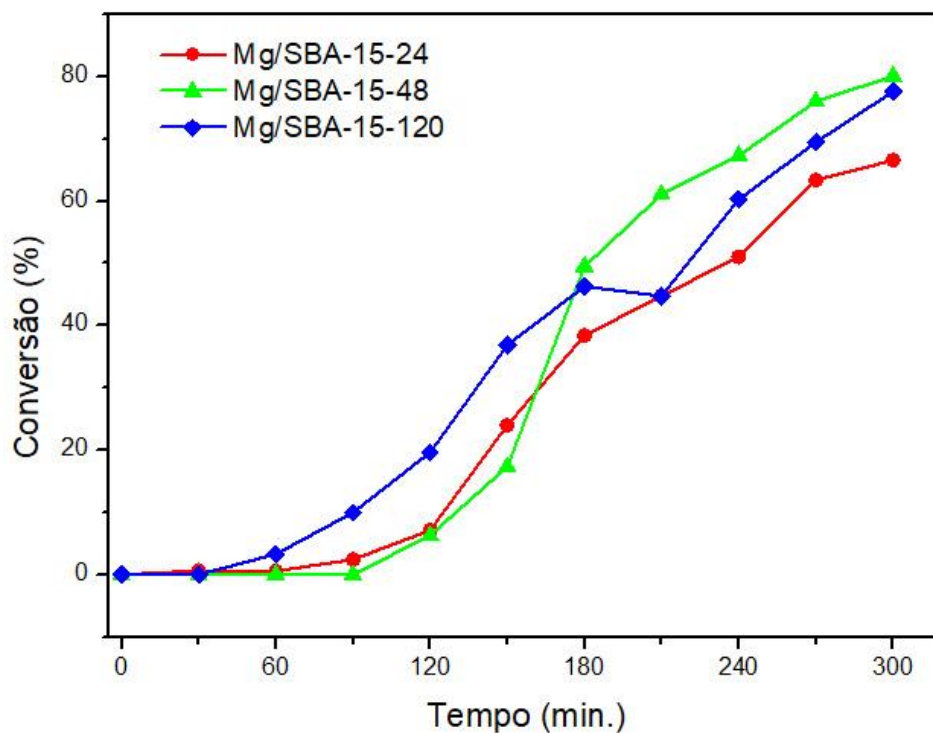
Fonte – Autoria Própria.

A partir dos dados apresentados no gráfico da Figura 33 observa-se que todos os catalisadores Mg/MCM-41-t sintetizados apresentaram alta atividade catalítica quando aplicados na reação de condensação de Claisen-Schmidt para formação da flavonona, obtendo uma conversão na faixa de 81-98%. O catalisador Mg/MCM-41-48 apresentou a maior conversão e o catalisador Mg/MCM-41-120 apresentou a menor conversão da série.

A Figura 34 mostra os resultados de conversão obtidos na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona durante 5 horas na temperatura de 115 °C, utilizando os catalisadores Mg/SBA-15-t. Analisando o gráfico é possível observar que os catalisadores Mg/SBA-15 também apresentaram boa atividade catalítica para a conversão dos reagentes à flavonona, nas condições reacionais estipuladas. A faixa de conversão foi de 66-80%. O catalisador Mg/SBA-15-48 apresentou a maior conversão e o catalisador Mg/SBA-15-24 apresentou a menor conversão. Os catalisadores Mg/MCM-41-t apresentaram conversões maiores do que os catalisadores Mg/SBA-15-t.

Íons de metais alcalinos terrosos promovem a formação de sítios básicos, que é uma propriedade essencial para a obtenção de uma elevada atividade catalítica. Porém, geralmente a basicidade dos diferentes catalisadores sintetizados não é a mesma. Logo, é difícil explicar a atividade catalítica com apenas um parâmetro (PIROUZAMAD *et al.*, 2015). O diâmetro dos poros é outro fator determinante para a obtenção de altos valores de conversão.

Figura 34 - Avaliação catalítica dos catalisadores de Mg/SBA-15-t.



Fonte – Autoria Própria.

A Tabela 8 mostra a conversão máxima dos catalisadores sintetizados, assim como seus respectivos valores de diâmetro de poros e teor do óxido básico MgO.

Tabela 8 - Resultados de conversão, diâmetro de poro e teor de MgO dos catalisadores preparados.

| Amostra | Conversão (%) | Diâmetro de poros (Å) | Teor de MgO (mmol/g) |
|----------------|----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Mg/MCM-41-24 | 87,60 | 51,7 | 0,132 |
| Mg/MCM-41-48 | 98,72 | 32,2 | 0,134 |
| Mg/MCM-41-120 | 81,42 | 40,6 | 0,184 |
| Mg/SBA-15-24 | 66,57 | 67,2 | 0,122 |
| Mg/SBA-15-48 | 80,08 | 63,0 | 0,096 |
| Mg/SBA-15-120 | 77,61 | 77,16 | 0,096 |

Fonte – Autoria Própria.

O diâmetro dos poros e o teor de MgO são parâmetros importantes para a avaliação dos resultados obtidos de conversão. Na série Mg/MCM-41-t, o catalisador Mg/MCM-41-48 apresentou o menor diâmetro de poro (32,2 Å) e um teor de MgO intermediário (0,134 mmol/g),

obtendo a melhor conversão (98,72%). O catalisador Mg/MCM-41-120 foi o que apresentou a menor conversão (81,42%), apresentou um diâmetro de poro intermediário (40,6 Å) e o maior teor de MgO (0,184 mmol/g). Com isso, ficou evidente que o menor tamanho de poro favoreceu a obtenção de uma alta conversão e que a maior basicidade não foi um fator decisivo para a obtenção de uma alta atividade catalítica utilizando os suportes da família MCM-41.

Já na série Mg/SBA-15-t, o catalisador que apresentou a maior conversão (80,08%) foi o Mg/SBA-15-48, que possui o menor diâmetro de poro (63,0 Å) e o menor teor de MgO (0,096 mmol/g). O catalisador Mg/SBA-15-24 apresentou a conversão mais baixa (66,57 %), tendo poros de diâmetro intermediário (67,2 Å) e o maior teor de MgO (0,122 mmol/g). Para a família SBA-15 a maior conversão foi do catalisador que apresentou o menor diâmetro de poro e menor teor de MgO.

Tanto para os catalisadores Mg/MCM-41-t quanto para os catalisadores Mg/SBA-15-t foi alcançada a maior conversão para síntese da flavonona com os catalisadores que obtiveram o menor diâmetro de poros. A maior força básica não foi fundamental para a obtenção de uma alta conversão. Porém, a associação do menor diâmetro de poros com o óxido básico impregnado nos suportes foi fundamental para a obtenção de altos valores de conversão da flavonona na reação de condensação de Claisen-Schmidt.

Estes resultados confirmam que a atividade catalítica desses catalisadores não pode ser atribuída somente a sua basicidade, diâmetro de poros ou outra característica isoladamente, mas sim, ao conjunto desses fatores. Logo, o diâmetro dos poros e a basicidade dos catalisadores são fundamentais para obtenção de uma boa atividade catalítica na reação de condensação de Claisen-Schmidt para obtenção da flavonona.

Quando se utiliza o método de impregnação úmida, a reutilização desses catalisadores básicos pode ser limitada, devido a fraca interação entre a sílica e os íons do metal alcalino terroso Mg^{2+} . Desta maneira, as espécies ativas podem ser retiradas do suporte com facilidade (PIROUZMAND *et al.*, 2016).

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSÕES

A partir da síntese de amostras de peneiras moleculares do tipo MCM-41 e SBA-15 com diferentes valores de diâmetro de poros e através da inserção de sítios básicos pela impregnação de MgO, foi possível avaliar a performance catalítica desses materiais mesoporosos na reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e acetofenona, para obtenção da flavonona.

As amostras de peneiras moleculares de sílica pura e os catalisadores sintetizados apresentaram empacotamento hexagonal (P6mm) e poros cilíndricos altamente ordenados. Houve variação no diâmetro dos poros, devido a variação do tempo de síntese das amostras. Porém, ao contrário do que se esperava, o tamanho dos poros não apresentou uma tendência clara de variação com a alteração do tempo de síntese das amostras. As amostras de MCM-41 apresentaram diâmetro de poros centralizados em 35-50 Å e as amostras de SBA-15 apresentaram poros com diâmetros na faixa de 50-75 Å. Houve preservação do arranjo hexagonal e do ordenamento dos poros dos materiais mesoporosos após a impregnação com MgO. Porém, houve uma diminuição no tamanho dos poros dos catalisadores Mg/MCM-41 após a inserção de MgO e um aumento no tamanho dos poros dos catalisadores Mg/SBA-15.

Os catalisadores apresentaram teor de MgO menores do que 0,191 mmol/g, porém foi suficiente para promover a reação de condensação de Claisen-Schmidt. Os catalisadores Mg/MCM-41 apresentaram conversões de 81,42 a 98,72 % e os catalisadores Mg/SBA-15 obtiveram conversões de 66,57 a 80,08%. As amostras inativas apresentaram baixa conversão, cerca de 17,34%. Os catalisadores que obtiveram os menores valores de diâmetro de poros foram os mais ativos. Desta maneira, ficou evidente que o teor de MgO e o tamanho do diâmetro dos poros influenciaram na síntese da flavonona.

4.1 SUGESTÕES

- ❖ Incorporação de óxido de magnésio em diferentes concentrações nas peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15.
- ❖ Incorporação de óxido de cálcio nas peneiras moleculares para verificar sua eficiência como catalisador básico na reação de condensação de Claisen-Schmidt.
- ❖ Realizar a análise termogravimétrica do $\text{Mg}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para verificar a temperatura em que o NO_2 é decomposto, a fim de diminuir a temperatura de calcinação após a impregnação com o nitrato de magnésio.
- ❖ Realizar outras técnicas de caracterização para determinar outras propriedades desses catalisadores que podem influenciar na síntese da flavonona.
- ❖ Avaliação catalítica da reação de condensação de Claisen-Schmidt utilizando benzaldeído a acetofenona substituídos.

CAPÍTULO V

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M. R.; SASTRY, V. G.; BANO, N.; ANWAR, S. Synthesis of novel chalcone derivatives by and microwave irradiation methods and their pharmacological activities. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016. 9, S931-S935.

ALBUQUERQUE, M. C. G. *Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis*. Fortaleza, 2008. Dissertação (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

AMBILI, B. K. Studies on Catalysis by Ordered Mesoporous SBA-15 Materials Modified with Transition Metals. India, 2011. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemistry) - Department of Applied Chemistry, Cochin University of Science and Technology, Kerala, India, April, 2011.

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

ARAÚJO, L. C. L. F. *Síntese, caracterização e aplicação de LaSBA-15 e como catalisador para obtenção de biodiesel de soja via rota etílica*. Natal, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-graduação em Ciência da Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2011.

BARBOSA, M. N. *Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizada com diisopropilamina no processo de adsorção de dióxido de carbono*. Natal, 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Agosto, 2009.

BASTOS, F. dos S. et al. Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 apresentando diferentes diâmetros de poros. In: *Anais do XII Congresso Brasileiro de Catálise*, 2003.

BECK, J. S.; VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.

HIGGINS, J. B.; SCHENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. American. Chemical. Society*, 1992. 27, 114, 10834-10843.

BEHLING, E. B.; SENDÃO, M. C.; FRANCESCATO, H. D. C.; ANTUNES, L. M. G.; BIANCHI, M. L. P. Flavonoid quercetin: general aspects and biological actions. *Alim. Nutr.*, 2004. 5, 3, 285-292.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, 1998. 40, 329.

BRITO, L. M. Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares. Natal, 2017. Monografia (Bacharel em Química do Petróleo) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2017.

CASTRO, K. K. V. *Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico do petróleo*. Natal, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Fevereiro, 2009.

ČEJKA, J. KREJČÍ, A. ŽILKOVÁ, N. DĚDEČEK, J. HANIKA, J. Alkylation and disproportion of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. 44-45, 499-507.

CHAVAN, B. B.; GADEKAR, A. S.; METHA, P. P. K.; VAUHAL, P. K.; KOLSURE, A. K. CHABUKSWAR A. R. Synthesis and Medical Significance of Chalcone – A Review. *Asian Journal and Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 2016. 6, 56, 01-07.

CHEN, Lang. ZHAO, Jin. YIN, Shuang-Feng Y and AU, Chak-Tong. A mini-review on solid superbase catalyst developed in past two decades, *RSD Advances*, 2013. 3, 3799-3814.

CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S.; KUSTEDJO, A. T.; QIAO, S. Z. Funcionalization of large-pore mesoporous sílicas with organosilanes by direct synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. 72,1-3, 33-42.

CHOUDHARY, A. N.; JUYAL, V. Synthesis of chalcone and their derivates as antimicrobial agents. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science*, 2011. 3, 3,125-128.

CORMA, A.; KAN, Q. 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. 0, 579-580.

CORMA, A.; KAN, Q.; NAVARRO, M. T.; PÉREZ-PARIENTE, J.; REY, F. Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics. *Chem. Mater.*, 1997. 9, 10, 2123-2126.

COSENTINO, I. C. e MATOS, R. J. Síntese e caracterização microestrutural de sílica mesoporosa ordenada incorporada com óxido de magnésio (SBA-15/MgO). *56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1° Congresso Latino-Americano de Cerâmica*, 2012.

COSTA, L. S. *Preparação e caracterização de materiais mesoporosos contendo ferro e/ou gálio*. Salvador, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

CRUZ, F. T. Avaliação do catalisador CTA-MCM-41, modificado por poliácridatos, na transesterificação de monoéster. São Carlos, 2014. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas de Tecnologia, Universidade de São Carlos, São Carlos, SP, 2014.

EVANGELISTA, J. P. C. *Esterificação do ácido oleico utilizando catalisadores ácidos sulfatados e não sulfatados em materiais mesoporosos do tipo SBA-15*. Natal, 2015. Dissertação (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2015.

FASOLO, W. V. *Peneira moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas*. Seropédica, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Fevereiro, 2006.

FERNANDES, F. R. D. SANTOS, A. G. SOUZA, L. D. SANTOS, A. P. B. Síntese e caracterização do material mesoporo SBA-15 obtido com diferentes condições de síntese. *Revista Virtual Química*, 2016. 8, 6, 1855- 1864.

FIROUZI, A.; HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; CHMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D.; Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays. *Chem. Mater.*, 1994. 6, 8, 1176-1191.

FREITAS, F. A.; *Síntese de Nanopartículas Mesoporosas de Sílica Para Uso em Liberação Controlada de Surfactantes obtidos a partir de Matérias-Primas Renováveis: Aplicação em Recuperação Avançada de Petróleo*. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Doutorado em Ciências Químicas) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Dezembro, 2015.

GALVÃO, L. P. F.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S. JUNIOR, V. J. F. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para a síntese do biodiesel. *Química Nova*, 2012. 35, 1, 41-44.

GIANNETO, O. Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. In: *Síntese de Zeólitas. Editorial Innovación Tecnológica*, 1989. Cap 2 e 4.

GRANDO, S. R. *Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas*. Porto Alegre, 2014. Dissertação (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, fevereiro 2014.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. *Química Nova*, 2012. 36, 1, 131-142.

IUPAC. *Pure and Applied Chemistry, manual of symbols and terminology*, 1978.

KIM, Y. S.; GUO, X.F.; KIM, G.J. Assymmetric Ring Opening Reaction of Catalyst Immobilized on Silica Monolith with Bimodal Meso/Macroscopic Pore Structure. *Topics in Catalysis*, 2009. 52, 1, 197-204.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI, J. C.; BECK, J. S.; Ordered mesoporous molecular sieves synthesis by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992. 359, 6397, 710-712.

LI, B.; LI, X.; XU, J.; PANG, X.; GAO, X.; ZHOU, Z.; Synthesis and characterization of composite molecular sieves M₁-MFI/M₂-MCM-41 (M₁, M₂ = Ni, Co) with high heteroatom content and their catalytic properties for hydrocracking of residual oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. 346, 1, 199-207.

LI, B.; XU, Z.; JING, F.; LUO, S.; CHU, W. Facile one-pot synthesized ordered mesoporous Mg-SBA-15 supported PtSn catalysts for propane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 2017. 533, 17-27.

LIMA, J. D. F. *Obtenção de sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com poros largos*. Ceará, 2010. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 09 de dezembro, 2010.

LIN, X. H.; JAENICKE, S.; CHUAH, G.K.; HU, X.C. Organic-inorganic hybrid catalysts for acid- and base-catalyzed reactions. *Microporous and mesoporous materials*, 2000. 35-36, 143-153.

LIU, H. R.; GU, S. S.; LI, X. G.; GAO, G. Z.; *Chem. Reagents*, 2009, 31, 55.

LLEWELLYN, P. L.; GRILLET, Y.; SCHUTH, F.; REICHERT, H.; UNGER, K. K. Effect of pore size on adsorbate condensation and hysteresis within a potential model adsorbent: M41S. *Microporous materials*, 1994. 3, 345-349.

MACQUARRIE, D. J.; JACKSON, D. B. Aminopropylated MCMs as base catalysts: a comparison with aminopropylated silica. *Chem. Commun.*, 1997. 0, 1781-1782.

MAGALHÃES, J. B. T. *Síntese de peneiras moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para a produção de chalconas*. Seropédica, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia-Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Fevereiro, 2006.

MARTINS, L. *Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica*. São Carlos, 2008. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 12 de dezembro, 2008.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, 2006. 29, 2, 358-363.

MASCARENHAS, T. S.; ISOLANI, P. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. *Química Nova na Escola*, Edição Especial, 2001.

MEYNEN, V. COOL, P. VANSANT, E. F. Verified synthesis of mesoporous materials. *Elsevier: Microporous and mesoporous materials*, 2009. 125, 170-223.

MIRANDA, Auristela C. *Síntese e impregnação de peneiras moleculares Fe MCM-41 derivada de sílica de casca de arroz*. Natal, 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2011.

MONTENEGRO, D. L. *Reforma a seco do metano como catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica*. Natal, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, Junho, 2013.

PANCHE, A. N.; DIWAN, A. D.; CHANDRA, S. R. Flavonoids: an overview. *Journal of Nutritional Science*, 2016. 5, e47, 1-15.

PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização da Peneira Molecular SBA-15: Influência da Temperatura. *COBEC: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2014.

PAZ, G. L.; SILVA, F. C. M.; ARAÚJO, M. M.; LIMA, F. C. A. Structure elucidation of alkaline earth impregnated MCM-41 type mesoporous materials obtained by direct synthesis: An experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 2014. 1068, 8-13.

PINES, H.; ESCHINAZI, E. Studies in the Terpene Series. XXIV.¹ Sodium-catalyzed Double Bonds Migration and Dehydrogenation of d-Limonene, 1- α -Phellandrene and of 2,4(8)- and 3,8(9)-p-Menthadiol. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955. 77, 23, 6314-6321.

PIROUZMAND, Mahtab.; NIKZAD-KOJANG, Behnaz, S.; SEYED-RASULZADE, Keyvan. Surfactant containing Ca/MCM-41 as highly active, green and reusable catalyst for the transesterification of canola oil. *Catalysis Communications*, 2015. 69, 196-201.

SALVIA, N. L.; VALENCA, G. P.; ANJOS, W. L. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas. *COBEQ, XX Congresso Brasileiro de Química*, 2014.

SARAVANAMURUGAN, S.; PALANICHAMY, M.; BANUMATHI ARABINDOO; MURUGESAN, V. "Liquid phase of 2'-hydroxyacetophenone and benzaldehyde over ZSM-5 catalysts", *Journal of Molec. Catal. A: Chemical*, 2005. 218, 101-106.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: Uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. *PERSPECTIVA, Erechim*, 2012. 36, 135, 113-125.

SIERRA, 1999

SILVA, A. E., *Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 para a produção de biodiesel*. Maceió, 2015. Dissertação (Doutorado em Materiais) - Programa de

Pós-graduação em Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 31 de julho, Maceió, 2015.

SILVA, J. C. M. *Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo MCM-41*. Brasília, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 09 de fevereiro, 2009.

SILVA, S. J. *Síntese de Análogos de Chalconas Do Tipo Tetinóide Com Potencial Atividade Biológica*. Anápolis, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Programa de Mestrado em Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO, Março, 2008.

SUN, H.; HAN, J.; DING, Y.; LI, W.; DUAN, J.; CHEN, P.; LOU, H.; ZHENG, X. One-pot synthesized mesoporous Ca/SBA-15 solid base for transesterification of sunflower oil with metanol. *Applied Catalysis A: General*, 2010. 309, 1-2, 26-34.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, THOMAS J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 1995. 267, 5199, 865-7.

TANTIRUNGROTECHAI, J.; THANANUPAPPAISAL, P.; YOOSUK, B.; VIRYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Catalysis Communications*, 2011. 16, 25- 29.

TENAB, K.; YOSHIJ, N.; NATTORI, H. Catalytic activity and selectivity of evacuated calcium oxide for isomerization of but-1-ene. *Chem. Soc. D*, 1971. 9, 464.

TICHT, D.; COQ, B. Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. *CATTECH* 7, 2003. 7, 6, 206-217.

UCHÔA, A. F. J. *Síntese de sílica mesoporosa funcionalizada SBA-15 para teste de sorção de metais pesados*. Fortaleza, 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 21 de julho, 2011.

VANDERVOORT, P.; BENJELLOUN, M.; VANSANT, E. F. Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro-and Mesoporosity. *The Journal of the Physical Chemistry*, 2002. 106(35): p. 9027-9032.

- VESGA, P. M. C. *Estudo das reações de etanol catalisadas com MCM-41 impregnada com molibdênio e magnésio*. Campinas, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.
- WANG, J.; GE, H.; BAO, W. Synthesis and characteristics of SBA-15 with thick pore wall and high hydrothermal stability. *Materials Letters*, 2015. 145, 312-315.
- WANG, T.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L. Nitridation of MgO-loaded MCM-41 and its beneficial applications in base-catalyzed reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. 148, 184-190.
- WANG, X., TSENG, Y, CHAN, J. & CHENG, S., “Directed synthesis of highly ordered large pore functionalized mesoporous SBA-15 silica with methylaminopropyl groups and its catalytic reactivity in flavone synthesis”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. 85, 241-251.
- WU, Zheng Y.; JIANG, Qi.; WANG, Yi M.; WANG, Hong J.; SUN, Lin B.; SHI, Li Y.; XU, Jia H.; WANG, Ying.; CHUN, Yuan; ZHU, Jian H. Generating Superbasic Sites on Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater*, 2006. 18, 4600-4608.
- XIE, W.; ZHAO, L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. *Energy Conversion and Management*, 2013. 76, 55–62.
- XU, R.; PANG W., YU J.; HUO Q. *Chem J Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. John Wiley & Sons, 2007. Pte Ltd.
- ZHAO, C.; WEI, Y. D.; ZHANG, S. G.; YIN, S. F.; LUO, S. L.; AU, C. T. Solid superbase derived from lanthanum–magnesium composite oxide and its catalytic performance in the Knoevenagel condensation under solvent-free condition. *Catal. Commun*, 2011. 12, 14, 1333-1338.
- ZHAO, D.; FENG, J; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; GALEN, D. S. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, 1998. 279, 5350, 548-552.
- ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998. 120, 24, 6024-6036.

ZHU, J. H.; SUN, L. B.; KOU, H.; CHUN, Y.; YANG, J. GU, F. N.; WAMG, Y.; ZOU, Z. G. New Attempt at Directly Generating Superbasicity on Mesoporous Silica SBA-15. *Inorg. Chem.*, 2008. 47, 10, 4199-4208.

ZHU, J. H.; WU, Z. Y.; JIANG, Q.; WAMG, Y. M.; WANG, H. J. SUN, L. B.; SHI, Y.; XU, J. H.; WANG, Y.; CHUN, Y. Generating Superbasic Sites on Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Matter.*, 2006. 18, 19, 4600-4608.

CAPÍTULO IV

6. ANEXOS

A – Cromatograma (CG/EM) e Espectro de Massas da Flavonona.

B – Cromatogramas (CG-FID): Mg/MCM-41 e Mg/SBA-15.

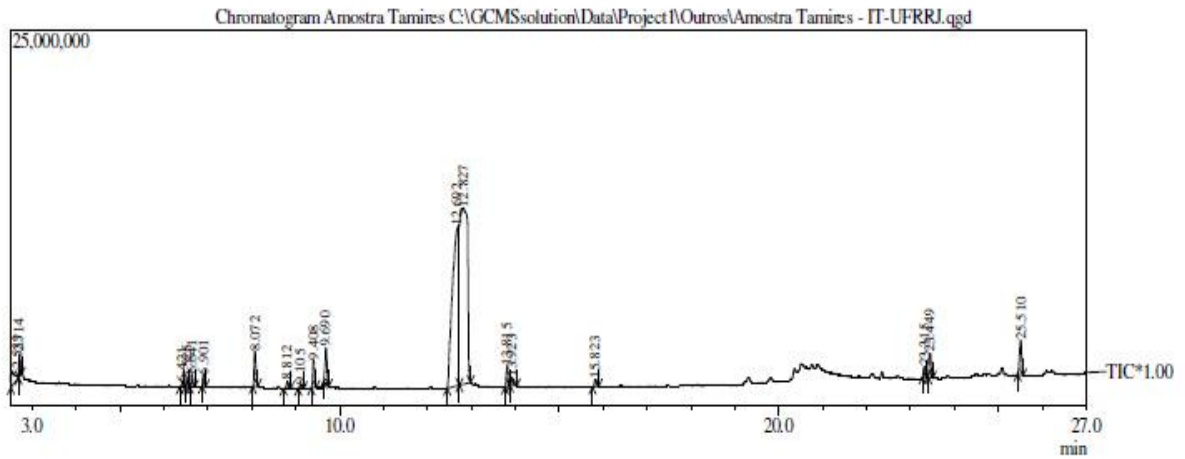
C – Espectrometria na Região do Infravermelho da Flavonona.

A – Cromatograma (CG/EM) e Espectro de Massas da Flavonona

Cromatograma (CG/EM)

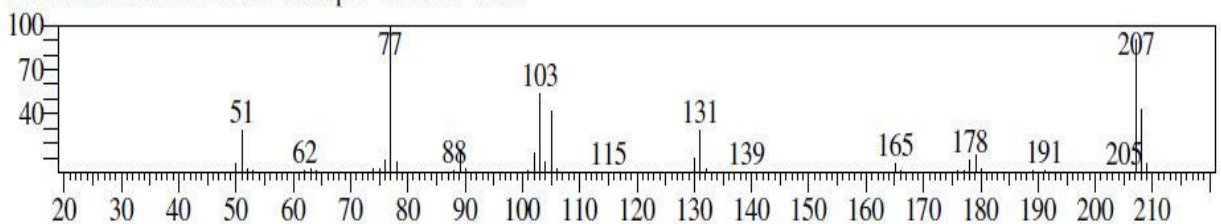
Equipamento: CG-EM - QP2010 Plus (Shimadzu)
Coluna: HP-5 (30X0.25X0.25)

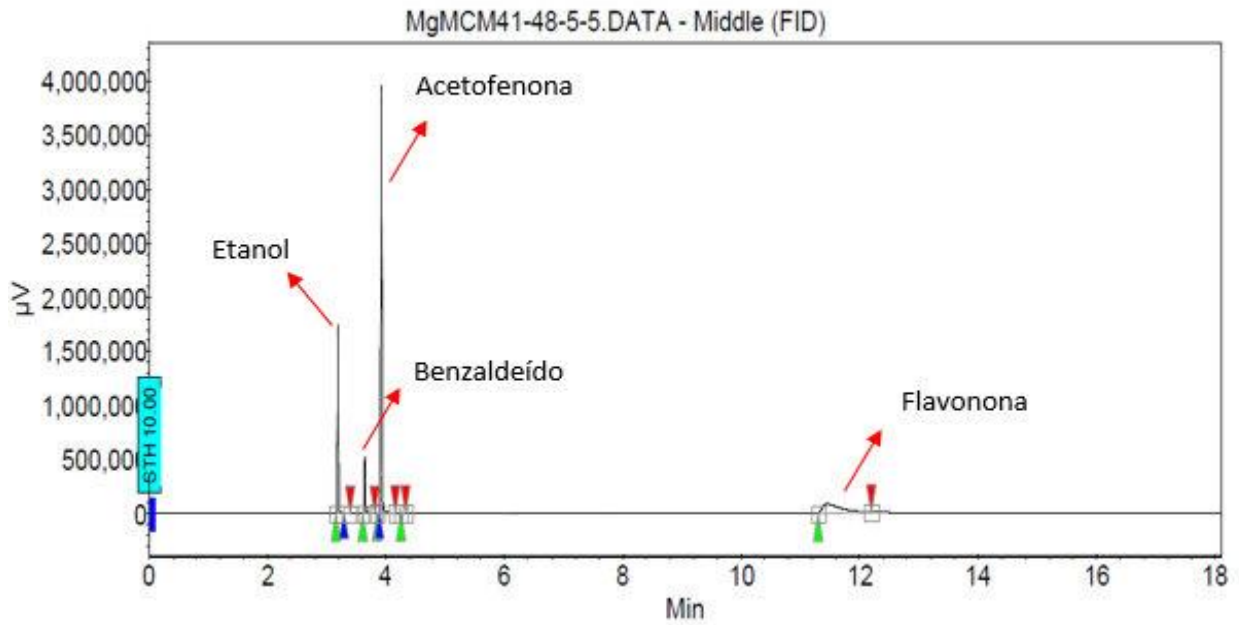
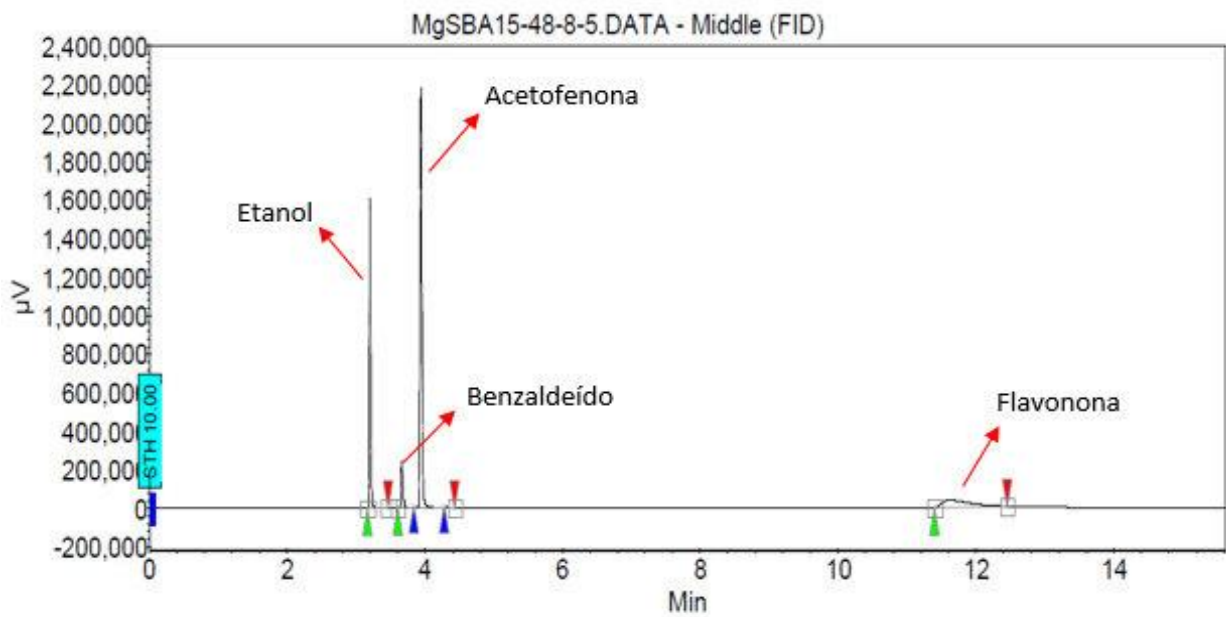
| Method | | | Peak Report TIC | | | |
|-------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|--------|-----------|--------|
| ===== Analytical Line 1 ===== | | | Peak# | R.Time | Area | Area% |
| [GC-2010] | | | 1 | 2.533 | 5692439 | 1.81 |
| Column Oven Temp. : | 150.0 °C | | 2 | 2.714 | 2884576 | 0.92 |
| Injection Temp.: | 270.00 °C | | 3 | 6.421 | 694078 | 0.22 |
| Injection Mode | :Split | | 4 | 6.525 | 975876 | 0.31 |
| Column Flow: | 1.00 mL/min | | 5 | 6.641 | 2013189 | 0.64 |
| Oven Temp. Program | | | 6 | 6.901 | 1793119 | 0.57 |
| Rate | Temperature(°C) | Hold Time(min) | 7 | 8.072 | 6689064 | 2.12 |
| - | 150.0 | 1.00 | 8 | 8.812 | 1321610 | 0.42 |
| 5.00 | 290.0 | 5.00 | 9 | 9.105 | 652619 | 0.21 |
| | | | 10 | 9.408 | 5279840 | 1.68 |
| [GCMS-QP2010 Plus] | | | 11 | 9.690 | 7169017 | 2.28 |
| IonSourceTemp | :250.00 °C | | 12 | 12.692 | 115229914 | 36.60 |
| Interface Temp. | :310.00 °C | | 13 | 12.827 | 142767094 | 45.35 |
| Solvent Cut Time | :2.50 min | | 14 | 13.815 | 3691871 | 1.17 |
| | | | 15 | 13.923 | 1811335 | 0.58 |
| | | | 16 | 15.823 | 1643093 | 0.52 |
| | | | 17 | 23.315 | 1906206 | 0.61 |
| | | | 18 | 23.449 | 4598826 | 1.46 |
| | | | 19 | 25.510 | 8002404 | 2.54 |
| | | | | | 314816170 | 100.00 |



Espectro de Massas da Flavonona

Line#:11 R.Time:9.692(Scan#:864) MassPeaks:59
RawMode:Averaged 9.683-9.700(863-865) BasePeak:77.05(482621)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



B – Cromatogramas (CG/FID): Mg/MCM-41 e Mg/SBA-15**Mg/MCM-41****Mg/SBA-15**

C – Espectrometria na Região do Infravermelho da Flavonona

