

Rebeca Almeida Silva

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS
MOLECULARES DO TIPO MCM-41 MODIFICADAS
COM BORO E GÁLIO E SUA APLICAÇÃO NA
CICLIZAÇÃO DE (+)-CITRONELAL**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sílvia Cláudia Loureiro Dias

BRASÍLIA – DF

2011

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS
MOLECULARES DO TIPO MCM-41 MODIFICADAS
COM BORO E GÁLIO E SUA APLICAÇÃO NA
CICLIZAÇÃO DE (+)-CITRONELAL**

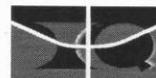
Rebeca Almeida Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília - DF

2011



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **Rebeca Almeida Silva**, intitulada **Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41 Modificadas com Boro e Gálio e sua Aplicação na Ciclização de Citronelal**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 21 de março de 2011.

Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Presidente (IQ - UnB)

Prof. Dr. Júlio Lemos de Macedo
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Membro Titular (IQ – UnB)

Brasília, 21 de março de 2011.

Aos meus pais,
Dário e Vera.

"God's gifts put man's best dreams to shame."

Trecho do poema XXVI

Sonnets from the Portuguese

Elizabeth Barrett Browning, 1850.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, o Autor da vida. “Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas”.

Aos meus pais, Dário e Vera, e irmã, Isabela, por tudo.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram, mesmo de longe.

À minha orientadora, Prof.^a Sílvia Dias pelo carinho e orientação. Ao Prof. José Dias pelos conselhos e sugestões.

A toda a família LabCat. Em especial: Patricia, que me ajudou em tudo desde o começo; Prof. Júlio; Prof.^a Grace; Daniel, Liana, Claudinei, Andréia, Luciana, Fillipe, Júlia, Lucas, Elon, Flávia. Vocês me ajudaram muito, e sua companhia ainda tornou o trabalho mais divertido.

Às minhas amigas Aline e Ligia, sempre presentes.

À Katiúscia, que tanto me ajudou nos últimos meses.

Aos amigos químicos Ana Paula, Karla, Leidy Anne, Leonardo e Roberto.

Aos amigos do Coral Oásis e Núcleo de Vida Cristã da UnB. Aos amigos da Neosociedade, que nunca desistiram de mim, apesar das minhas ausências. Aos amigos da IPIC, que me entenderam e oraram por mim.

E a todos os demais amigos, de perto e de longe, que torceram por mim e me acompanharam até aqui.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química e todos os que contribuíram de alguma forma com esta pesquisa.

Agradeço também ao CNPq, pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Rebeca A.,
Março 2011

Resumo

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 (Mobil Composition of Matter) apresenta arranjo hexagonal de poros com paredes de sílica amorfa, elevada capacidade de adsorção e elevada área superficial. Essas características tornam este material promissor para diversas aplicações em catálise e adsorção. Neste trabalho, as peneiras moleculares B-MCM-41 e Ga-MCM-41 foram sintetizadas na perspectiva de obter materiais com acidez superior à da Si-MCM-41. A caracterização dos sólidos sintetizados foi realizada por DRX, FTIR, adsorção de N₂, análises térmicas, MAS RMN de ²⁹Si, FRX/EDX e adsorção gasosa de piridina. As técnicas utilizadas permitiram inferir que a metodologia empregada para incorporação dos heteroelementos na estrutura não provocou colapso dos mesoporos. Todos os materiais apresentaram elevadas áreas superficiais e diâmetros de poro na faixa de 2 a 2,5 nm. A B-MCM-41 apresentou acidez semelhante à da Si-MCM-41, enquanto na Ga-MCM-41 foi observado o surgimento de sítios ácidos de Brønsted pela incorporação do metal na estrutura. Foram realizados testes catalíticos aplicando os materiais sintetizados à reação de ciclização intramolecular do aldeído (+)-citronelal, para obtenção do (-)-isopulegol. Os catalisadores Ga-MCM-41 proporcionaram resultados de conversão bastante superiores aos obtidos pelos materiais modificados com boro, devido à maior acidez gerada pela incorporação do gálio. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, em condições brandas se comparadas às reportadas na literatura, e os materiais estudados proporcionaram seletividade em torno de 70% para o isômero desejado. O catalisador com razão Si/Ga = 25 apresentou os resultados mais promissores, atingindo 95% de conversão do (+)-citronelal após 2 h de reação. A reutilização desse catalisador causou diminuição da conversão, porém 90% da seletividade inicial para o (-)-isopulegol foi mantida, mesmo após 5 ciclos reacionais.

Abstract

The mesoporous molecular sieve MCM-41 (Mobil Composition of Matter) presents a hexagonal array of pores with amorphous silica walls, high adsorption capacity and high surface area. These properties result in a promising material to several applications in catalysis and adsorption. In the present work, molecular sieves B-MCM-41 and Ga-MCM-41 were synthesized in order to obtain materials with higher acidity than Si-MCM-41. The materials were characterized by XRD, FTIR, N₂ adsorption, thermal analysis, MAS ²⁹Si NMR, XRF/EDX and gas phase pyridine adsorption. The characterization results showed that the methodology employed for incorporation of heteroelements into the framework did not cause collapse of mesopores. All materials presented high surface areas and pore diameters between 2 to 2,5 nm. B-MCM-41 exhibited similar acidity to Si-MCM-41, while Ga-MCM-41 exhibited Brønsted acid sites generated by the incorporation of gallium into the framework. Catalytic tests were performed using the modified materials in the intramolecular cyclization of (+)-citronellal. The results of conversion provided by Ga-MCM-41 catalysts were superior to the one obtained using B-MCM-41, because of the greater acidity achieved with the gallium incorporation. The tests were performed at room temperature, using mild conditions if compared with literature, and the studied materials provided about 70% of stereoselectivity for the desired isomer. The catalyst with Si/Ga molar ratio = 25 provided the best results, achieving 95% of conversion of (+)-citronellal after 2 h of reaction. The reuse of the catalyst caused decreasing on conversion, although 90% of stereoselectivity was preserved after 5 reaction cycles.

Índice

Folha de rosto	i
Folha de aprovação	ii
Dedicatória	iii
Folha de citação	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Índice	viii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Figuras	xiv
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1 Peneiras moleculares mesoporosas.....	18
1.2 Síntese da Si-MCM-41.....	19
1.3 Modificações na Si-MCM-41.....	22
1.3.1 <i>B-MCM-41 e Ga-MCM-41</i>	22
1.4 Reação de ciclização intramolecular do citronelal.....	26
1.5 Objetivos e justificativas.....	30

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
2.1 Materiais.....	32
2.2 Síntese da Si-MCM-41.....	32
2.3 Síntese de MCM-41 modificada com boro e gálio.....	33
2.4 Técnicas de caracterização.....	34
2.4.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	35
2.4.2 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	35
2.4.3 <i>Análise textural (isotermas de adsorção/dessorção de N₂, área superficial BET e volume de poro BJH)</i>	36
2.4.4 <i>Análises térmicas (TG/DTG/DTA)</i>	36
2.4.5 <i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	36
2.4.5.1 <i>RMN de ²⁹Si no estado sólido (MAS RMN)</i>	36
2.4.5.2 <i>RMN de ¹H</i>	37
2.4.6 <i>Espectroscopia de RMN de ¹H</i>	37
2.4.7 <i>Fluorescência de raios X (FRX-EDX)</i>	37
2.4.8 <i>Caracterização de acidez (adsorção gasosa de piridina)</i>	37
2.5 Testes catalíticos.....	38

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1 Caracterização estrutural e textural dos catalisadores.....	40
3.1.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	40

3.1.2	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</i>	44
3.1.3	<i>Análise textural (isotermas de adsorção/dessorção de N₂, área superficial BET e volume de poro BJH).....</i>	46
3.1.4	<i>Análises térmicas (TG/DTG/DTA).....</i>	51
3.1.5	<i>Espectroscopia de MAS RMN de ²⁹Si no estado sólido.....</i>	58
3.2	Caracterização da acidez dos catalisadores.....	62
3.3	Testes catalíticos.....	68
 CAPÍTULO 4		
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....		75
4.1	Conclusões.....	76
4.2	Perspectivas.....	78
 CAPÍTULO 5		
REFERÊNCIAS.....		79
ANEXOS.....		86

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

BET – Brunauer–Emmet–Teller.

BJH – Barrett–Joiner–Halenda.

BPy – interação piridina – sítio de Brønsted.

CTMA – cloreto de cetiltrimetilamônio.

DRX – difração de raios X.

DTA – análise térmica diferencial.

DTG – termogravimetria derivada.

EDX – espectroscopia de energia dispersiva de raios X (energy dispersive X-ray spectroscopy).

FRX – fluorescência de raios X.

FSM – folded sheets mesoporous.

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

HBEA – zeólita beta na forma protônica.

HMS – sílica mesoporosa hexagonal (hexagonal mesoporous silica).

HPW – heteropoliácido, $H_3PW_{12}O_{40}$.

HPy – interação de piridina por ligação de hidrogênio.

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry).

LCT – direcionamento por cristal líquido (liquid crystal templating).

LPy – interação piridina – sítio de Lewis.

MCM – mobil composition of matter.

Al-MCM-41 – MCM-41 modificada pela inserção de alumínio.

B-MCM-41 – MCM-41 modificada pela inserção de boro.

Fe-MCM-41 – MCM-41 modificada pela inserção de ferro.

Ga-MCM-41 – MCM-41 modificada pela inserção de gálio.

MAS RMN – ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico.

MMS – mesoporous molecular sieves.

ppm – parte por milhão.

Py – piridina.

SBA – acrônimo de uma família de silicatos mesoporosos.

TEOS – ortossilicato de etila.

TG – termogravimetria.

TMS – tetrametilsilano.

TPD – dessorção a temperatura programada (temperature programmed desorption).

ZSM – zeolite synthetic mobil.

δ – deslocamento químico.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Materiais mesoporosos modificados com boro e gálio em aplicações descritas na literatura.	25
Tabela 2. Lista dos catalisadores preparados.	34
Tabela 3. Parâmetros estruturais dos materiais sintetizados.	42
Tabela 4. Propriedades texturais dos catalisadores.	50
Tabela 5. Resultados da análise térmica por TG-DTG/DTA da Si-MCM-41 sem calcinar.	52
Tabela 6. Resultados da análise térmica por TG-DTG/DTA das amostras de B-MCM-41.	54
Tabela 7. Resultados da análise térmica por TG-DTG/DTA das amostras de Ga-MCM-41.	56
Tabela 8. Resultados da análise termogravimétrica dos materiais após calcinação.	57
Tabela 9. Proporção relativa de ambientes químicos de Si calculada a partir de dados de MAS RMN de ²⁹ Si.	59
Tabela 10. Resultados de FRX-EDX das amostras de Ga-MCM-41.	63
Tabela 11. Região das bandas de FTIR (1400-1700 cm ⁻¹) de piridina adsorvida em sólidos ácidos [31,67,74].	64
Tabela 12. Quantidade de Py desorvida a partir de 200 °C.	68
Tabela 13. Regiões dos sinais do isopulegol e seus isômeros no espectro de RMN ¹ H.	70
Tabela 14. Estereosseletividade na reação de ciclização de (+)-citronelal.	71
Tabela 15. Resultados dos testes de reciclo do catalisador Ga-MCM-41-25.	73

Lista de Figuras

Figura 1. Membros da família M41S (modificado da ref. [5]).	18
Figura 2. Imagem de microscopia de transmissão eletrônica da MCM-41 e representação esquemática dos poros hexagonais [8].	19
Figura 3. Mecanismo LCT para a formação da MCM-41 [7].	21
Figura 4. Outro mecanismo para formação da MCM-41 [2].	22
Figura 5. Substituição de Si^{4+} por M^{3+} dando origem a uma carga negativa (a) e geração de sítios ácidos de Brønsted (b) [Modificado da Ref. 40].	23
Figura 6. Possíveis isômeros formados na reação de ciclização do citronelal [modificado da ref. 42].	26
Figura 7. Representação do (–)-mentol [44].	27
Figura 8. Mecanismo proposto para a ciclização do citronelal [50].	29
Figura 9. Participação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis na ciclização do citronelal [50].	29
Figura 10. Montagem para síntese da Si-MCM-41[55].	33
Figura 11. Esquema do sistema de adsorção gasosa de piridina [56].	38
Figura 12. Difractogramas de DRX da amostra Si-MCM-41 antes (a) e após calcinação (b).	41
Figura 13. Difractogramas de raios X das amostras calcinadas B-MCM-41-50 (a), B-MCM-41-25 (b), Ga-MCM-41-50 (c) e Ga-MCM-41-25 (d).	42
Figura 14. Espectros de FTIR da amostra Si-MCM-41 antes (a) e após calcinação (b).	45
Figura 15. Espectros de FTIR das amostras calcinadas Si-MCM-41 (a), B-MCM-41-50 (b), B-MCM-41-25 (c), Ga-MCM-41-50 (d), Ga-MCM-41-25 (e).	46
Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da Si-MCM-41 calcinada.	47
Figura 17. Isotermas de adsorção de N_2 das amostras de B-MCM-41 calcinadas.	48
Figura 18. Isotermas de adsorção de N_2 das amostras de Ga-MCM-41 calcinadas.	49
Figura 19. TG/DTG/DTA da Si-MCM-41 sem calcinar.	52
Figura 20. TG/DTG/DTA da B-MCM-41-50 sem calcinar.	53

Figura 21. TG/DTG/DTA da B-MCM-41-25 sem calcinar.	54
Figura 22. TG/DTG/DTA da Ga-MCM-41-50 sem calcinar.....	55
Figura 23. TG/DTG/DTA da Ga-MCM-41-25 sem calcinar.....	55
Figura 24. TG/DTG/DTA da Si-MCM-41 calcinada.	57
Figura 25. MAS RMN de ²⁹ Si da amostra Si-MCM-41 calcinada.....	59
Figura 26. MAS RMN de ²⁹ Si da amostra B-MCM-41-50 calcinada.	60
Figura 27. MAS RMN de ²⁹ Si da amostra B-MCM-41-25 calcinada.	61
Figura 28. MAS RMN de ²⁹ Si da amostra Ga-MCM-41-50 calcinada.....	62
Figura 29. MAS RMN de ²⁹ Si da amostra Ga-MCM-41-25 calcinada.....	62
Figura 30. Espectros de FTIR após adsorção gasosa de piridina das amostras Si-MCM-41 (a), B-MCM-41-50 (b), B-MCM-41-25 (c), Ga-MCM-41-50 (d) e Ga-MCM-41-25 (e).....	65
Figura 31. Espectros de FTIR na região de 1470 a 1435 cm ⁻¹ das amostras Si- MCM-41 (a), B-MCM-41-50 (b), B-MCM-41-25(c), Ga-MCM-41-50 (d), Ga-MCM-41-25 (e) após adsorção de piridina.	66
Figura 32. Conversão do (+)-citronelal nas condições reacionais: 10 mol% de catalisador, solvente CH ₂ Cl ₂ , temperatura ambiente, 60 min.	69
Figura 33. Gráfico da conversão do citronelal em função do tempo utilizando o catalisador Ga-MCM-41-25.	73

Capítulo

1

Introdução

e

Objetivos

*“Do not be in a hurry to succeed.
What would you have to live for afterwards?
Better make the horizon your goal; it will always be ahead of you.”*

William M. Thackeray.

1. Introdução

Os danos ambientais associados ao avanço industrial e tecnológico têm suscitado discussões no âmbito da Química Verde, visando o desenvolvimento e a implementação de processos e produtos químicos que reduzam ou eliminem o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente [1].

A busca por tecnologia limpa é uma tendência que tem sido incorporada ao meio acadêmico, tanto no ensino quanto na pesquisa. Um dos problemas a ser combatido é a utilização de processos não específicos e não seletivos, que levam à geração de grande quantidade de resíduos tóxicos e subprodutos que devem ser descartados [1].

Nesse sentido, a catálise é um dos pilares da Química Verde, pois o uso de catalisadores aumenta a eficiência dos processos, reduzindo a formação de subprodutos indesejáveis. Assim, a busca de novos materiais catalíticos tem se tornado um ponto primordial na pesquisa científica, visando unir a proteção ambiental aos benefícios econômicos.

Diante dessa perspectiva, peneiras moleculares são materiais bastante utilizados e pesquisados, pois apresentam grande utilidade como catalisadores para aplicações industriais [2]. O termo “peneiras moleculares” foi utilizado pela primeira vez por McBain, em 1932, quando verificou que o mineral chabazita tinha a propriedade de adsorver seletivamente moléculas com menos de 5 Å de diâmetro [3].

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as peneiras moleculares de acordo com o diâmetro dos poros, em microporosos (diâmetros menores que 2,0 nm), mesoporosos (diâmetros entre 2,0 e 50 nm) e macroporosos (diâmetros maiores que 50 nm) [4].

A iniciativa de sintetizar materiais com poros na faixa de mesoporos foi impulsionada pela restrição que os sistemas microporosos apresentam, permitindo acesso apenas para pequenas moléculas e limitando suas aplicações. Diante disso, o uso de arranjos supramoleculares (e.g. agregados micelares) em substituição às espécies moleculares como agentes direcionadores foi um avanço do ponto de vista sintético, pois permitiu a

obtenção de novos materiais com estruturas periódicas e dimensões de poros ajustáveis maiores [5].

1.1 Peneiras moleculares mesoporosas

Em 1990 foi reportado por Yanagisawa *et al.* [6] a síntese de um material mesoporoso por intercalação de cátions alquiltrimetilamônio com longas cadeias em silicatos do tipo kanemita. A espécie orgânica foi removida por calcinação e as camadas de sílica se condensaram, resultando em uma estrutura porosa tridimensional. O material foi caracterizado por RMN de ^{29}Si e DRX. Como nenhum outro resultado de caracterização estava disponível, o trabalho não teve grande repercussão na época [3].

Dois anos depois, pesquisadores da Mobil Oil Company [7] reportaram a síntese e caracterização de uma nova família de materiais mesoporosos, denominada M41S. Esses silicatos e aluminossilicatos, sintetizados usando diferentes moléculas de surfactantes como direcionadores orgânicos, chamaram atenção por possuírem sistemas de canais bem definidos e estruturas de poros regulares, com ordenamento de longo alcance e elevados valores de área superficial, acima de $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [2,7].

A Figura 1 representa os integrantes da família M41S, que foram batizados como MCM (Mobil Composition of Matter): a MCM-41 possui estrutura hexagonal, a MCM-48, estrutura cúbica e a MCM-50, estrutura lamelar. Nos anos seguintes, essas peneiras moleculares passaram a atrair considerável interesse em química, engenharia química e ciências de materiais.

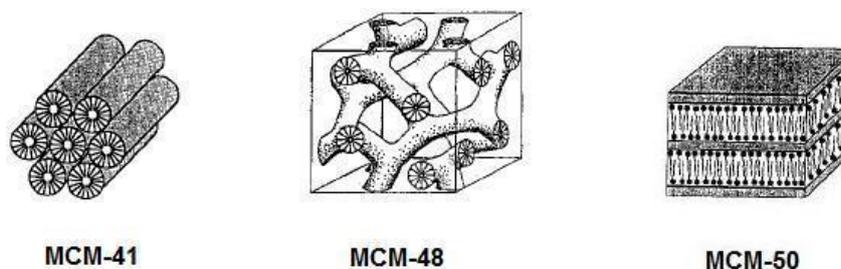


Figura 1. Membros da família M41S (modificado da ref. [5]).

O membro mais estudado da família M41S é a MCM-41, que possui um arranjo hexagonal de mesoporos com paredes de sílica amorfa, inicialmente sintetizada com diâmetros de poro variando entre 16 e 100 Å e apresentando elevada capacidade de adsorção [2]. Os poros da MCM-41 são unidirecionais e arranjados em estrutura semelhante a uma colméia, como mostra a Figura 2. A espessura das paredes dos mesoporos está relacionada à estabilidade química e hidrotérmica do material. Usualmente, a MCM-41 apresenta paredes com espessura entre 1 e 1,5 nm [8].

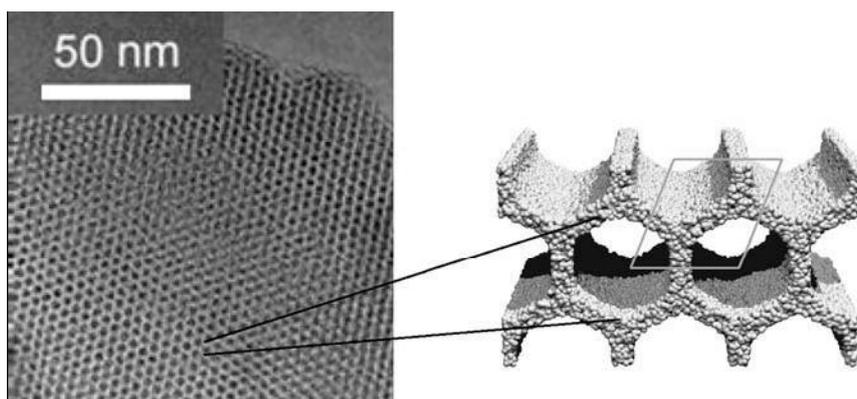


Figura 2. Imagem de microscopia de transmissão eletrônica da MCM-41 e representação esquemática dos poros hexagonais [8].

1.2 Síntese da MCM-41

Diferentes procedimentos experimentais têm sido descritos na literatura para a síntese da MCM-41. Em um procedimento típico, uma solução aquosa contendo uma fonte de sílica é adicionada a uma solução alcalina de um surfactante, sob agitação.

O surfactante tem o papel de direcionador, pois orienta a formação da estrutura do material, além de influenciar no tamanho dos seus poros [9]. A fonte de sílica é hidrolisada formando ânions que se coordenam aos grupos catiônicos do surfactante, formando um gel. O pH é ajustado numa faixa entre 8 e 11.

Após determinado tempo, as espécies de silício começam a se condensar formando uma rede de silicato. O gel pode ser transferido para um autoclave e aquecido sob pressão autógena a 70°C por 1 a 3 dias. Após cristalização, o

produto sólido é filtrado, lavado e seco em ar à temperatura ambiente [5]. Processos de calcinação ou extração com solvente são utilizados para remover o direcionador orgânico do interior do material.

O procedimento reportado por Beck *et al.* [7] utilizava silicato de sódio como fonte de sílica e haletos de alquiltrimetilamônio como agentes direcionadores de estrutura. Os sais quaternários de amônio, como hidróxidos ou haletos de cetiltrimetilamônio, são exemplos de direcionadores comumente utilizados [9].

Uma das possíveis modificações na síntese da MCM-41 é o uso de agentes expansores, como o mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno). Essas moléculas orgânicas volumosas, quando adicionadas ao sistema reacional, aumentam o diâmetro micelar, alojando-se em seu centro hidrofóbico e gerando materiais com diâmetros de poro maiores do que os obtidos apenas com os surfactantes [7,8].

Outros materiais mesoporosos foram sintetizados nos anos posteriores, variando-se a fonte de silício, o direcionador e as condições de síntese. Alguns exemplos de outras terminologias para mesofases encontradas na literatura e suas respectivas fontes de sílica e direcionadores de estrutura, são: FSM-16 (kanemita, cloreto de cetiltrimetilamônio), SBA-3 (tetraalquilortossilicato, brometo de cetiltrimetilamônio e HBr), SBA-15 (tetraalquilortossilicato, copolímero tribloco comercial) e MMS (H_2SiF_6 , brometo de cetiltrimetilamônio) [5]. Outros exemplos de diferentes métodos para síntese de materiais mesoporosos podem ser encontrados no trabalho de Meynen *et al.* [8].

Beck *et al.* [7] propuseram que a estrutura da MCM-41 é definida pela organização das moléculas de surfactantes em cristais líquidos micelares, que servem como direcionadores para a formação da estrutura inorgânica. O primeiro passo da síntese corresponderia à formação de bastões micelares a partir das micelas de surfactante. Em um segundo passo seria produzido um arranjo hexagonal de bastões, seguido da incorporação de um arranjo inorgânico ao redor dessa estrutura. Esse mecanismo é conhecido como liquid crystal templating (LCT).

A Figura 3 mostra um esquema dessa proposta mecanística. O recobrimento dos bastões micelares pela fase inorgânica aconteceria porque as espécies

aniônicas entrariam na região do solvente para balancear a superfície hidrofílica catiônica das micelas.

De acordo com esse mecanismo, a condensação da sílica não é o fator determinante na formação da estrutura do material, porém os autores não descartaram a influência da fase inorgânica sobre as estruturas do cristal líquido. As fases formadas nas soluções de surfactantes são geralmente muito sensíveis às condições da solução, como: força iônica, polarizabilidade e carga do contra-íon, concentração do surfactante, temperatura e adição de co-surfactantes ou aditivos como alcoóis ou hidrocarbonetos [7].

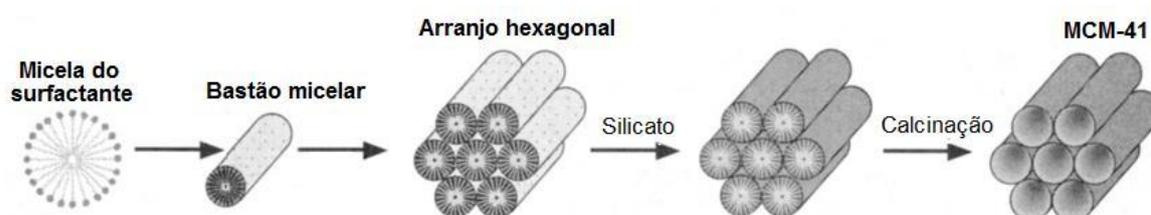


Figura 3. Mecanismo LCT para a formação da MCM-41 [7].

Em outro mecanismo proposto na literatura, o ordenamento das micelas em arranjo hexagonal seria resultado das interações entre as espécies de sílica aniônicas e as espécies catiônicas do surfactante em solução [2], como demonstra a Figura 4. Chen *et al.* [10], analisaram a formação da MCM-41 por meio de estudos de RMN de ^{14}N , os quais mostraram que a fase hexagonal não está presente quando apenas o surfactante está em solução.

Aparentemente, as estruturas micelares em forma de bastões randomicamente ordenadas interagem com as espécies de sílica, que formam duas ou três monocamadas ao redor da superfície externa das micelas. Esses compósitos então formam o arranjo hexagonal, e a condensação do silicato ao redor das micelas dá origem ao ordenamento de longo alcance da MCM-41 [2]. Com aquecimento, as espécies de sílica intersticiais continuam se condensando. A condensação completa não é possível nesse momento, pois espécies SiO^- são necessárias para compensar a carga dos cátions do direcionador [10]. Condensações adicionais ocorrem durante o processo de calcinação, quando as moléculas orgânicas são removidas do interior dos mesoporos.

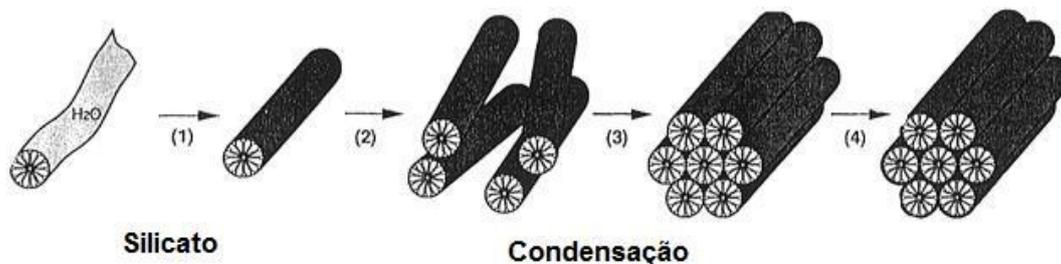


Figura 4. Outro mecanismo para formação da MCM-41 [2].

1.3 Modificações na Si-MCM-41

Observa-se na literatura a tendência de realizar modificações na MCM-41 visando diversas aplicações em catálise e adsorção. Essa peneira molecular tem sido utilizada para heterogenização de catalisadores homogêneos, impregnação de heteropoliácidos ou óxidos metálicos e encapsulamento de nanopartículas de semi-condutores, além de ser modificada por funcionalização com moléculas orgânicas e substituição isomórfica [3, 5, 11].

A incorporação isomórfica, ou seja, substituição de íons de silício da estrutura por íons de metais e semi-metais, visa a obtenção de propriedades ácidas ou redox [5]. Esse tipo de modificação é útil porque a Si-MCM-41 possui apenas grupos hidroxilas terminais na superfície, que apresentam pouca acidez, tornando-a pouco interessante em catálise.

Variadas publicações relatam com sucesso a inserção de titânio [2], vanádio [11], tungstênio [12], cromo [13], zircônio [14] e platina [14], entre outros, gerando propriedades redox, enquanto a inserção de elementos como nióbio [9], alumínio [2,12], índio [15], boro [16-27] e gálio [28-39], gera sítios ácidos na estrutura da MCM-41.

1.3.1 B-MCM-41 e Ga-MCM-41

A literatura mostra que é possível sintetizar materiais do tipo MCM-41 com substituição isomórfica de silício por diferentes elementos sem que haja colapso do arranjo hexagonal de mesoporos e do ordenamento de longo alcance [2].

Sílicas mesoporosas com íons metálicos incorporados são catalisadores

sólidos ácidos considerados candidatos promissores para uso em diversas reações orgânicas.

Quando um cátion trivalente M^{3+} substitui o Si^{4+} na rede, surge uma carga negativa (Figura 5a), que pode ser compensada por um próton formando um sítio ácido de Brønsted (Figura 5b) [31].

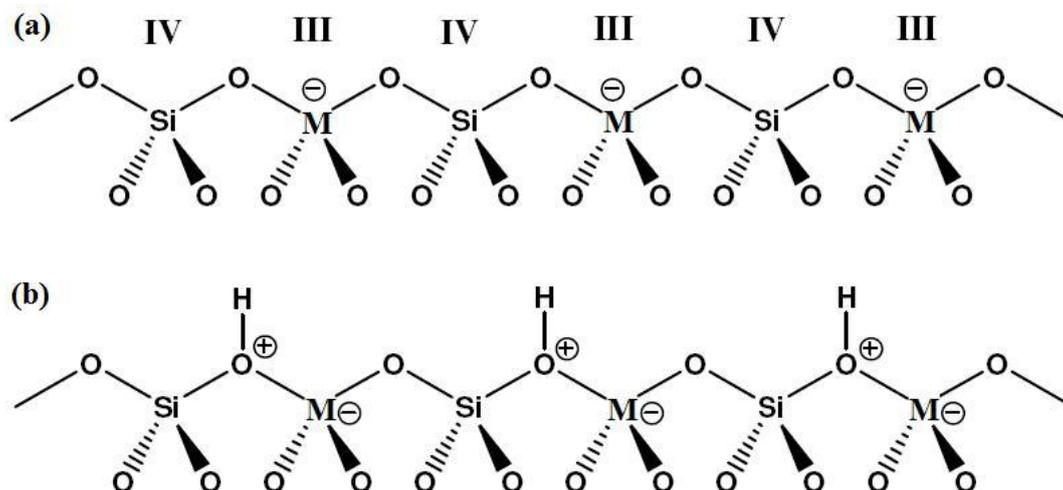


Figura 5. Substituição de Si^{4+} por M^{3+} dando origem a uma carga negativa (a) e geração de sítios ácidos de Brønsted (b) [Modificado da Ref. 40].

Espécies metálicas fora da rede podem ser fontes de acidez de Lewis [41]. A natureza do elemento introduzido, e a razão Si/M determinará a distribuição de sítios ácidos (número e força de sítios ácidos de Brønsted e Lewis) [28]. No caso de zeólitas ZSM-5, foi observada experimentalmente a seguinte ordem de acidez dos grupos $M(OH)Si$: $B(OH)Si < Fe(OH)Si < Ga(OH)Si < Al(OH)Si$ [41].

Oberhagemann *et al.* [16], em 1995, foram os primeiros a reportar a síntese e caracterização da MCM-41 contendo boro (B-MCM-41). Esse material apresentou propriedades bastante semelhantes às da Si-MCM-41, com acidez muito fraca. Estudos de RMN de ^{11}B comprovaram a presença de boro em coordenação tetraédrica na estrutura do material não calcinado. A mesma técnica evidenciou a presença de boro tricoordenado após o processo de calcinação, indicando a presença de espécies fora da rede [16].

Os primeiros a estudarem a influência da incorporação do gálio nas propriedades da MCM-41 foram Cheng *et al.* [38,39], mostrando ser possível a obtenção de materiais com ordenamento de longo alcance dos mesoporos e propriedades texturais semelhantes às da Si-MCM-41. Eles sintetizaram

materiais com razão molar Si/Ga variando de 10 a 120. A amostra com maior conteúdo do metal (razão Si/Ga = 10) apresentou menor ordenamento de longo alcance e menor estabilidade frente à calcinação. Estudos de DRX e adsorção/dessorção de N₂ desse material mostraram que houve colapso parcial da estrutura após a calcinação, com a formação de macroporos em uma ampla faixa de diâmetros de poro [39].

Kosslick *et al.* [36] compararam os materiais Ga-MCM-41, Fe-MCM-41 e Al-MCM-41, confirmando que a inserção dos metais na rede tem influência direta na acidez, que aumentou na sequência Fe-MCM-41 < Ga-MCM-41 < Al-MCM-41. Ao aplicarem esses catalisadores à reação de conversão da acetona, para a qual a Si-MCM-41 é totalmente inativa, foi detectado que a atividade dos catalisadores na reação segue a mesma ordem da acidez total desses materiais. Após as reações os catalisadores foram regenerados pela queima do coque depositado, sem perda substancial da atividade.

A partir daí, diferentes trabalhos têm demonstrado interesse na investigação desses materiais. A B-MCM-41 e a Ga-MCM-41 são usualmente descritas como pouco ácidas ou moderadamente ácidas [21,30]. No entanto, a variação da quantidade e natureza química do metal incorporado permite o controle das propriedades desejadas [36].

A Tabela 1 mostra alguns exemplos de publicações na área de catálise em que as peneiras moleculares mesoporosas modificadas com boro e gálio foram aplicadas em diversas reações. Aparentemente, a aplicabilidade desses materiais fora da escala de laboratório ainda não está bem estabelecida.

Tabela 1. Materiais mesoporosos modificados com boro e gálio em aplicações descritas na literatura.

<i>Material</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Referência</i>
B-SBA-15 razão molar SiO ₂ /B ₂ O ₃ = 50, 27, 20, 10	Isopropilação de naftaleno	Eswaramoorthi, 2006 [25]
B-MCM-41 razão molar Si/B = 10, 20, 30, 40	Síntese da ε-caprolactama	Conesa, 2006 [21]
B-MCM-41 razão molar SiO ₂ /B ₂ O ₃ = 20, 50, 100 e 200	Isomerização de 1-octeno	Sundaramurthy, 2003 [24]
B-MCM-41 B/Si (%) = 2,4	Condensação de formaldeído com isobutileno	Dumitriu, 1997 [26]
Al,B-MCM-41 razão molar Si/(Al + B) = 20 razão Al/B entre 2 e 0,5	Síntese da ε-caprolactama	Conesa, 2007 [27]
Ga-MCM-41 razão Si/Ga = 10, 20, 30, 40	Isomerização do α-pineno	Luque, 2007 [30]
Cp ₂ ZrCl ₂ ¹ suportado em Ga-MCM-41	Polimerização de etileno	Campos, 2009 [29]
Ga-MCM-41 razão Si/Ga = 30, 60, 90	t-butilação de fenol	Sakthivel, 2002 [34]
M-MCM-48, M-MCM-41 (M = Ga, Fe, Al ou B)	t-butilação de fenol	Selvam, 2004 [35]
Ga-SBA-15, Al-SBA-15 razão Si/Ga ou Si/Al = 5, 10, 20, 30, 40	Isomerização do α-pineno	Launay, 2009 [32]
Ga-MCM-41 e Al-MCM-41	Alquilação de Friedel-Crafts	Okumura, 2001 [33]

¹ Cp: ciclopentadienil.

1.4 Reação de ciclização intramolecular do citronelal

A obtenção do mentol é um processo de grande importância industrial, pois este é amplamente utilizado na indústria cosmética e farmacêutica, na fabricação de cremes dentais, chicletes e cigarros [42].

Existem atualmente, três principais rotas de obtenção do mentol: a extração do óleo essencial da *Mentha piperita*; o processo Harrmann & Reimer, em que a hidrogenação do timol gera uma mistura racêmica de mentóis; e o processo Takasago, em que a dietilgeranilamina, produzida a partir do mirceno, passa por isomerização assimétrica produzindo citronelal. O citronelal é ciclizado para obtenção de isopulegol, que passa por hidrogenação produzindo o mentol [42,43].

A ciclização intramolecular do (+)-citronelal pode produzir quatro estereoisômeros, como mostra a Figura 6: (-)-isopulegol, (+)-neoisopulegol, (+)-neoiso-isopulegol e (+)-iso-isopulegol. Além disso, sítios catalíticos ácidos podem catalisar reações adicionais formando compostos diméricos indesejáveis.

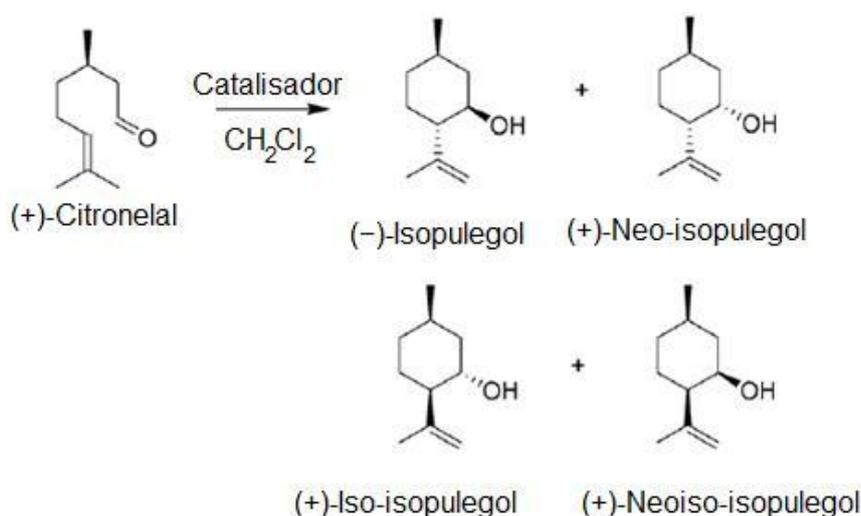


Figura 6. Possíveis isômeros formados na reação de ciclização do citronelal [modificado da ref. 42].

Dos estereoisômeros formados, apenas o (-)-isopulegol permite a síntese do (-)-mentol (Figura 7), que possui o odor característico e provoca a sensação

refrescante desejada pela indústria [43]. Por isso, a isomerização seletiva do (+)-citronelal para o (-)-isopulegol tem sido amplamente estudada.

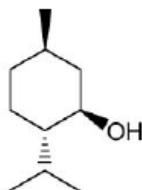


Figura 7. Representação do (-)-mentol [44].

Essa reação de ene-ciclização ocorre termicamente a 180 °C com 60% de estereoseletividade para o (-)-isopulegol. A utilização de catalisadores ácidos de Lewis como $ZnBr_2$, $AlCl_3$, BF_3 e $SbCl_3$ em solventes como CH_2Cl_2 e benzeno gera maior rendimento e seletividade para o produto desejado, cerca de 92 e 94%, respectivamente [45]. O processo Takasago atual utiliza um complexo de alumínio como catalisador (tris(2,6-diarilfenoxi)alumínio), obtendo 95% de rendimento e seletividade próxima a 100% [42].

No entanto, as desvantagens do uso de catálise homogênea, como a dificuldade de separação e reutilização do catalisador, impulsionam as pesquisas para desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos que, através de processos mais limpos, proporcionem elevada conversão e seletividade [42].

Alguns exemplos de catalisadores heterogêneos já aplicados a esta reação são: zeólitas HBEA e ZSM-5, Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$, TiO_2-ZrO_2 , $FeSO_4$, $NiSO_4$, $Ti(SO_4)_2$, $Zr(SO_4)_2$, montmorilonita, MCM-41, MCM-22, SiO_2 ; Pd/HBEA, Ni/HBEA, Ni/ $SiO_2-Al_2O_3$, Ni/Al-MCM-41, HPW/ SiO_2 e catalisadores $ZnBr_2$, $ZnCl_2$ ou $Zn(NO_3)_2$ suportados em HMS, MCM-41 e SiO_2 [45-48].

Outra tendência observada na literatura é a síntese direta do (-)-mentol a partir do (\pm)- ou (+)-citronelal. Esse processo seria vantajoso do ponto de vista econômico e ambiental, eliminando a necessidade de separar e purificar o intermediário (-)-isopulegol [48]. Para isso, é preciso desenvolver catalisadores bifuncionais, que possam promover tanto a isomerização do citronelal quanto a hidrogenação do isopulegol.

Alguns exemplos de sistemas catalíticos propostos para a síntese direta são: Cu suportado em SiO_2 , SiO_2-ZrO_2 e SiO_2-TiO_2 , que apresentaram rendimento

de até 90% e estereosseletividade de até 80% [49], Ru-ZnBr₂/SiO₂ [48], zeólita beta impregnada com irídio [50], zeólita beta modificada com Zr e impregnada com Ni, ou a mistura Zr-beta e Ni/MCM-41, com rendimento de mentóis superior a 90% [52]. Porém, continua sendo um desafio realizar a síntese direta de maneira ambientalmente amigável, em condições brandas e com obtenção de bons rendimentos e elevada seletividade para o (-)-mentol.

Recentemente, Balu *et al.* [44] publicaram o uso de nanopartículas de Pd, Pt e Cu suportadas em materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 modificados com Al e Ga para a síntese direta do (-)-mentol a partir do (+)-citronelal ou da mistura (±)-citronelal assistida por microondas. Os melhores resultados de conversão (>90%) e seletividade (>80%) foram obtidos com o sistema Pt/Ga-MCM-41, apesar dos suportes modificados com gálio apresentarem acidez bastante inferior à dos modificados com alumínio. A platina se mostrou mais eficiente na hidrogenação do isopulegol do que o cobre e o paládio. Esse catalisador bifuncional se mostrou ainda estável e reutilizável por 3 ciclos reacionais mantendo 90% de sua atividade inicial [44].

A ciclização intramolecular do citronelal é catalisada tanto por sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted. Segundo Milone *et al.* [46], os ácidos de Lewis são mais seletivos na obtenção do (-)-isopulegol, porém a presença de sítios de Brønsted aumenta a conversão do citronelal. Já Chuah *et al.* [51] afirmaram que a presença de sítios ácidos fortes de Lewis juntamente com sítios fracos de Brønsted favorece a ciclização, tanto a atividade quanto a seletividade.

O mecanismo da reação ainda não foi plenamente esclarecido. Uma proposta para esse mecanismo, representada na Figura 8, é a protonação do grupo carbonila do citronelal, após a qual um carbocátion mais estável é formado por rearranjo intramolecular. Finalmente, ocorreria a desprotonação para formação do isopulegol [45].

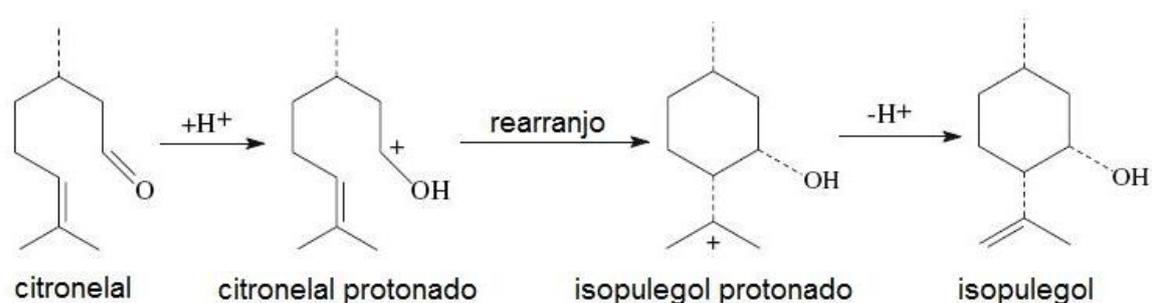


Figura 8. Mecanismo proposto para a ciclização do citronelal [50].

Neatu *et al.* [50] descreveram outro provável mecanismo desta reação em um catalisador de irídio suportado na zeólita beta, com a participação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Como mostra a Figura 9, a molécula do citronelal se coordena aos sítios de Lewis (das partículas de óxido de irídio) através do oxigênio e da dupla ligação, ficando em uma orientação favorável ao fechamento do anel através da reação intramolecular carbonil-ene (C–C). No estado de transição, ocorre a protonação do oxigênio por um sítio ácido de Brønsted na superfície do suporte, a abstração de um hidrogênio do grupo isopropila e o fechamento do anel, formando o isopulegol [50]. Mecanismo semelhante havia sido proposto por Chuah *et al.* [50] utilizando catalisadores de zircônia.

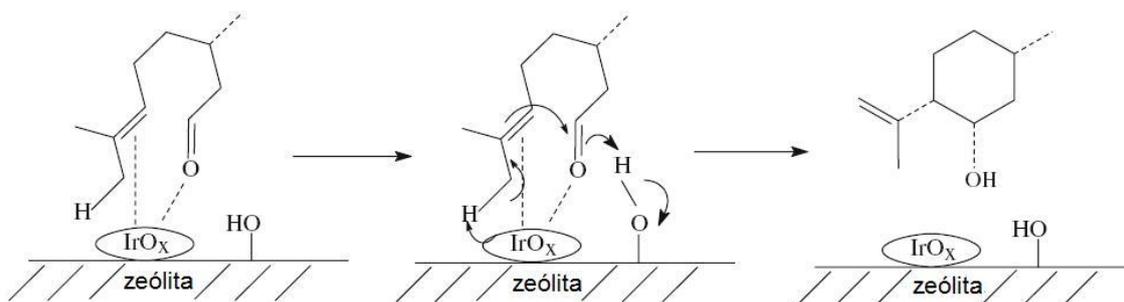


Figura 9. Participação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis na ciclização do citronelal [50].

1.5 Objetivos e Justificativas

Os objetivos gerais do trabalho descrito nesta dissertação consistem em sintetizar e caracterizar materiais mesoporosos do tipo MCM-41 modificados pela incorporação de boro e gálio em sua estrutura, e posteriormente aplicá-los como catalisadores da reação de ciclização do (+)-citronelal.

Serão utilizadas diferentes técnicas de caracterização para obtenção de informações a respeito das propriedades estruturais, texturais e ácidas dos catalisadores sintetizados. Além disso, pretende-se comparar os materiais B-MCM-41 e Ga-MCM-41 à Si-MCM-41, visando verificar se a substituição isomórfica foi efetiva e se a presença dos elementos boro e gálio causou mudanças significativas em relação ao material puramente de silício.

A reação de ciclização intramolecular do (+)-citronelal em fase líquida para obtenção do (–)-isopulegol foi escolhida para a realização dos testes catalíticos por ser uma reação de importância em processos industriais como a síntese do mentol e por ser promovida tanto por sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis. De acordo com a literatura, a substituição isomórfica do silício por cátions trivalentes poderia produzir esses dois tipos de sítios ácidos na MCM-41. Assim, procurou-se analisar a relação entre os parâmetros estruturais e de acidez dos materiais utilizados como catalisadores e os resultados das reações realizadas.

Capítulo

2

Procedimento *Experimental*

*"If I could I would always work in silence and obscurity,
and let my efforts be known by their results."*

Emily Brönte

2.1 Materiais

- α -alumina, α -Al₂O₃, pureza $\geq 99\%$, Aldrich.
- Água purificada por osmose reversa (Q842 - 210, Quimis).
- Ar sintético 5.0, N₂ + O₂ (80 \pm 0,5 % e 20 \pm 0,5 %), White Martins.
- Nitrogênio (N₂) 5.0, pureza $\geq 99,999\%$, White Martins.
- Brometo de potássio, KBr, pureza $\geq 99,5\%$, Merck.
- (+)-Citronelal, pureza 98%, Sigma-Aldrich.
- Cloreto de cetiltrimetilamônio (CTMA), CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Cl, solução 25%, Aldrich.
- Diclorometano, CH₂Cl₂, pureza $\geq 99,5\%$, Impex.
- Hidreto de cálcio, CaH₂, pureza $\geq 98\%$, Merck.
- Hidróxido de amônio, NH₄OH (aq), solução 30%, Vetec.
- Nitrato de gálio, Ga(NO₃)₃·xH₂O, pureza $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich.
- Nitrato de prata, AgNO₃, pureza $\geq 99,5\%$, Fluka.
- Ortossilicato de etila (TEOS), Si(OC₂H₅)₄, pureza $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich.
- Piridina, C₅H₅N, pureza $\geq 99,5\%$, Vetec.
- Tetraborato de sódio, Na₂B₄O₇·10H₂O, P.A., Vetec.
- Tetrametilsilano (TMS), (CH₃)₄Si, pureza $\geq 99,999\%$, Aldrich.

2.2 Síntese da Si-MCM-41

O material Si-MCM-41 foi sintetizado por meio de um método de precipitação a temperatura ambiente desenvolvido em nosso laboratório [9], baseado no trabalho de Cai *et al.* [53]: adicionou-se a um balão de 3 L, 510 mL de hidróxido de amônio concentrado, 675 mL de água tratada por osmose reversa e 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio (CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Cl).

O sistema foi mantido sob agitação magnética e a temperatura foi equilibrada entre 30 e 35 °C e, então, foram adicionados gota a gota 25 mL de ortossilicato de etila. A montagem do sistema reacional está representada pela Figura 10.

O sólido branco formado foi filtrado após 5 h de reação e lavado com água purificada por osmose reversa para remoção de íons cloreto. Foi realizado o

teste de cloreto na água de lavagem, usando uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata (AgNO_3). Dessa forma, verificou-se a ausência de íons cloreto na água de lavagem.

O produto foi seco à temperatura ambiente por 24 h, e calcinado em etapas utilizando um forno mufla (EDG, modelo 3P-S) em atmosfera estática de ar. As etapas de calcinação consistiram em uma rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até um platô em $300 \text{ }^\circ\text{C}$, que foi mantido por 3 h, e outra rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até um segundo platô em $550 \text{ }^\circ\text{C}$, mantido também por 3 h. Este método de calcinação foi baseado no trabalho de Garcia *et al.* [54], que demonstrou que com o processo em etapas é possível obter materiais com melhores características morfológicas, como: área superficial elevada, maior ordenamento de longo alcance e maior número de grupos silanóis terminais [54].

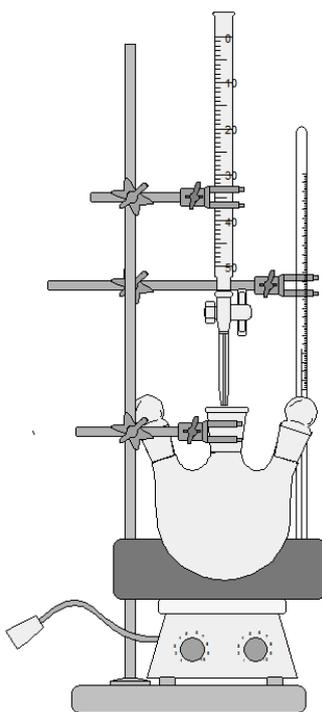


Figura 10. Montagem para síntese da Si-MCM-41[55].

2.3 Síntese de MCM-41 modificada com boro e gálio

Os catalisadores modificados pela substituição isomórfica de silício por boro e gálio, B-MCM-41 e Ga-MCM-41, respectivamente, foram sintetizados pelo mesmo método descrito para a Si-MCM-41. Para isso, soluções dos

precursores de boro ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e gálio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) foram adicionadas simultaneamente à adição do precursor de silício, utilizando-se uma segunda bureta. Estes materiais foram calcinados em duas etapas, da mesma forma que a Si-MCM-41.

A escolha dos precursores de boro e gálio foi realizada de acordo com a literatura. O trabalho de Trong On *et al.* [19] comparou os precursores tetraborato de sódio e ácido bórico para obtenção da B-MCM-41. Pelos padrões de DRX dos materiais obtidos, concluíram que o primeiro apresentava maior ordenamento de longo alcance, com picos mais definidos, sendo um material mais uniforme do que o segundo [19]. O nitrato de gálio é o precursor mais utilizado na literatura para obtenção da Ga-MCM-41 [29-31,33-35].

Foram sintetizados os materiais B-MCM-41 e Ga-MCM-41 com valores de razão molar Si/T = 50 e 25, sendo T = B, Ga. A Tabela 2 apresenta a lista dos materiais sintetizados neste trabalho.

Tabela 2. Lista dos catalisadores preparados.

<i>Notação da Amostra</i>	<i>Razão Molar Si/T^a</i>
Si-MCM-41	∞
B-MCM-41-50	50
B-MCM-41-25	25
Ga-MCM-41-50	50
Ga-MCM-41-25	25

^aT = B ou Ga.

2.4 Técnicas de caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados antes e após o processo de calcinação utilizando difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para verificar se houve formação da estrutura característica da MCM-41, e se a mesma foi mantida após o tratamento térmico.

Dados adicionais de caracterização foram obtidos por ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS RMN)

de ^{29}Si , análises térmicas (TG/DTG/DTA), adsorção de nitrogênio (área superficial específica BET e volume de poro), fluorescência de raios X (FRX-EDX) e adsorção gasosa de piridina.

2.4.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Bruker modelo D8 Focus, com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$. A faixa de varredura do ângulo de Bragg (2θ) foi de 1 a 10° e velocidade angular de 1° min^{-1} .

A distância interplanar (d_{100}) foi calculada a partir da expressão da Lei de Bragg, conforme a Equação 2, e o parâmetro de cela unitária (a_0) foi calculado por meio da Equação 3:

$$d_{hkl} = (\lambda / 2 \sin \theta) \text{ em \AA} \quad (\text{Equação 1})$$

$$a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3} \quad (\text{Equação 2})$$

2.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Nicolet 6700, usando acessório de reflectância difusa da Thermo Scientific. Para a caracterização estrutural dos catalisadores, foi utilizada uma mistura macerada contendo 1% de amostra em KBr seco. Foram realizadas 128 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para análise após adsorção gasosa de piridina foram feitas pastilhas com KBr seco contendo 10%, em massa, de amostra. Os espectros das amostras após a adsorção de piridina foram obtidos nas mesmas condições espectrais.

2.4.3 Análise textural (Isotermas de adsorção/dessorção de N₂, área superficial BET e volume de poro BJH)

Para obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, foi utilizado o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. As amostras foram tratadas previamente a 200 °C por 4 h, sendo a temperatura reduzida a 100 °C sob vácuo de 10⁻⁵ Torr, e as análises foram realizadas a 77 K (-196 °C).

As áreas superficiais específicas foram calculadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir da isoterma de adsorção de N₂ na faixa de pressão relativa 0,01 a 0,20. Os volumes de poro e diâmetros de poro foram obtidos através do modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), usando a isoterma de adsorção de N₂.

2.4.4 Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de TG/DTG/DTA foram obtidas em um analisador térmico simultâneo modelo SDT 2960 da TA instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente (\cong 25 °C) até 1000 °C em fluxo de 100 mL por minuto de ar sintético analítico (5.0). Panelinhas de platina com cerca de 10 mg de amostra foram utilizadas em todos os experimentos e α -Al₂O₃ como referência.

2.4.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram realizados em um espectrômetro Varian Mercury Plus com campo de 7,05 T equipado com uma sonda Varian de 7 mm.

2.4.5.1 RMN de ²⁹Si no estado sólido (MAS RMN)

Os sólidos foram empacotados em rotores de zirconia com tampas de torlon. As condições usadas na aquisição dos sinais de ²⁹Si (59,609 MHz) foram: rotação do ângulo mágico a uma velocidade de 3 kHz, duração de pulso de 5,5 μ s ($\pi/2$), intervalo entre pulsos de 20 s e 500 varreduras. Os espectros foram referenciados ao padrão externo tetrametilsilano (TMS, δ = 0 ppm). Os dados

de MAS RMN foram deconvoluídos utilizando o programa OMNIC da Thermo por meio de funções Gaussianas para fazer o ajuste das curvas.

2.4.5.2 RMN de ^1H

Os produtos da reação de ciclização foram analisados por RMN de ^1H no estado líquido, utilizando como solvente o clorofórmio deuterado (CDCl_3). As condições de aquisição foram: pulso de 4,9 μs ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 5 s e 16 varreduras. Os espectros foram referenciados ao TMS ($\delta = 0,0$ ppm). Os sinais relativos aos isômeros do isopulegol foram integrados e calculou-se a porcentagem de cada produto formado.

2.4.7 Fluorescência de raios X (FRX-EDX)

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos em equipamento Shimadzu EDX 700, com fonte de raios X de ródio (40 kV). Os espectros foram coletados sob vácuo e a quantificação dos elementos silício e gálio foi realizada pela comparação com padrões fundamentais (método quali-quantitativo).

2.4.8 Caracterização de acidez (adsorção gasosa de piridina)

Para realização do experimento de adsorção gasosa de piridina, um sistema foi montado em nosso laboratório [56], permitindo a caracterização de vários materiais simultaneamente. O sistema consiste em um tubo de vidro (D) adaptado a um forno tubular (C), em que se permite passar N_2 e piridina, conforme a Figura 11. O sistema de conexões permite escolher se o N_2 entra diretamente no tubo onde estão as amostras, ou se passa no recipiente contendo piridina destilada (A), carreando-a para o tubo.

As amostras foram colocadas em painelinhas de alumínio (ca. 20 mg), que por sua vez foram enfileiradas em uma cápsula rasa de porcelana e então inseridos no tubo de vidro. Foi utilizado fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}) a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para secagem dos materiais por 1 h. Então, a temperatura foi reduzida até $100 \text{ }^\circ\text{C}$, e as conexões B foram acionadas, permitindo a passagem de piridina para o reator por 1 h. Após a adsorção, a temperatura foi aumentada para $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por mais 2 h para remover a piridina adsorvida fisicamente. Após esse

processo, foram obtidos espectros de FTIR dos catalisadores com piridina adsorvida.

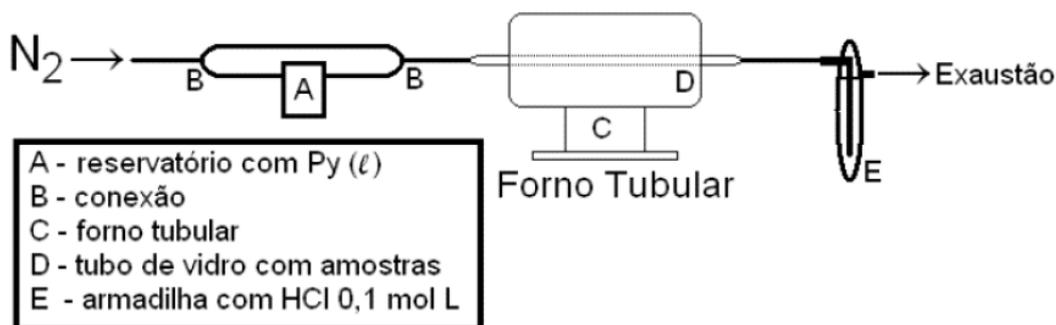


Figura 11. Esquema do sistema de adsorção gasosa de piridina [56].

2.5 Testes catalíticos

As atividades catalíticas dos materiais modificados foram avaliadas na reação de ciclização intramolecular de citronelal. A ativação dos catalisadores foi realizada em mufla, a 300 °C por 4 h. Após esse tempo, os materiais foram resfriados sob atmosfera de N₂.

Em seguida, cada catalisador foi adicionado a um balão contendo 5 mL de diclorometano previamente destilado, ao qual adicionou-se 1 mmol de (+)-citronelal também previamente destilado. A quantidade de catalisador utilizada foi de 10 mmol% em relação ao (+)-citronelal.

A sistema foi mantido sob agitação magnética (320 rpm), à temperatura ambiente, por 1 h. Após esse tempo, a mistura reacional foi centrifugada e o catalisador separado foi lavado três vezes com alíquotas de 3 mL de CH₂Cl₂ destilado. Após evaporação do solvente, a mistura de produtos obtida foi analisada por RMN de ¹H.

Na realização dos testes de reciclo, o mesmo procedimento foi utilizado, sendo que após cada ciclo reacional, o catalisador foi separado e seco à temperatura ambiente até o dia seguinte, quando passou pela ativação em mufla a 300 °C por 4 h. Após a ativação, o catalisador foi reutilizado.

Capítulo

3

Resultados

e

Discussão

“What saves a man is to take a step. Then another step.”

C.S. Lewis

Capítulo

4

Conclusões

e

Perspectivas

*“O fim das coisas é melhor que o seu início,
e o paciente é melhor que o orgulhoso.”*

Eclesiastes 7:8

4.1 Conclusões

A Si-MCM-41 foi preparada pelo método de precipitação à temperatura ambiente utilizando tetraortossilicato de etila como fonte de silício, cloreto de cetiltrimetilamônio como direcionador de estrutura, hidróxido de amônio como agente mineralizante e água como solvente. Os materiais análogos B-MCM-41 e Ga-MCM-41, obtidos a partir da substituição isomórfica de silício por boro e gálio, foram preparados pelo mesmo método, utilizando como precursores o tetraborato de sódio e o nitrato de gálio, respectivamente.

Os resultados de DRX e FTIR evidenciaram a obtenção da estrutura mesoporosa com arranjo hexagonal de poros característica da MCM-41 em todos os materiais sintetizados. Em adição, foi possível confirmar que houve remoção do agente direcionador de estrutura do interior dos poros dos materiais por meio do processo de calcinação, sem perda do ordenamento de longo alcance dos materiais.

O aumento da cela unitária, verificado por DRX, e o deslocamento da banda de vibração em 460 cm^{-1} para menores números de onda, verificado por FTIR, ambos observados na Ga-MCM-41 em relação à Si-MCM-41, também forneceram evidências da incorporação de gálio na rede.

De acordo com os estudos de adsorção e dessorção de N_2 , todos os materiais apresentaram distribuição uniforme de mesoporos, e não foi verificada a presença de microporos. Os catalisadores apresentaram elevados valores de área superficial e isotermas de adsorção do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

Os resultados obtidos por MAS RMN de ^{29}Si proporcionaram evidências da incorporação dos heteroelementos boro e gálio na MCM-41. As amostras contendo boro apresentaram aumento do grau de condensação à medida que aumentou-se o conteúdo de boro no material. As amostras contendo gálio apresentaram sinal em torno de -105 ppm , atribuído na literatura à presença do sítio $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OGa})$.

Os resultados de análise elementar obtidos pela técnica de FRX-EDX permitiram o cálculo da razão Si/Ga efetiva, mostrando que o método de

síntese foi adequado para a incorporação do metal na estrutura da peneira molecular.

O experimento de adsorção gasosa de piridina seguido das análises por FTIR e termogravimetria permitiu a caracterização da natureza e quantidade de sítios ácidos presentes nos materiais.

As amostras de Si-MCM-41 e B-MCM-41 apresentaram bandas de baixa intensidade nos espectros de FTIR em 1490 e 1450 cm^{-1} , que foram atribuídas à piridina interagindo por ligação de hidrogênio com os catalisadores. Não foi possível identificar bandas relativas à piridina interagindo por ligação coordenada nas amostras de B-MCM-41. Os experimentos de termogravimetria evidenciaram que a quantidade de piridina adsorvida por esses materiais foi extremamente semelhante.

A acidez observada nos materiais contendo gálio foi bastante superior à dos demais. Os espectros de FTIR confirmaram que a presença do metal gerou sítios ácidos de Brønsted, caracterizados pela banda em 1543 cm^{-1} . Além disso, uma banda fraca em 1458 cm^{-1} pode ser relacionada à presença de sítios de Lewis. Espécies metálicas fora da rede poderiam ser responsáveis pela existência desses sítios, o que também é corroborado pela diminuição de área superficial dos materiais observada pelas análises de adsorção de N_2 à medida que aumenta o conteúdo de gálio nas amostras. A quantidade de piridina adsorvida na Ga-MCM-41, calculada a partir dos dados de TG/DTG, mostrou-se bastante superior à observada para os materiais Si-MCM-41 e B-MCM-41.

Os testes catalíticos realizados aplicando os materiais sintetizados na reação de ciclização do (+)-citronelal para obtenção do (-)-isopulegol demonstraram relação direta entre a conversão do (+)-citronelal e a quantidade de sítios ácidos dos catalisadores. Os catalisadores do tipo Ga-MCM-41 apresentaram os valores mais elevados de estereosseletividade para o (-)-isopulegol, superiores a 70%, indicando uma possível relação entre acidez de Lewis e seletividade.

Foram realizados testes de reciclo com a Ga-MCM-41-25, material que apresentou os melhores resultados iniciais de conversão, nos quais verificou-se

a diminuição da conversão do citronelal ao longo da sequência de reações. No entanto, após 5 ciclos o catalisador manteve mais de 90% da seletividade inicial. Nossos resultados utilizando as amostras modificadas com gálio foram promissores em relação ao que foi observado na literatura, já que foram empregadas condições normais de temperatura e pressão e foi possível obter até 95% de conversão do (+)-citronelal e 74% de seletividade para o (-)-isopulegol.

4.2 Perspectivas

Visando a complementação da caracterização dos materiais sintetizados, sugere-se realizar análises de RMN no estado sólido dos núcleos ^{11}B e ^{71}Ga , buscando caracterizar as espécies de boro e gálio presentes nos materiais sintetizados. Assim, seria possível identificar os ambientes químicos em que os heteroelementos estão incorporados na estrutura e verificar a presença de espécies fora da rede. Além disso, a realização de estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) seria útil para caracterização da morfologia das partículas.

Sugere-se ainda realizar experimentos de adsorção de piridina em fase líquida em conjunto com calorimetria, obtendo assim parâmetros quantitativos acerca da acidez dos materiais, principalmente a relação número, tipo e força de sítios ácidos em cada catalisador.

Finalmente, com a perspectiva de obter materiais do tipo B-MCM-41 com maior acidez, sugere-se o estudo de procedimentos de troca iônica para substituição dos íons Na^+ provenientes do precursor de boro.

Capítulo

5

Referências

"We read to know that we are not alone."

C. S. Lewis

5. Referências

1. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Quim. Nova*, Vol. **2003**, 26, 123.
2. Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
3. Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Millar, G. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
4. Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
5. Selvam, P.; Bathia, S.; Sonwane, C. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3237.
6. Yanagisawa, T.; Schimizu, T.; Kiroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
7. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresoge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olsen, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. C.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
8. Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Micro. Meso. Mater.* **2009**, 125, 170.
9. Souza, M. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2005**.
10. Chen, C.; Burkett, S.; Li, H.; Davis, M. E. *Microporous Materials* **1993**, 2, 21.
11. Sayari, A. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1840.
12. Dai, W.; Chen, H.; Cao, Y.; Li, H.; Xie, S.; Fan, K. *Chem. Commun.* **2003**, 892.
13. Oliveira, A. C.; Rangel M. C.; Fierro J. L. G.; Oportus, P. R. M.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 1, 37.

14. Wang, J. A.; Chen, L. F.; Noreña, L. E.; Navarrete, J.; Llanos, M. E.; Contreras, J. L.; Novaro, O. *Micro. Meso. Mat.* **2008**, 112, 61.
15. Böhlmann, W.; Klepel, O.; Michel, D.; Papp, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, 142, 1355.
16. Oberhagemann, U.; Topalovic, I.; Marler, B.; Gies, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 98, 17.
17. Adjdir, M.; Ali-Dahmane, T.; Weidler, P.G. *C. R. Chim.* **2009**, 12, 793.
18. Sayari, A.; Moudrakovski, I.; Danumah, C.; Ratcliffe, C.I.; Ripmeester, J.A.; Preston, K.F. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16373.
19. Trong On, D.; Joshi, P. N.; Kaliaguine, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6743.
20. Sayari, A.; Danumah, C.; Moudrakovski, I.L. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 813.
21. Conesa, T.D.; Hidalgo, J.M.; Luque, R.; Campelo, J.M.; Romero, A.A. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 299, 224.
22. Oberhagemann, U.; Kinski, I.; Dierdorf, I.; Marler, B.; Gies, H. *J Non-Cryst. Solids* **1996**, 197, 145.
23. Oberhagemann, U.; Jeschke, M.; Papp, H. *Micro. Meso. Mater.* **1999**, 33, 165.
24. Sundaramurthy, V.; Lingappan, N. *Micro. Meso. Mater.* **2003**, 65, 243.
25. Eswaramoorthi, I. Dalai, A. K. *Micro. Meso. Mater.* **2006**, 93, 1.
26. Dumitriu, E.; Trong On, D.; Kaliaguine, S. *J. Catal.* **1997**, 170, 150.
27. Conesa, T. D.; Campelo, J. M.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 70, 567.
28. Campos, J.M.; Lourenço, J.P.; Fernandes, A.; Ribeiro, M.R. *Catal. Commun.* **2008**, 10, 71.

29. Campos, J. M.; Lourenço, J. P.; Fernandes, A.; Rego, A. M.; Ribeiro, M. R. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *310*, 1
30. Luque, R.; Campelo, J.M.; Conesa, T.D.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 333.
31. Palomino, G.T.; Pascual, J.J.C.; Delgado, M.R.; Parra, J.B.; Areán, C.O. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 145.
32. Launay, F.; Jarry, B.; Bonardet, J. L. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *368*, 132.
33. Okumura, K.; Nishigaki, K.; Niwa, M. *Micro. Meso. Mat.* **2001**, *44*, 509.
34. Sakthivel, A.; Selvam, P. *Catalysis Letters*, **2002**, *84*, 37.
35. Selvam, P.; Dapurkar, S. E. *Catalysis Today* **2004**, *96*, 135.
36. Kosslick, H.; Lischke, G.; Walther, G.; Storek, W.; Martin, A.; Fricke, R. *Microporous Materials*, **1997**, *9*, 13.
37. Chatterjee, M.; Iwasaki, T.; Onodera, Y.; Nagase, T.; Hayashi, H.; Ebina, T. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1654.
38. Cheng, C. F.; Alba, M. D.; Klinowski, J. *Chem. Phys. Letters* **1996**, *250*, 328.
39. Cheng, C. F.; He, H.; Zhou, W.; Klinowski, J.; Gonçalves, J. A. S.; Gladden, L. F. *J. Phys.Chem.* **1996**, *100*, 390.
40. Gonçalves, V. L. C. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, **2006**.
41. Fricke, R.; Kosslick, H.; Lischke, G.; Richter, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2303.
42. Imachi, S.; Owada, K.; Onaka, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 174.

43. Trasarti, A.F.; Marchi, A.J.; Apestegufa, C.R. *J. Catal.* **2007**, *247*, 155.
44. Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Luque, R.; Romero, A. A. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2845.
45. Arvela, P.M.; Kumar, N.; Nieminen, V.; Sjöholm, R.; Salmi, T.; Murzin, D.Y. *J. Catal.* **2004**, *225*, 155.
46. Milone, C.; Gangemi, C.; Neri, G.; Pistone, A.; Galvagno, S. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *199*, 239.
47. Silva, K. A.; Robles-Dutenhefner, P. A.; Sousa, E. M. B.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. V. *Catalysis Communications* **2004**, *5*, 425.
48. Lenardão, E. J.; Botteselle, G. V.; Azambuja, F.; Perin, G.; Jacob, R. G. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6671.
49. Ravasio, N.; Poli, N.; Psaro, R.; Saba, M.; Zaccheria, F. *Topics in Catalysis* **2000**, *13*, 195.
50. Neatu, F.; Coman, S.; Pârvulescu, V.I.; Poncelet, G.; De Vos, D.; Jacobs, P. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1292.
51. Chuah, G. K.; Liu, S. H.; Jaenicke, S.; Harrison, L. J. *J. Catal.* **2001**, *200*, 352.
52. Nie, Y.; Niah, W.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K. *J. Catal.* **2007**, *248*, 1.
53. Cai, Q.; Lin, W.; Xiao, F.; Chen, X.; Zou, B.; *Micro. Meso. Mater.*, **1999**, *32*, 1.
54. Garcia F.A.C., Silva J.C.M., Macedo J.L., Dias S.C.L., Dias J.A., Filho G.N.R., *Micro. Meso. Mater.*, **2008**, *113*, 562.
55. Garcia, F. A. C. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2009**.

56. Macedo J.L., Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, **2007**.
57. Braga, P. R. S.; Costa, A. A.; Macedo, J. L.; Ghesti, G. F.; Souza, M. P.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Micro. Meso. Mater.* **2011**, 139, 74.
58. Chen, C. Y.; Li, H. X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
59. Lide, D. R. (ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, New York, **1997**, p. 12-14.
60. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M. T.; Perez-Pariente, J. *J. Catal.* **1994**, 148, 569.
61. Calabro, D. C.; Valyocsik, E. W.; Ryan, F. X. *Micro. Mater.* **1996**, 7, 243.
62. M. Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Belver, C.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M. A. *Catalysis Communications*, **2007**, 8, 49.
63. Nassar, J. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. *Quim. Nova* **2002**, 25, 27.
64. Schmidt, R.; Stöcker, M.; Hansen, E.; Akporiaye, D.; Ellestad, O. H. *Micro. Mater.* **1995**, 3, 443.
65. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. *Langmuir*. **1997**, 13, 6267.
66. Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F. *Micro. Meso. Mater.* **2001**, 44, 95.
67. Corma, A. *Chem.Rev.* **1995**, 95, 559.
68. Engelhardt, G.; Michel, D. *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, John Wiley & Sons, New York, **1987**, p. 1, 147, 254.
69. Liu, S.; He, H.; Luan, Z.; Klinowski, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2011.
70. Lin, W.; Cai, Q.; Pang, W.; Yue, Y.; Zou, B. *Micro. Meso. Mater.* **1999**, 33, 187.

71. Garcia, F. A. C.; Braga, V. S.; Silva, J. C. M.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Davo, J. L. B. *Catal. Letters*, **2007**, *119*, 101.
72. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1989**, p. 119.
73. Morterra, C.; Magnacca, *Catal. Today* **1996**, *27*, 497.
74. Castellà-Ventura, M.; Akacem, Y.; Kassab, E. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 19045.

Anexos

*"You are never too old to set another goal
or to dream a new dream."*

C. S. Lewis