

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“SÍNTESE DA SBA-15 FUNCIONALIZADA COM AMINOSSILANOS E SUA
APLICAÇÃO NA CONDENSAÇÃO ALDÓLICA ENTRE O FURFURAL E A
ACETONA”**

Marcelo Souza Lima*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador(a): Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo

Co-orientadora: Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques

***Bolsista CNPq**

**São Carlos – SP
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marcelo Souza Lima, realizada em 14/10/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo (UFSCar)

Prof. Dr. Dalmo Mandelli (UFABC)

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Dedico este trabalho aos meus pais
que sempre acreditaram em meu
potencial e me encheram de amor.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, queria agradecer a Deus por me dar toda força diária e fé para encarar os desafios e conquistar as vitórias.

Agradeço aos meus pais, Rosa e Marcio, minha irmã, Vitória, meus avós, minha tia Rosângela e por todo o resto de minha família, que não caberia nessa página, pelo suporte, momentos de descontração, companheirismo e ouvir meus momentos de angústia. Obrigado por todo amor que me dão.

Agradeço ao professor Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo por abrir as portas do seu laboratório e me acolher, pelos momentos de ajuda e aprendizagem. Você sem dúvida foi peça chave para a concretização do mestrado.

Ao professor Dr. Marco Antonio Ferreira Barbosa pela realização das análises no cromatógrafo a gás de seu laboratório.

Além disso, agradeço a todos os companheiros do grupo Greencat pelos momentos de aprendizagem, conversas e muitas risadas. Vocês sem dúvida tornaram esse período menos nebuloso.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida e FAPESP por todo suporte financeiro relacionada a pesquisa.

A todos que de alguma forma ajudaram a concretizar esse ciclo, meu muito obrigado.

Lista de abreviaturas

F₂Ac – (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona

F₂Ac-OH – (*E*)-1,5-di(furan-2-il)-5-hidroxipent-1-en-3-ona

FAc – (*E*)-4-(furan-2-il)but-3-en-2-ona

FAc-OH – 4-(furan-2-il)-4-hidroxibutan-2-ona

APTES – (3-aminopropil)trietóxisilano

IMPTEs – 3-(2-Imidazolin-1-il)propiltrietóxisilano

PAPTMS – (3-anilinopropil)trimetóxisilano

CHN – Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

d – Duplete

DRX – Difração de Raios-X

FM – Fórmula molecular

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado

IV – Infravermelho

J – Constante de acoplamento

m – Multiplete

MM – Massa molecular

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TMS – Tetrametilsilano

UV – Ultravioleta

δ – Deslocamento químico

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| TABELA 1. Parâmetros reacionais e atividade catalítica de materiais da literatura na condensação aldólica do furfural com a acetona | 11 |
| TABELA 2. Propriedades texturais para os materiais SBA-15 e SBA-15-APTES..... | 30 |
| TABELA 3. Perdas percentuais de massa por faixa de temperatura | 31 |
| TABELA 4. Teor de C, H e N nos materiais sintetizados | 32 |
| TABELA 5. Teores de agente silanizante para os materiais sintetizados | 32 |
| TABELA 6. Atividade catalítica na reação de condensação aldólica entre o furfural e a acetona de materiais básicos reportados na literatura | 42 |
| TABELA 7. Perdas percentuais de massa por faixa de temperatura | 44 |
| TABELA 8. Valores do teor de Sn presente nos materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15 funcionalizados..... | 53 |
| TABELA 9. Perdas percentuais de massa por faixa de temperatura | 57 |
| TABELA 10. Teor de C, H e N nos materiais Sn-SBA-15 funcionalizantes..... | 57 |
| TABELA 11. Teores de agente silanizante para os materiais Sn-SBA-15 funcionalizados..... | 58 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| FIGURA 1. Esquema genérico da condensação aldólica do furfural e a acetona seguido da hidrogenação para alcanos com aplicações como combustíveis | 2 |
| FIGURA 2. Gráfico de consumo de petróleo a nível mundial em 10 anos ²² | 5 |
| FIGURA 3. Composição percentual dos polímeros encontrados na biomassa ³⁰ | 6 |
| FIGURA 4. Esquema simplificado para a transformação química da biomassa ³⁶ | 7 |
| FIGURA 5. Algumas aplicações industriais do furfural ³⁰ | 8 |
| FIGURA 6. Mecanismo de condensação aldólica entre a acetona e o furfural catalisada por uma base | 10 |
| FIGURA 7. Representação das estruturas dos agentes funcionalizantes | 15 |
| FIGURA 8. Mecanismo da modificação superficial dos materiais SBA-15 com um dos agentes silanizantes propostos | 16 |
| FIGURA 9. Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) de F ₂ Ac..... | 22 |
| FIGURA 10. Espectro de RMN de ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) de F ₂ Ac..... | 23 |
| FIGURA 11. Difractogramas comparativos de materiais SBA-15 e SBA-15 modificados superficialmente | 25 |
| FIGURA 12. Representação das espécies de Si presentes no material funcionalizado | 26 |
| FIGURA 13. Deconvolução dos sinais de RMN tratados de ²⁹ Si no estado sólido pelo método HPDEC de materiais SBA-15 (A) e SBA-15-APTES (B) | 26 |
| FIGURA 14. Espectros no Infravermelho de materiais SBA-15 funcionalizados com APTES (A), PAPTMS (B) e IMPTES (C) | 28 |
| FIGURA 15. Isotermas de Nitrogênio à -196 °C da SBA-15 e SBA-15-APTES (A) e distribuição do tamanho de poros (B)..... | 29 |
| FIGURA 16. Perfil comparativo de perda de massa com a temperatura de materiais SBA-15..... | 30 |
| FIGURA 17. Conversões e seletividades para os catalisadores amino-SBA-15. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 100 mg de material por 24h a 90°C em tolueno | 33 |
| FIGURA 18. Valores de TON para consumo de furfural e formação de FAc e F ₂ Ac para os catalisadores amino-SBA-15 | 34 |
| Figura 19. Estruturas de ressonância para o ácido conjugado da amina do material SBA-15-IMPTES | 35 |
| FIGURA 20. Estruturas de ressonância da amina presente no catalisador SBA-15-PAPTMS..... | 35 |
| FIGURA 21. Conversão de furfural catalisada pelo material SBA-15-APTES. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 200 mg de material a 90°C em tolueno | 36 |
| FIGURA 22. Conversão de furfural catalisada pelo material SBA-15-APTES. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 100 mg de material, por 24h em tolueno | 37 |
| FIGURA 23. Conversões e seletividades para o catalisador SBA-15-APTES. Condições reacionais: 100 mg de material por 24h a 90°C em tolueno | 38 |
| FIGURA 24. Conversão de furfural catalisada pelo material SBA-15-APTES. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), a 90°C e por 24h em tolueno | 39 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 25. Conversões e seletividades para o catalisador SBA-15-APTES. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 200 mg de material por 24h a 90°C ... | 40 |
| FIGURA 26. Valores de TON para consumo de furfural e formação de FAc e F ₂ Ac para o catalisador SBA-15-APTES em diferentes solventes | 41 |
| FIGURA 27. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador SBA-15-APTES em dois usos. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 100 mg de material por 24h a 90°C em tolueno..... | 43 |
| FIGURA 28. Perfil comparativo de perda de massa com a temperatura de materiais SBA-15..... | 43 |
| FIGURA 29. Proposta de mecanismo da condensação aldólica do furfural sob a ação de um dos catalisadores sugeridos | 47 |
| FIGURA 30. Representação de um material SBA-15 contendo Sn (IV) inserido na rede de sílica ⁸⁸ | 48 |
| FIGURA 31. Difrátogramas comparativos de materiais de Sn-SBA-15 funcionalizados e os respectivos precursores..... | 51 |
| FIGURA 32. Espectros de UV-vis para materiais Sn-SBA-15 (A) e Sn-SBA-15 funcionalizado com APTES (B) | 52 |
| FIGURA 33. Espectros de UV-vis comparativos de materiais SBA-15 | 52 |
| FIGURA 34. Espectros no Infravermelho comparativos de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-APTES | 54 |
| FIGURA 35. Espectros no Infravermelho comparativos de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-PAPTMS | 55 |
| FIGURA 36. Espectros no Infravermelho comparativos de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-IMPTEs | 56 |
| FIGURA 37. Perfil comparativo de perda de massa com a temperatura de materiais Sn-SBA-15 | 56 |
| FIGURA 38. Ensaio catalítico com diferentes materiais SBA-15 e Sn-SBA-15 funcionalizados. Condições reacionais: 200 mg de material, proporção 2:1 (furfural/acetona) por 48h a 90°C em tolueno | 59 |
| FIGURA 39. Valores de TON para consumo de furfural e formação de FAc e F ₂ Ac para os catalisadores SBA-15 e Sn-SBA-15 funcionalizados..... | 60 |

RESUMO

SÍNTESE DA SBA-15 FUNCIONALIZADA COM AMINOSSILANOS E SUA APLICAÇÃO NA CONDENSAÇÃO ALDÓLICA ENTRE O FURFURAL E A ACETONA. O petróleo é utilizado para a fabricação de plásticos, solventes e, principalmente, para a produção de combustíveis. Contudo, alguns fatores como flutuação do preço do barril, sua origem não renovável e a liberação de gases do efeito estufa fazem com que seja necessário a diversificação dessa matriz energética. Nesse caminho, o furfural, derivado de uma fonte renovável, pode sofrer condensação aldólica com a cetona e formar precursores de querosene de aviação. Essa reação é catalisada por ácido ou base, contudo, os trabalhos da literatura mostram que os catalisadores heterogêneos não possuem estabilidade, com perda de fase ativa do material, sofrem de desativação e, principalmente, apresentam baixa seletividade ao produto (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac). Portanto, neste trabalho é proposto catalisadores no sentido de aumentar a eficiência de materiais nessa reação. Para tanto, no Capítulo 1 foram sintetizados materiais mesoporosos da família SBA-15 funcionalizados com: (3-aminopropil)trietóxisilano (APTES), 3-(2-Imidazolin-1-il)propiltrietóxisilano (IMPTES), (3-anilinopropil)trimetóxisilano (PAPTMS) que dariam propriedades básicas aos materiais. Assim, foram caracterizados por difração de Raios-X, espectroscopia no Infravermelho, análises térmicas (TGA) e elemental CHN. Além disso, foram realizados ensaios catalíticos que investigaram as melhores condições experimentais e revelaram que o material SBA-15-APTES apresenta a melhor atividade, convertendo totalmente o furfural e sendo 47% seletivo ao produto (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac) de maior interesse e 7% ao (*E*)-4-(furan-2-il)but-3-en-2-ona (FAc). Já no capítulo 2 é proposto a síntese de materiais com Sn (IV), que dariam propriedades ácidas de Lewis, visando estabilizar o ânion enolato formado do F₂Ac e funcionalizados com os agentes silanizantes citados que conferem basicidade. Logo, os catalisadores foram sintetizados pela pós funcionalização de materiais Sn-SBA-15 precursores e caracterizados por espectroscopia UV-vis, ICP-OES e pelas análises já mencionadas do capítulo anterior. Nos ensaios catalíticos todos os materiais foram ativos, contudo, os resultados revelaram que a acidez não contribuiu para a ação desejada.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF THE SBA-15 FUNCTIONALIZED WITH AMINOSILANES AND ITS APPLICATION IN THE ALDOL CONDENSATION BETWEEN FURFURAL AND ACETONE. The petroleum is used to manufacture plastics, solvents and, mainly, to produce fuels. However, some factors such as fluctuation in the price of the barrel, its non-renewable origin and the release of greenhouse gases make it necessary to diversify this energy matrix. In this way, furfural, derived from a renewable source, can undergo aldol condensation with ketone and form aviation kerosene precursors. This reaction is catalyzed by acid or base, however, studies in the literature show that heterogeneous catalysts do not have stability, with loss of the material's active phase, suffer from deactivation and, mainly, have low product selectivity (*1E,4E*)-1,5-di (furan-2-yl)penta-1,4-dien-3-one (F_2Ac). Therefore, in this work, catalysts are proposed in order to increase the efficiency of materials in this reaction. Therefore, in Chapter 1, mesoporous materials of the SBA-15 family were synthesized functionalized with: (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), 3-(2-imidazolin-1-yl)propyltriethoxysilane (IMPTEs), (3-anilinopropyl)trimethoxysilane (PAPTMS) that would give basic properties to materials. Thus, they were characterized by X-Ray diffraction, Infrared spectroscopy, thermal (TGA) and CHN elemental analysis. In addition, catalytic tests were carried out that investigated the best experimental conditions and revealed that the SBA-15-APTES material has the best activity, fully converting furfural and being 47% selective to the product (*1E,4E*)-1,5-di (furan-2-yl)penta-1,4-dien-3-one (F_2Ac) of greatest interest and 7% to (*E*)-4-(furan-2-yl)but-3-en-2-one (FAc). In chapter 2, the synthesis of materials with Sn (IV) is proposed, which would give acidic Lewis properties, aiming to stabilize the enolate anion formed from F_2Ac and functionalized with the aforementioned silanizing agents that confer basicity. Then, the catalysts were synthesized by post-functionalization of Sn-SBA-15 precursor materials and characterized by UV-vis spectroscopy, ICP-OES and by the analyzes already mentioned in the previous chapter. In the catalytic tests all materials were active, however, the results revealed that the acidity did not contribute to the desired action.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1 | |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. OBJETIVOS GERAIS..... | 3 |
| 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 3.1. Impacto do uso de recursos não renováveis | 4 |
| 3.2. Biomassa lignocelulósica: composição e conversão química | 6 |
| 3.3. Condensação aldólica do furfural | 9 |
| 3.4. Síntese de materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 | 14 |
| 3.5. Materiais funcionalizados: como prepará-los?..... | 16 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 17 |
| 4.1. Síntese da SBA-15 | 17 |
| 4.2. Funcionalização da SBA-15 com aminas | 17 |
| 4.3. Caracterização dos catalisadores..... | 18 |
| 4.4. Testes catalíticos..... | 19 |
| 4.4.1. Teste de reuso..... | 20 |
| 4.4.2. Síntese e caracterização do padrão (1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F ₂ Ac) | 21 |
| 4.4.3. Parâmetros de avaliação do desempenho catalítico | 23 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 24 |
| 5.1. Caracterização dos catalisadores..... | 24 |
| 5.1.1. Difração de Raio-X | 24 |
| 5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (MAS-RMN)..... | 25 |
| 5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)..... | 27 |
| 5.1.3. Fisissorção de Nitrogênio à -196°C | 29 |
| 5.1.4. Análise termogravimétrica (TGA) | 30 |
| 5.1.5. Análise elementar CHN | 31 |
| 5.2. Testes catalíticos..... | 33 |
| 5.2.1. Condensação aldólica do furfural com acetona..... | 33 |
| 5.2.2. Teste de reuso..... | 42 |
| 6. Conclusão do capítulo 1 | 44 |
| 7. Introdução | 46 |
| 8. Materiais e métodos | 49 |
| 8.1. Síntese da Sn-SBA-15 | 49 |
| 8.2. Funcionalização da Sn-SBA-15 com aminas | 49 |
| 8.3. Caracterização dos catalisadores..... | 49 |

| | |
|--|----|
| 8.3.1. Espectrofotometria UV-vis por Reflectância difusa..... | 50 |
| 8.3.2. Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) 50 | |
| 9. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 50 |
| 9.1. Caracterização dos catalisadores..... | 50 |
| 9.1.1. Difração de Raio-X | 50 |
| 9.1.2. Espectroscopia UV-vis por Reflectância difusa | 51 |
| 9.1.3. Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) 53 | |
| 9.1.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)..... | 54 |
| 9.1.5. Análise termogravimétrica (TGA) | 56 |
| 9.1.6. Análise elementar CHN | 57 |
| 9.2. Testes catalíticos..... | 58 |
| 10. Conclusão do Capítulo 2 | 61 |
| 11. Conclusão geral..... | 62 |
| 12. Referências Bibliográficas | 63 |

Capítulo 1

Síntese de materiais da família SBA-15 funcionalizados e ensaios catalíticos na condensação aldólica do furfural com a acetona

1. Introdução

Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU), a população em 2019 estava em mais de 7,7 bilhões e até 2050 é projetado um aumento aproximado de 2 bilhões no número de habitantes.¹ Esses números evidenciam a clara tendência de crescimento da população mundial e, sobretudo, um alarmante sinal para o aumento do consumo de insumos, combustíveis e outros derivados de combustíveis fósseis imprescindíveis para a manutenção da qualidade de vida humana.

Prova disso é que no ano de 2019 foi produzido cerca de 81% de combustíveis a partir do petróleo.² Esse número evidencia a forte dependência ainda nos dias de hoje de matrizes energéticas de origem não renovável. Contudo, o uso demasiado do petróleo e seus derivados é acompanhado por severos impactos na área ambiental, com a elevada emissão de CO₂ e mudanças no clima.³ Além disso, por ser de origem fóssil estimativas apontam para o total esgotamento de reservas antes mesmo do fim desse século.⁴ Diante desse cenário, observa-se a importância de pesquisas que visam a diversificação da matriz energética mundial.

Nesse viés, a biomassa lignocelulósica se apresenta como uma fonte de carbono renovável para a produção de insumos químicos e vinculados a indústria petroquímica.⁵ A biomassa lignocelulósica é composta, principalmente, por três frações: hemicelulose, celulose e lignina. A partir da hemicelulose e celulose podem ser gerados 2 compostos de extrema importância para indústria: furfural e HMF, respectivamente.⁶

O HMF e o furfural são consideradas moléculas chave para obtenção de compostos usados extensivamente como solventes, precursores de plásticos e combustíveis, entre outros, por isso são chamadas de moléculas plataforma.⁷ Nesse sentido, uma reação de grande importância para a produção de combustíveis a partir

da biomassa é a condensação aldólica do furfural com acetona, que é catalisada por ácidos ou bases. Como mostrado na Figura 1, diversas reações consecutivas de condensação e desidratação são envolvidas na reação do furfural com acetona para formar (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac).

Essa reação ocorre entre um aldeído, podendo ser derivado da biomassa, e uma cetona acontecendo em 2 etapas sequenciais. A primeira condensação da acetona com o furfural leva a formação de 4-(furan-2-il)-4-hidroxiбутан-2-ona (F_{Ac}-OH), que é imediatamente desidratado à (*E*)-4-(furan-2-il)but-3-en-2-ona (F_{Ac}), tanto com catalisadores ácidos quanto básicos. No que diz respeito à catálise heterogênea, o desafio é promover a segunda condensação, ou seja, a reação entre F_{Ac} e acetona para formar (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac). Esse composto, se hidrogenado, leva a formação de decapropano, que pode ser utilizado como combustível de aviação.⁸ É importante mencionar que a hidrogenação não faz parte do escopo desse trabalho, uma vez que buscamos desenvolver catalisadores para a síntese do F₂Ac.

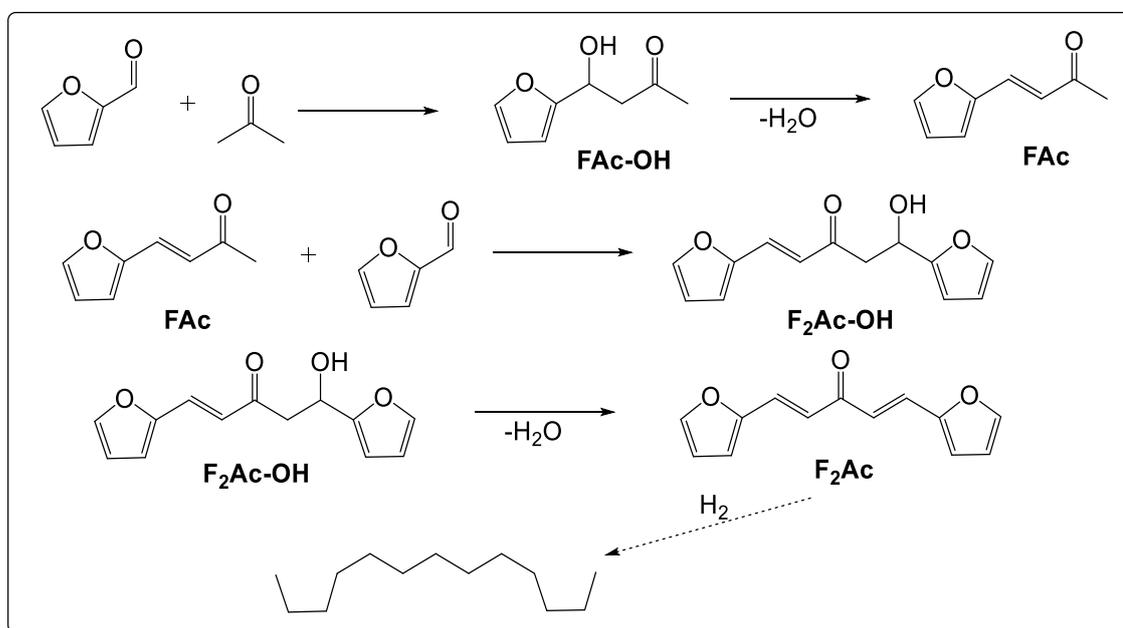


FIGURA 1. Esquema genérico da condensação aldólica do furfural e a acetona seguido da hidrogenação para alcanos com aplicações como combustíveis

Na literatura há trabalhos que utilizam bases como NaOH ou KOH na reação de condensação aldólica entre furanos e a acetona, modificam o sistema de solventes, contudo, um dos pontos negativos associados a catálise homogênea seria a impossibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, geração de grande volume de resíduo proveniente da neutralização do meio e corrosão dos reatores.^{9,10} Logo, pesquisas que visam o design de catalisadores heterogêneos são importantes e atuais.

Assim, há alguns estudos de síntese, caracterização e ensaios catalíticos na reação de condensação de furanos e acetona que envolvem diferentes classes de materiais com propriedades ácidas como as zeólitas^{11,12}, básicas como as hidrotalcitas^{13,14}, óxidos de metais alcalino terrosos^{8,15} e ácido-básicas como os óxidos mistos de MgO-ZrO₂ e CaO-ZrO₂^{16,17} e óxidos de silício com o aminosilano APTES¹⁸ Contudo, todos têm um ponto negativo em comum para serem empregados nesse sistema reacional: a baixa seletividade para F₂Ac.

Nesse contexto, a síntese de catalisadores da família SBA-15 funcionalizados com aminosilanos seria ideal na tentativa de melhorar a performance catalítica nessa reação, assim, os materiais sintetizados iriam possuir propriedades básicas de Lewis e tais catalisadores teriam diâmetro de poros suficiente para a fácil difusão dos reagentes e produtos.¹⁹

2. OBJETIVOS GERAIS

Obtenção de materiais da família SBA-15 funcionalizados com aminosilanos buscando catalisadores mais eficientes para a produção de F₂Ac na condensação aldólica de furfural e acetona.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalisadores SBA-15, funcionalizando-se com três agentes com aminas primária, secundária e terciária estruturais;

- Caracterizar os materiais por Difração de Raios-X, espectroscopia no Infravermelho; análises termogravimétricas (TGA) e análise elementar CHN;
- Testar os materiais em reações de condensação aldólica do furfural com a acetona.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Impacto do uso de recursos não renováveis

A Revolução Industrial no final do século XVIII afetou não somente os modos de produção fabril como também o estilo e padrão de vida da sociedade foi também impactado. Tal período de transformações possibilitou o desenvolvimento de meios de transporte, comunicação, acelerou as trocas de mercadoria, principalmente, na segunda fase com o uso do petróleo e seus derivados como combustíveis.

Contudo, todo esse processo de desenvolvimento tecnológico foi acompanhado pelo consumo desenfreado de recursos naturais e não renováveis e produtos até os dias de hoje. Assim, a sociedade de modo geral é dependente de matrizes de origem não renovável para garantir a manutenção dos padrões de vida.²⁰ O petróleo e seus derivados além de ter sido peça chave para a consolidação dos meios de transporte, têm papel fundamental na indústria para a produção de vários compostos utilizados como solventes, reagentes químicos, fármacos, plásticos, entre outros.²¹

O consumo mundial de petróleo se manteve alto em 2019 com cerca de 99,8 milhões de barris por dia, colocando os Estados Unidos como líder (cerca de 19,7% do consumo mundial) e o Brasil na nona posição com 2,4 milhões de barris por dia.²² Contudo, esses dados não tornam claro uma tendência observada nos últimos anos, em 10 anos o consumo por petróleo vem aumentando. Esse fato fica claro com os dados completos mostrados na FIGURA 2.

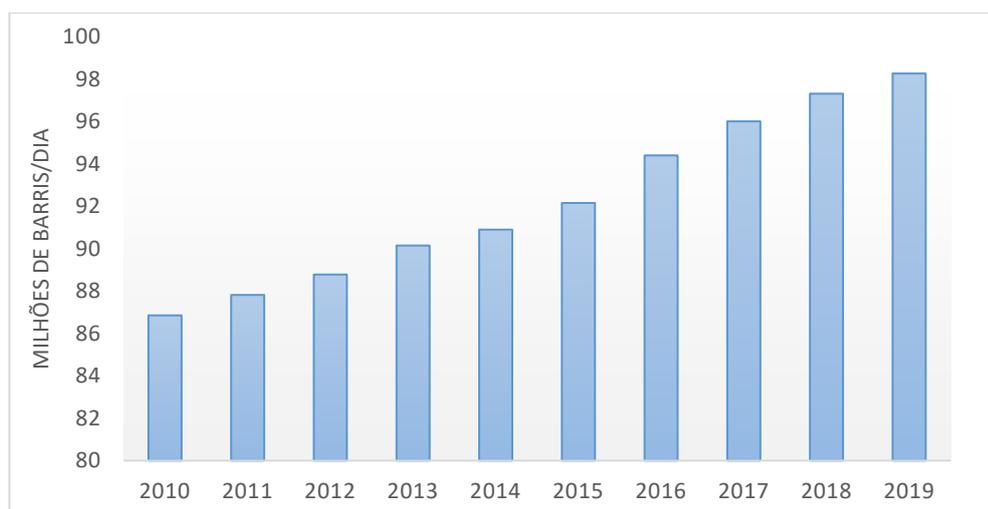


FIGURA 2. Gráfico de consumo de petróleo a nível mundial em 10 anos²²

Se o mundo continuar nessa tendência observada até o final desse século as reservas de petróleo irão se esgotar.²³ Além disso, há severos impactos negativos relacionados ao meio ambiente com uso demasiado dessa matriz energética, como as altas emissões de CO₂ que intensificam ainda mais o que é chamado de efeito estufa, aumentando a cada ano a temperatura da Terra.²⁴

Contudo, além da negativa ambiental o preço do petróleo sofre flutuações que são controladas por fatores geopolíticos, como conflitos, guerras. A exemplo, o valor dessa matriz alcançou números próximos de U\$ 100 por barril no ano de 2008 quando ocorreu a crise financeira internacional e que gerou uma recessão no mundo.²⁵ Logo, esses fatores combinados com o alto consumo de petróleo pelo setor de transportes, sobretudo, para a produção de combustíveis² acendem um alerta sobre a alta dependência dessa matriz no mundo e a necessidade de diversificar a fonte energética.

Nesse aspecto, a iminência desses fatos fez com que o Brasil implementasse medidas para fomentar a produção de bioetanol e biodiesel da biomassa com a criação em meados da década de 1970 dos programas ProÁlcool e ProÓleo para substituir parcialmente a gasolina e diesel, respectivamente.²⁶ Essa estratégia governamental foi feita para manter o crescimento econômico e por meio desse pacote de medidas criou-se o ambiente favorável para o desenvolvimento de toda uma cadeia produtiva baseada em uma fonte totalmente renovável. Contudo, há muitos desafios a serem superados para beneficiar da biomassa lignocelulósica²⁷ e

conhecer a composição a nível molecular dessa fonte renovável de carbono é de extrema importância.

3.2. Biomassa lignocelulósica: composição e conversão química

O conceito de biomassa reúne todo material que seja originário de matéria orgânica e tenha origem animal ou vegetal que possa ser transformado em energia, basicamente, por meio da fotossíntese são gerados os compostos orgânicos, entre eles os açúcares, que compõem essa matriz. Entender a composição desse substrato é direcionar para a transformação de interesse.

A biomassa pode ter origem de vegetais lenhosos (madeiras), vegetais não lenhosos, resíduos orgânicos (agrícolas, urbanos e industriais) e de óleos vegetais.²⁸ Contudo, a biomassa lignocelulósica é a mais abundante e estudada.²⁹ Tal fonte renovável é formado por hemicelulose (polímero de xilose), celulose (polímero de glicose) e em menor proporção por lignina (polímero de fenóis), como mostrado na FIGURA 3.

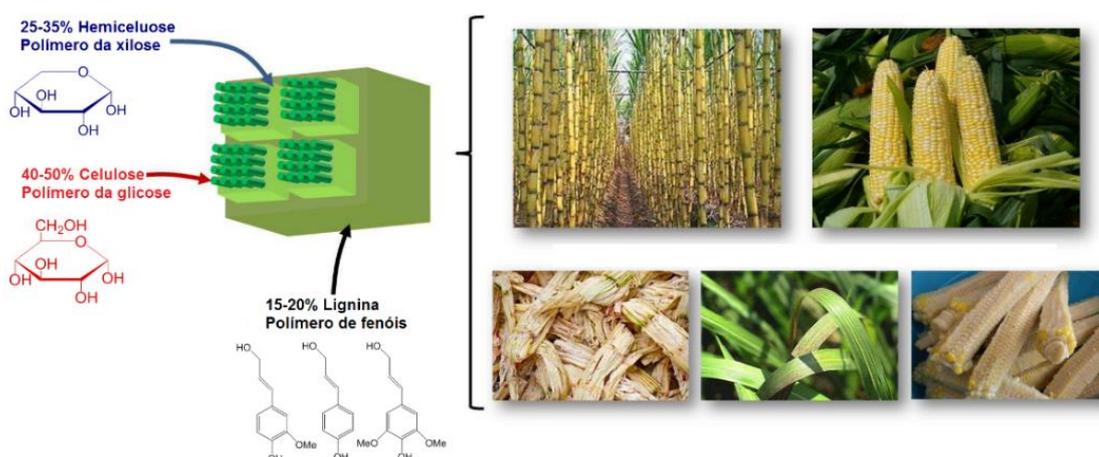


FIGURA 3. Composição percentual dos polímeros encontrados na biomassa³⁰

A fração celulósica da biomassa é composta por monômeros de glicose e que conferem maior rigidez a parede celular das plantas, logo, é necessário um tratamento prévio para garantir a eficiência do processo de despolimerização da

matriz orgânica. Assim, em um primeiro momento o tratamento ocorre por transformações físicas como moagem, trituração e vapor e, posteriormente, por processos químicos para separar a lignina das outras frações.³¹

Presente em menor fração na biomassa, a lignina é composta por polímeros derivados do fenol tais como coniferol, álcool sinapílico e álcool cumarílico que conferem rigidez ao sistema vascular de plantas. As aplicações com essa porção da biomassa envolvem reações para a produção de compostos de maior valor agregado, como a pirólise visando a geração de biocombustíveis.³²

A hemicelulose, segundo componente mais abundante na biomassa é um polímero sem estrutura definida e formada por açúcares de 5 e 6 carbonos sendo encontrada em maior quantidade a xilose.³³ Na biomassa, a hemicelulose e celulose são encontradas na mesma matriz e por meio da etapa prévia de despolimerização esses dois polissacarídeos são isolados.³⁴ Assim, é importante e necessário entender como esses açúcares podem ser convertidos em compostos de ampla aplicação no contexto da biorrefinaria.

Diante do que foi mencionado, a FIGURA 4 mostra o processo de hidrólise em meio ácido da celulose e hemicelulose que produz os açúcares glicose e xilose.³⁵

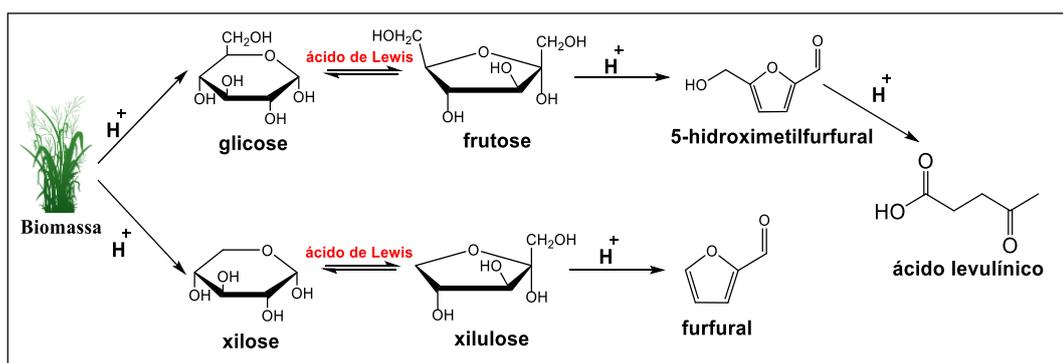


FIGURA 4. Esquema simplificado para a transformação química da biomassa³⁶

A partir da glicose e xilose podem ser obtidos os compostos furfural e 5-hidroxiacetilfurfural, que são a base para a produção de compostos de interesse industrial e petroquímico por meio de reações químicas apropriadas, como

sumarizado na FIGURA 4, por isso são chamadas de moléculas plataforma. Ademais, o HMF pode ser convertido a ácido levulínico, precursor para solventes e plásticos, sob hidrólise ácida.³⁷

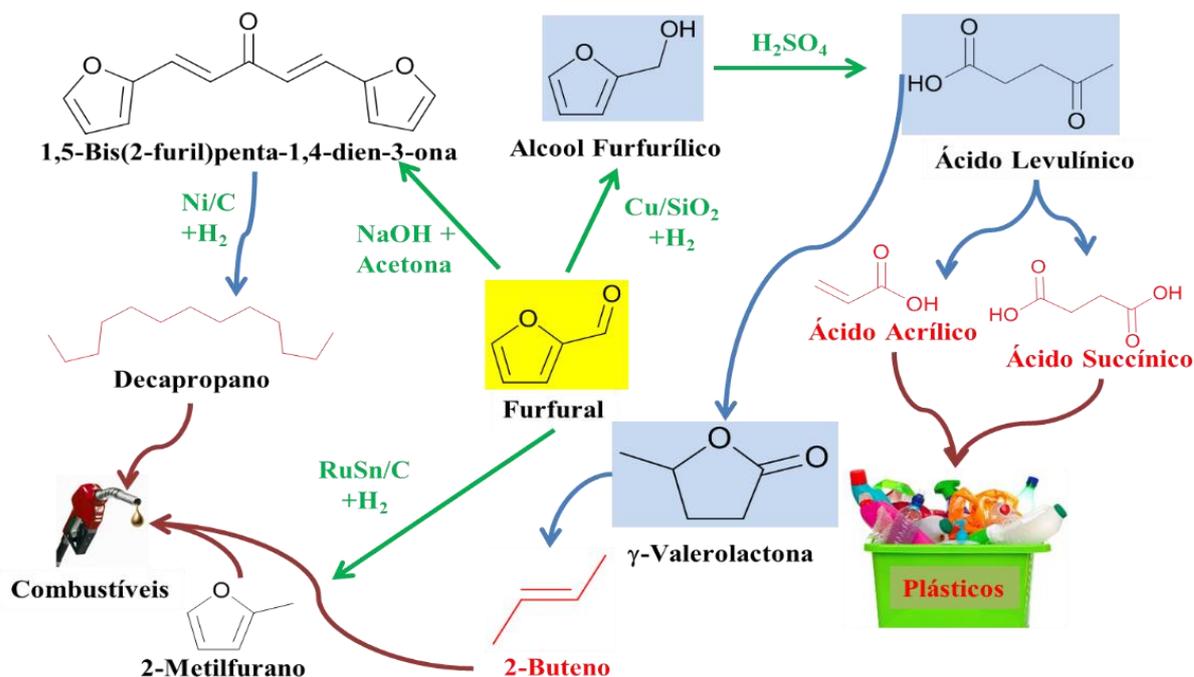


FIGURA 5. Algumas aplicações industriais do furfural³⁰

Como pode ser visto pela FIGURA 5, são inúmeras as aplicações para o furfural. Por exemplo, na literatura, há trabalhos que empregam diferentes catalisadores para a hidrogenação deste aldeído, como materiais de Pd/C que geram o 2-metilfurfurano, muito utilizado como solvente e derivado do petróleo, com conversão de cerca de 98% e bons rendimentos.²⁷ Além disso, pode também formar compostos como o tetrahydrofurano (THF) que é usado como solvente e aditivo em gasolina, devido a sua alta volatilidade.⁵

Ademais o furfural também pode ser hidrogenado a álcool furfurílico com Cu/SiO_2 (FIGURA 5), sendo este facilmente hidrolisado a ácido levulínico (precursor dos ácidos acrílico e succínico na fabricação de plásticos) em sistema monofásico de solventes utilizando a zeólita H-ZSM-5 com rendimentos acima de 70%.³⁶

Além disso, ao pensar nas questões relacionadas a sustentabilidade, através de reações de condensação aldólica e hidroxialquilação/alquilação com o

furfural é possível produzir compostos com maior número de átomos de carbono visando a aplicação como biocombustíveis. Por exemplo, a reação entre o furfural e acetona produz substâncias na faixa de 8 a 13 átomos de carbono precursoras de querosene de aviação e diesel, combustíveis derivados do petróleo e que poderiam ser oriundos de uma fonte totalmente renovável.³⁸ Logo, entender o mecanismo de tal reação e verificar o que há na literatura é de extrema importância.

3.3. Condensação aldólica do furfural

A condensação aldólica entre furanos derivados da biomassa e cetonas apropriadas, representada na FIGURA 6. O acoplamento entre essas substâncias carboniladas produz compostos com alto peso molecular e interessantes do ponto de vista da biorrefinaria, já que uma vez hidrogenados poderiam ser usados como combustíveis.³⁹

Essa metodologia se mostra adequada para aumentar a extensão de cadeia carbônica pela formação de novas ligações C-C e, em alguns casos, não requer o uso de solventes.⁸ Além disso, se mostra interessante para a produção de compostos com atividade biológica e outras aplicações.⁴⁰

Essa reação é catalisada por ácido ou base, como um exemplo é ilustrado na FIGURA 6 o mecanismo por ação de uma base genérica. Inicialmente, há a desprotonação do carbono α ao grupo carbonila da cetona utilizada por um catalisador básico, para formar o ânion enolato, de forma que uma base forte, como NaOH, é usada. Posteriormente, o ânion enolato formado faz um ataque nucleofílico ao carbono da carbonila do furano gerando um íon alcóxido. Esse por sua vez é protonado e produz o produto de adição aldólica, que desidratado forma o primeiro composto de condensação aldólica. Assim, acontece outra reação desse produto com uma molécula de furfural para gerar o segundo produto de condensação aldólica de maior interesse (F₂Ac).

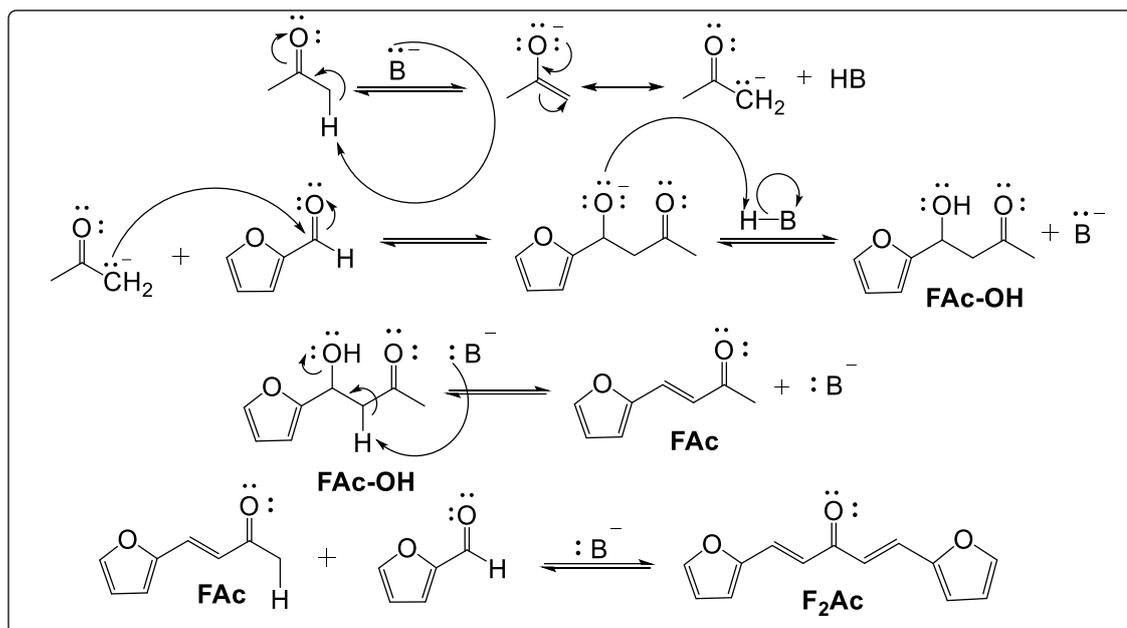


FIGURA 6. Mecanismo de condensação aldólica entre a acetona e o furfural catalisada por uma base

Alguns trabalhos mostraram grande eficiência quando a reação ocorre via catálise homogênea, com o emprego de KOH ou NaOH. Contudo, há alguns fatores negativos associados ao uso dessas bases como corrosão de reatores, custos com a neutralização do meio reacional, geração de resíduos pelo grande volume de água produzida no tratamento pós reação e, além disso, o catalisador usado não pode ser filtrado do meio e reutilizado.⁴¹

Assim, devido aos problemas associados a catalise homogênea, muitos trabalhos recentes buscaram o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para condensação de furanos derivados da biomassa com cetonas. Para uma melhor compreensão sobre a performance de alguns materiais reportados na literatura nessa reação, na TABELA 1 são apresentados alguns parâmetros catalíticos de materiais da literatura.

TABELA 1. Parâmetros reacionais e atividade catalítica de materiais da literatura na condensação aldólica do furfural com a acetona

| | Materiais | Temperatura (°C) | Tempo (h) | Razão furfural/acetona | Conversão (%) | Seletividade FAc (%) | Seletividade F₂Ac (%) | Rendimento FAc (%) | Rendimento F₂Ac (%) |
|----------|--|-----------------------------|----------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|---|
| 1 | <i>H-BEA (25)</i> ⁴² | 100 | 2 | 1:10 | 38,5 | 79,5 | 3,7 | 30,6 | 1,4 |
| 2 | <i>0,7K-N-BEA</i> ¹¹ | 100 | 2 | 1:10 | 77,8 | 67,2 | 17,6 | 52,3 | 13,7 |
| 3 | <i>30% SiO₂- APTES</i> ¹⁸ | 60 | 24 | 1:10 | 98,9 | 62,7 | - | 62 | - |
| 4 | <i>MgO-ZrO₂</i> ⁴³ | 50 | 24 | 1:1 | 81,4 | 14,7 | 61,5 | 12 | 50 |
| 5 | <i>TiO₂</i> ⁴⁴ | 50 | 6 | 1:5 | 25 | 72 | 20 | 18 | 5 |
| 6 | <i>MgF_{0,5}(OH)_{1,5}</i> ⁴⁵ | 50 | 6 | 2:1 | 34 | 34 | 50 | 11,6 | 17 |
| 7 | <i>Zn₁Mg₁Al¹⁷</i> | 50 | 6 | 1:10 | 39,9 | 30,5 | 16,1 | 12 | 6,4 |
| 8 | <i>Hidrotalcita Mg/Al (2:1)</i> ⁴⁶ | 100 | 10 | 1:10 | 62,4 | 67,3 | - | 41,3 | - |

Como pode ser observado na TABELA 1, materiais com acidez de Bronsted como a Zeólita beta (Linha 1), embora, apresente uma boa seletividade ao FAc, utilizado como flavorizante na indústria de alimentos⁸, converte pouco furfural e leva a uma menor seletividade ao F₂Ac. Esses resultados podem estar associados a proporção de reagentes (furfural/acetona) de 1:10 utilizada nos ensaios catalíticos do trabalho, favorecendo a formação do FAc. Além disso, sofre de severa desativação dos sítios pelo depósito de material carbonáceo na superfície dos catalisadores. E mesmo com a eliminação da matéria orgânica por calcinação a 530°C, não há um aumento na seletividade ao F₂Ac.

Outra classe de materiais cuja síntese, caracterização e testes na condensação entre o furfural e a acetona é reportada na literatura seria as hidrotalcitas.^{47,48} Os hidróxidos duplos lamelares possuem características básicas e, nesse caso, a razão molar Mg/Al foi variada de 2 a 3.⁴⁶ Um dos catalisadores que apresentou um dos melhores resultados de seletividade ao F₂Ac é mostrado na TABELA 1 (Linha 8). Contudo, essa performance pode ser justificada pela solubilidade de parte de fase ativa (MgO) desse material no meio, já que foi utilizada água para promover a reconstituição da hidrotalcita que foi calcinada. Assim, a catálise é promovida por espécies homogêneas.

Outros trabalhos recentes reportam ensaios catalíticos da condensação aldólica entre o furfural e a acetona utilizando fluoretos de hidróxido de magnésio.⁴⁵ Como pode ser visto na TABELA 1 (Linha 6), um dos materiais sintetizados e apresentado como exemplo, embora, tenha uma baixa conversão de furfural apresenta uma boa seletividade de 50% ao F₂Ac e 34% ao FAc. O que poderia estar relacionada a maior proporção furfural/acetona, favorecendo o produto F₂Ac. Contudo, em testes de reuso houve perda significativa da atividade dessa classe de catalisadores.

Óxidos mistos bem estabelecidos na literatura também são estudados nessa reação.^{49,50} Por exemplo, o material de MgO-ZrO₂ possui propriedades ácidas e básicas e como pode ser observado na TABELA 1 (Linha 4) apresentou bons resultados de seletividade a F₂Ac, sendo a atividade desse óxido influenciada pela força dos sítios básicos. Contudo, em testes de reutilização do catalisador a atividade catalítica desse óxido diminui, sobretudo na seletividade ao F₂Ac que vai a 2,9%. Assim, esses resultados podem estar relacionados a solubilidade de parte de fase

ativa do catalisador no meio reacional, já que os ensaios catalíticos foram feitos em meio aquoso, e a modificação na morfologia do material.

Além disso, há na literatura o emprego de materiais de óxido de silício funcionalizados pelo aminossilano APTES, conferindo propriedades básicas aos catalisadores nessa reação.¹⁸ A TABELA 1 (Linha 3) mostra os resultados para um dos sintetizados pelo autor. Como pode ser observado, houve uma conversão próxima a 100% e a formação do produto FAc com boa seletividade e o maior rendimento, comparado aos outros materiais, que pode estar atrelada a utilização de excesso de acetona nos ensaios catalíticos. Não sendo favorecida a produção de F₂Ac, podendo estar relacionado ao uso de etanol como solvente que promove reações laterais. Ademais, outros tipos de óxido^{51,52}, como o TiO₂⁴⁴, também foram empregados em reações de condensação aldólica e como pode ser observado pela TABELA 1 (Linha 5) apresentou uma baixa seletividade ao F₂Ac de maior interesse.

Diante de tudo que foi elencado, fica claro, portanto, que os problemas associados a catálise heterogênea para condensação aldólica de furanos derivados da biomassa com cetonas são: (i) baixa seletividade para o produto da segunda condensação (representado pelo produto F₂Ac na FIGURA 1); (ii) baixa estabilidade do catalisador, principalmente devido a solubilização parcial; (iii) desativação por depósito de carbonos.

Assim, visando contornar esses problemas, principalmente, a baixa seletividade ao F₂Ac, neste trabalho é proposto a síntese de sílica mesoporosa da família SBA-15, diante das vantagens e aplicações que podem oferecer, funcionalizados com diferentes aminossilanos, uma vez que catalisadores com o agente silanizante APTES já apresentam potencial para serem aplicados na condensação aldólica do furfural com a acetona (TABELA 1, linha 3).

Além disso, também alguns parâmetros reacionais serão modificados, tais como a razão furfural/acetona que favoreça a produção de F₂Ac e solventes para evitar outras reações indesejáveis. Contudo, é necessário entender a síntese e conhecer um pouco mais sobre os materiais mesoporosos.

3.4. Síntese de materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15

As limitações na aplicação de zeólitas, sobretudo, no que diz respeito a sua microporosidade inerente motivaram a pesquisa que culminou com a descoberta de materiais mesoporosos, cujo o diâmetro de poros é maior (entre 2 e 50 nm). Por volta de 1992 foi reportada a síntese de materiais da família M41S em meio básico e com diâmetro de poros na faixa de 3-50 nm, cujo o agente direcionador de estrutura é uma amina quaternária carregada positivamente (brometo de cetiltrimetilamônio-CTAB). Assim, são gerados materiais com organização hexagonal (MCM-41), lamelar (MCM-50) e cúbica (MCM-48) e grande quantidade de silanóis após a eliminação do surfactante.^{53,54}

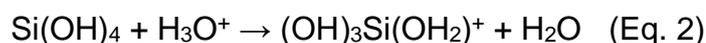
Já os materiais de sílica mesoporosos amorfos da família SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) foram sintetizados pela primeira vez em 1998.⁵⁵ A síntese é feita em meio ácido, utilizando o copolímero tribloco P123 [poli(etileglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)] como direcionador de estrutura e o tetraetilortosilicato (TEOS) é a fonte de silício. Essa metodologia gera materiais cuja a organização dos poros é hexagonal com simetria $p6mm$, maior tamanho de parede (3-6 nm), alta área superficial (600-1000 $m^2.g^{-1}$) e a presença de microporos que facilitam a difusão de reagentes e produtos, diâmetro de poros na faixa de 8 nm.⁵⁶ Assim, tais materiais apresentam maior estabilidade térmica e hidrotérmica comparados a MCM-41.⁵⁷ Além disso, o surfactante utilizado na síntese não é tóxico e biodegradável.⁵⁸

Como mencionado, anteriormente, a síntese é feita em condições fortemente ácidas ($pH < 1$), nas quais a formação do material ocorre da seguinte forma:

1. Inicialmente, o agente direcionador P123 (S^0) é protonado em sua parte hidrofílica PEG (SH^+), sendo solubilizado;
2. Com a adição da fonte de silício (TEOS) ocorre a hidrólise (Equação 1.1 e 1.2), processo que gera espécies carregadas positivamente (I^+);
3. Em seguida, como as espécies de silício e surfactante possuem cargas positivas, ocorre uma interação Coulombica de longa distância ($SH^+X^-(I^+)$), a qual é mediada pelo ânion do ácido utilizado na síntese, nesse caso o cloreto;
4. Ao final, toda a sílica é condensada (Equação 1.3) após o estabelecimento da mesofase hexagonal, formando o material desejado.

O mecanismo cooperativo de auto-organização, resumidamente explicado, foi confirmado em trabalhos reportados na literatura.^{59,60}

Hidrólise da sílica



Condensação da sílica



Com propriedades atrativas, os materiais SBA-15 funcionalizados com aminosilanos (compostos derivados de Si e que possuem aminas estruturais) são amplamente aplicados como adsorventes de CO₂, metais em água, em sistemas de entrega de fármacos e na catálise em reações de condensação de Knoevenagel.^{61–65}

Diante do que foi mencionado, fica claro que as propriedades desses materiais podem ser moduladas ao selecionar os agentes silanizantes a serem utilizados, verificando, por exemplo, a basicidade das aminas. Tal fator é influenciado, pelo sistema de solvente, grupos alquila ligados, disponibilidade do par de elétrons, hibridização do par de elétrons do átomo de Nitrogênio e a estabilidade da base conjugada.⁶⁶

Portanto, a escolha dos agentes funcionalizantes utilizadas neste trabalho se deu levando em conta essa característica das aminas (FIGURA 7). Assim, é de suma importância entender as metodologias que tornam essa classe de materiais ativos para as aplicações mencionadas.

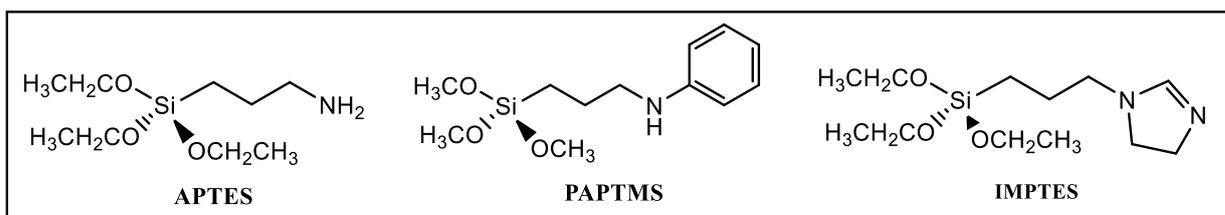


FIGURA 7. Representação das estruturas dos agentes funcionalizantes

3.5. Materiais funcionalizados: como prepará-los?

Em trabalhos da literatura são reportados, em sua maioria, dois procedimentos de síntese com pontos a serem considerados. A metodologia *grafting* ou pós síntese envolve a funcionalização com o material de partida já formado (FIGURA 8), pela reação dos silanois livres da superfície com os agentes organofuncionalizantes do tipo $(R'O)_3SiR$.⁵⁷

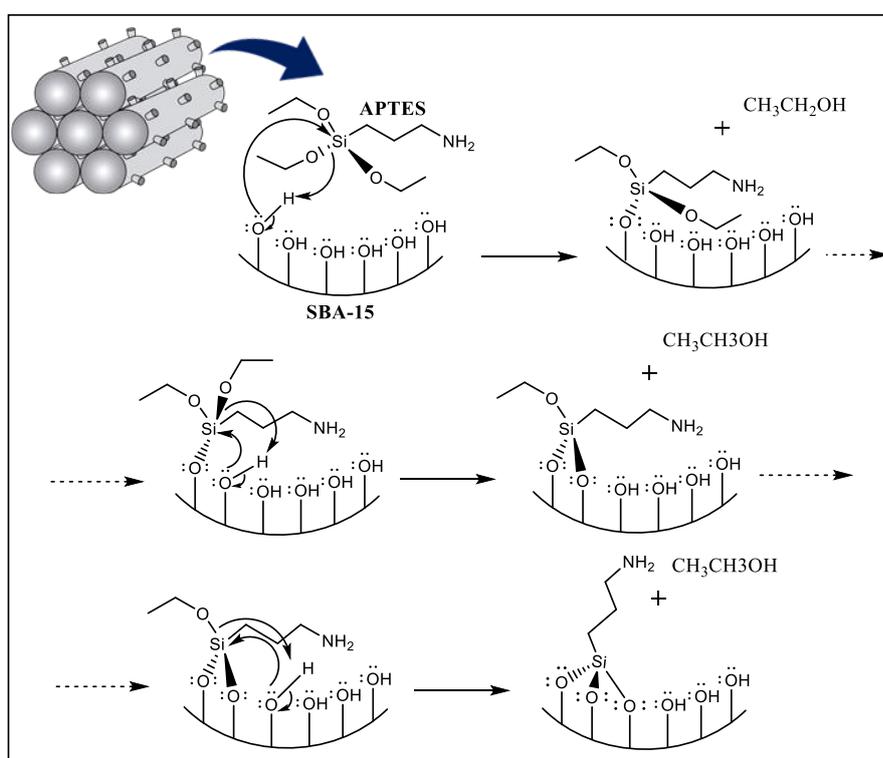


FIGURA 8. Mecanismo da modificação superficial dos materiais SBA-15 com um dos agentes silanizantes propostos

Assim, é necessário um tratamento térmico para eliminar água e outros gases que estejam adsorvidos e que interfiram nesse processo. Contudo, um dos pontos positivos dessa metodologia é que a mesoestrutura se mantém, sem alteração da simetria hexagonal típica de materiais SBA-15. Além disso, dependendo da cadeia R desse organosilano o diâmetro de poro pode sofrer uma diminuição e não há por esse método um controle sobre a distribuição dos grupos orgânicos, podendo estar aleatoriamente na superfície do catalisador.⁶⁷

Já pela metodologia de co-condensação ou síntese direta o material a ser funcionalizado é obtido pela hidrólise/condensação do TEOS e o organosilano do tipo $(R'O)_3SiR$, similar ao preparo de uma SBA-15 típica. Um dos pontos positivos desse método é que os grupos orgânicos R são mais igualmente distribuídos.

Porém, não há uma boa organização dos poros podendo o material não apresentar uma mesoestrutura hexagonal se o conteúdo de organofuncionalizante estiver em alta concentração. Assim, este não deve estar em mais de 40% no meio de reacional. Além disso, o processo de retirada do surfactante deve ser realizado por extração com solventes e, muitas vezes, não é eficiente.⁶⁸ Por isso, diante dos pontos negativos da síntese direta, o método de pós funcionalização foi escolhido para sintetizar os materiais deste trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese da SBA-15

A SBA-15 foi sintetizada como relatado na literatura.⁵⁶ In frasco de 250 mL, dissolvendo 4 g de Pluronic P123 (Sigma-Aldrich) em 120 g de uma solução aquosa de ácido clorídrico 2 mol. L⁻¹ e 30 g de água destilada. A mistura foi agitada por 1h a 35°C. Em seguida, 8,5 g de tetraetilsilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) foi adicionado e a reação foi agitada sob a mesma temperatura por 24 h. O gel foi transferido para autoclave por mais 24 h a 100 °C. O sólido branco foi filtrado, lavado completamente com água destilada, seco no ar por 24 h, e calcinado por 10h a 550 °C (1°C min⁻¹).

4.2. Funcionalização da SBA-15 com aminas

Para a funcionalização da SBA-15 com aminas foi adaptada uma metodologia já reportada na literatura.^{69,70} Em um frasco schlenk de 100 mL foi pesado 1,0 g de Sn-SBA-15 previamente calcinada e mantida sob vácuo a 180°C por 5 h. Em seguida, sob atmosfera de argônio, foi disperso em 30 mL de tolueno 4 mmol do

organosilano apropriado (APTES, PAPTMS e IMPTES, Sigma Aldrich). A dispersão foi agitada a 115°C por 24 h. E, ao final, o sólido obtido foi filtrado, lavado com tolueno, diclorometano e etanol e seco sob temperatura ambiente por 24h.

4.3. Caracterização dos catalisadores

Os parâmetros estruturais foram avaliados pela técnica de difração de raios-X (DRX) com a amostra em forma de pó em um Rigaku Multiflex, empregando radiação $K\alpha\text{Cu}$ utilizando um passo de $0,01^\circ \text{ min}^{-1}$. A análise a baixo ângulo foi realizada entre $0,85$ a $3,5^\circ$ (2θ).

As análises foram efetuadas no laboratório de infravermelho no Departamento de Engenharia Química (DEQ) – UFSCar, em um espectrofotômetro Nicolet 4700 Nexus FT-IR da Thermo Fischer Scientific com detector MCT criogênico. As amostras puras foram compactadas à forma de pellets autossuportados, assim, espectros foram obtidos em intervalos de tempo e temperatura de secagem preestabelecidos, com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , em uma janela de CaF_2 com extensão de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidas pelo equipamento Carlo-Erba, modelo: EA 1108 no Departamento de Química-UFSCar.

Os perfis de perda de massa com a temperatura foram efetuados em um equipamento TGA-Q500, sob ar sintético a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de 25 - 900°C .

Os experimentos de fisissorção de nitrogênio à -196°C foram realizados no equipamento Micromeritics ASAP 2020. Primeiramente, as amostras foram submetidas ao processo de pré-tratamento, com uma rampa de $10^\circ \text{ min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 150°C , mantida por 600 minutos. A obtenção dos pontos se deu no intervalo de pressão relativa P/P_0 de 10^{-3} a $0,98$. A área superficial foi calculada a partir da isoterma por meio da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) no intervalo de pressão relativa de $0,05$ - $0,2 P/P_0$. Além disso, a área de microporos foi calculada por t-plot ou *statistical film thickness*, bem como o volume de microporos em função da equação de Harkins e Jura, no intervalo de $0,4$ a $0,6 \text{ nm}$ de espessura de filme que

apresentou uma linha reta.^{71,72} Já o volume total de mesoporos foi determinado pelo volume adsorvido na pressão parcial próxima a 0,95. Para o cálculo de distribuição de poros, a equação de Barrett-Joyner-Halanda (BJH) foi utilizada com a correção de espessura de Kruk-Jaroniec-Sayari, assim como é tipicamente feito para materiais tipo SBA-15.^{73,74,75}

Análises de Ms-RMN de ²⁹Si foram realizadas com amostras calcinadas no espectrômetro Bruker Avance III 400. Ao preencher o rotor de zircônia (80 µL), ele é submetido ao campo magnético e rotacionado no ângulo mágico de 54,74°. Os experimentos foram realizados pelo método HPDEC (High-power decoupled) na frequência de 5 kHz, com intervalo de obtenção (D₁) de 400 s e o número de scans foi de N_s = 256. O padrão de ²⁹Si utilizado foi o DSS (Trimetilsililpropanossulfonato de sódio). A deconvolução dos sinais de Si foi realizada no software PeakFit v4.12 em que fora aplicado a equação “Voigt Area G/L” para identificação dos sinais Q₂, Q₃ e Q₄. Além disso, a linha base utilizada foi “constante, D2”.

4.4. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em reatores de vidro de modo a investigar, em um primeiro momento, as melhores condições reacionais. Assim, parâmetros como massa de catalisador, solvente, proporção dos reagentes, tempo e temperatura foram modificados no decorrer do trabalho, sendo uma das condições utilizadas, por exemplo, 100 mg de catalisador, uma proporção de reagentes 2:1 (furfural/acetona), 90°C por 24h em tolueno. As reações foram interrompidas por resfriamento dos reatores em banho de gelo e alíquotas contendo 150 µL da mistura reacional foram diluídas para 5 mL em acetato de etila, sendo utilizado decano como padrão interno a uma concentração de 3,0 mmol.L⁻¹.

As soluções obtidas foram analisadas em um cromatógrafo a gás (Shimadzu QP20105) compreendendo um amostrador automático e acoplado a espectrômetro de massa (GC-MS). Para as análises foram empregadas as seguintes condições: coluna capilar Rtx-5MS com 30m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, operando em modo de impacto eletrônico a 70 eV; o hélio foi utilizado como gás transportador a um fluxo constante de 3,0 mL/min e volume de injeção de 1 µL EI

(razão de separação de 50: 1), sendo a temperatura de injeção 250°C e a temperatura da fonte iônica 260°C. A temperatura do forno foi programada a partir de 50°C (isotérmico durante 1 min) e aquecimento a uma taxa de 35°C/min para 300°C com um período de repouso de 30 segundos. Os espectros de massa foram obtidos a 70 eV em um intervalo de varredura de 0,5 s e fragmentos de 40 a 400 Da. Curvas de calibração dos produtos e do furfural foram previamente preparadas para obtenção de parâmetros como seletividade e conversão.

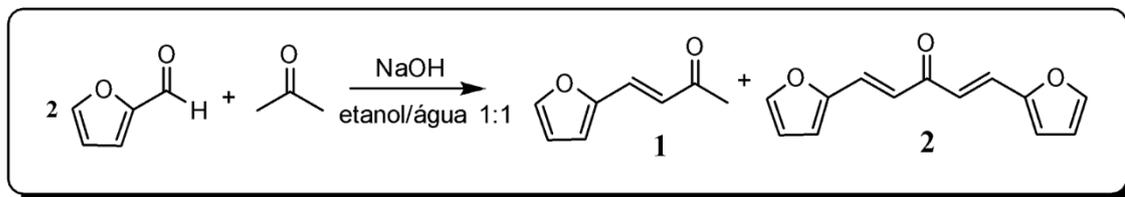
4.4.1. Teste de reuso

Para realização dos testes de reuso, primeiramente, cerca de 1,5 g do material SBA-15-APTES foi seca em uma estufa a 90°C por 1h. Posteriormente, foi pesado 100 mg do catalisador em 12 reatores de vidro e 2 mL da mistura reacional previamente preparada utilizando uma proporção 2:1 (furfural/acetona) foi transferida aos reatores com o auxílio de uma pipeta. Assim, os reatores foram colocados em um banho de óleo a 90°C permanecendo por 24h.

Após esse tempo, os reatores foram resfriados e alíquotas contendo a mistura reacional foram diluídas para análise no GC-MS. As misturas reacionais contendo os materiais testados foram transferidos em tubos do tipo Falcon de 50 mL, sendo centrifugados. Posteriormente, com a separação dos sobrenadantes, os catalisadores residuais foram lavados com acetato de etila e metanol cerca de duas vezes cada, repetindo a centrifugação até não ser observado cor do solvente utilizado.

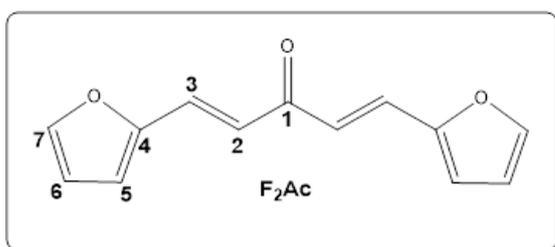
Assim, os tubos de centrifugação contendo os materiais recuperados foram secos em uma capela de exaustão por 24h. E no outro dia, foram repetidos os mesmos procedimentos de lavagem e recuperação adotados para o primeiro uso, colocando cerca de 10 reatores de vidro para reação.

4.4.2. Síntese e caracterização do padrão (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac)



A um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 0,769 g de furfural (8 mmol), 7 mL de etanol, 0,232 g de acetona (4 mmol) e 1 mL solução NaOH a 10% (m/v). A reação ficou sob agitação por 24 horas. Após este tempo, o meio foi neutralizado e adicionaram-se 5 mL de água e 20 mL de acetato de etila. Transferiu-se a mistura para um funil de decantação e extraiu-se com acetato de etila (3 x 10 mL). As fases orgânicas foram reunidas, secadas com sulfato de sódio anidro e o filtrado foi concentrado no evaporador rotatório sob vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (Hexano/Acetato de etila 4:1) obtendo-se o produto **2**.

O composto foi caracterizado por RMN de ¹H e ¹³C, sendo as análises feitas em um espectrômetro BRUKER DRX 400, usando CDCl₃ no preparo das amostras. Os deslocamentos químicos foram referenciados pelo sinal do TMS (δ=0), com unidades atribuídas em ppm. As constantes de acoplamento escalar (*J*) foram expressas em Hertz (Hz).



RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,51 (d, *J*= 5,6 Hz, H7), 7,48 (d, *J*= 15,6 Hz, H3), 6,92 (d, *J*= 15,6 Hz, H2), 6,69 (d, *J*= 3,6 Hz, H5) e 6,51-6,50 (m, 2H, H6).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 188,2 (C=O), 151,6 (C4), 145,1 (C7), 129,4 (C3), 123,3 (C2), 116,1 (C5) e 112,8 (C6).

A FIGURA 10 mostra o espectro de RMN de ¹H do padrão preparado neste trabalho. O multipletto na região de δ 6,50-6,51 foi atribuído aos hidrogênios H6

do anel furânico. O duplete em δ 6,69 integrando para dois hidrogênios foi atribuído aos hidrogênios H5.

Em seguida, há um outro duplete em δ 6,92 com $J= 15,6$ Hz, característico de compostos com isomeria *trans*,⁷⁶ atribuído aos dois hidrogênios H2. Na região de δ 7,47-7,52 é possível observar dois dupletos integrando para dois hidrogênios, em δ 7,48 com $J= 15,6$ Hz atribuído aos hidrogênios H3 e em δ 7,51 com $J= 5,6$ Hz atribuído aos hidrogênios H7.⁷⁷ O singleto observado em δ 7,26 é referente ao clorofórmio utilizado no preparo da amostra para análise. Além disso, a soma das integrais de todos os sinais é igual ao número de hidrogênios do composto F₂Ac.

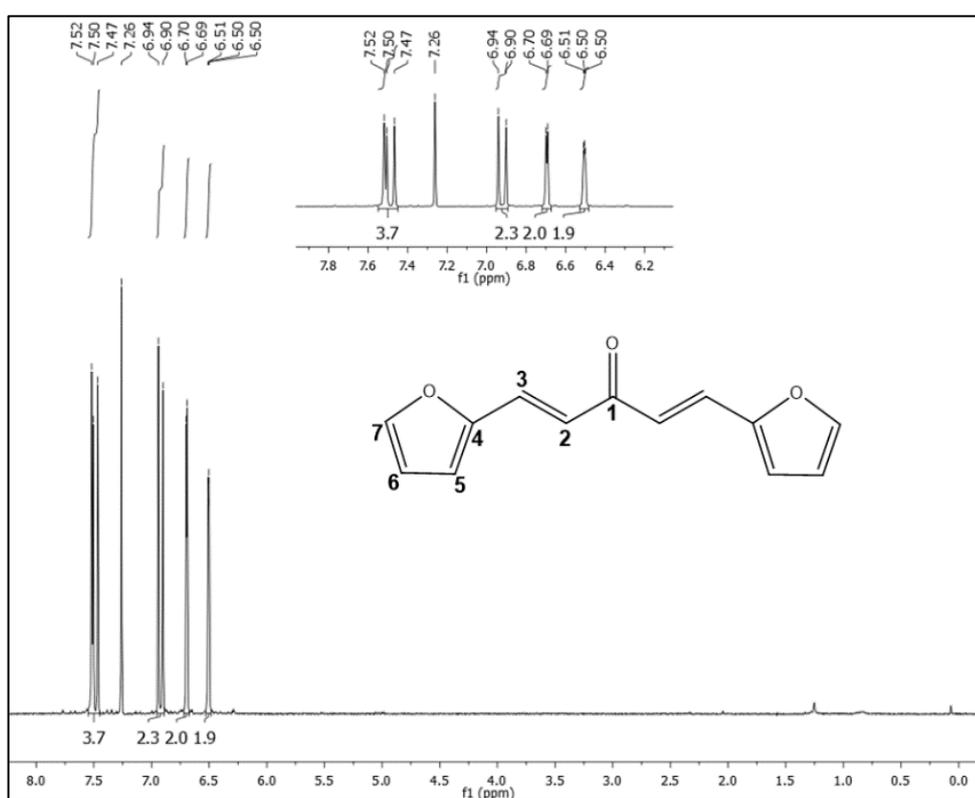


FIGURA 9. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de F₂Ac

No espectro de RMN de ¹³C do F₂Ac da FIGURA 16 foram observados todos os sinais esperados para o composto. Os sinais em δ 112,8 e 116,1 foram atribuídos aos carbonos C6 e C5 do anel furânico, respectivamente. Em δ 123,3 e 129,4 aparecem dois singletos relacionados aos carbonos da dupla ligação, C2 e C3, respectivamente. Já os sinais que aparecem em δ 145,1 e 151,6 foram atribuídos aos

carbonos do anel furânico C7 e C4, respectivamente. O singlete referente ao carbono da carbonila pode ser observado em δ 188,2. Assim, confirma-se a formação e pureza do composto desejado.

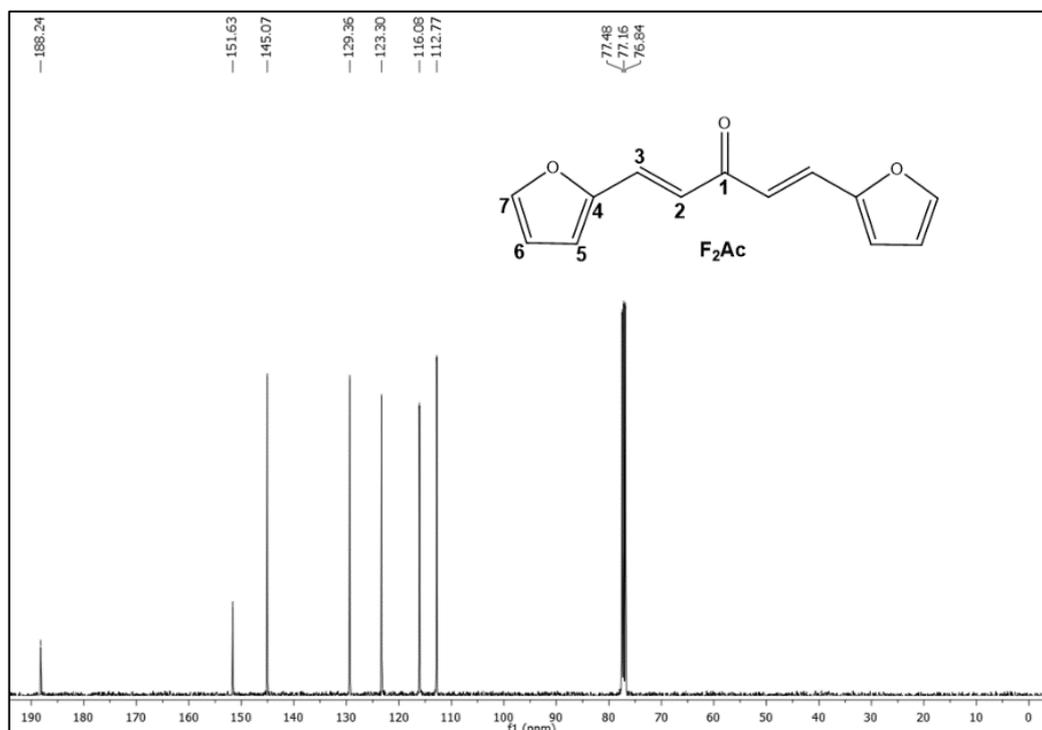


FIGURA 10. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de F_2Ac

4.4.3. Parâmetros de avaliação do desempenho catalítico

Foi calculado a conversão de furfural pela relação das concentrações de furfural no início e fim das reações, como mostrado na EQUAÇÃO 4.

$$X_F = \frac{C_{FO} - C_F}{C_{FO}} * 100 (\%) \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

Onde:

- X_F : Conversão de furfural
- C_{FO} : Concentração de furfural no início da reação
- C_F : Concentração de furfural no final da reação

Já as seletividades aos produtos de interesse foram obtidas pela relação entre as concentrações dos produtos e furfural mostradas pela EQUAÇÕES 5 e 6.

$$S_{FAC} = \frac{C_{FAC}}{C_{FO}-C_F} * 100 (\%) \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

Onde:

- S_{FAC} : Seletividade ao produto FAc
- C_{FAC} : Concentração do produto FAc
- C_{FO} : Concentração de furfural no início da reação
- C_F : Concentração de furfural no final da reação

$$S_{F_2Ac} = \frac{2 * C_{F_2Ac}}{C_{FO}-C_F} * 100 (\%) \quad \text{EQUAÇÃO 6}$$

Onde:

- S_{F_2Ac} : Seletividade ao produto F_2Ac
- C_{F_2Ac} : Concentração do produto F_2Ac
- C_{FO} : Concentração de furfural no início da reação
- C_F : Concentração de furfural no final da reação

Os valores de TON foram calculados pela EQUAÇÃO 7.

$$\text{TON} = \frac{(\text{mol produto ou reagente convertido})}{(\text{mol de sítio catalítico})} \quad \text{EQUAÇÃO 7}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Difração de Raio-X

Foram feitas análises de difração de Raios-X para verificar a formação de um material com estrutura típica SBA-15. Assim, como é mostrado na FIGURA 11, observa-se um difratograma que apresenta todos os picos referentes aos planos hkl (100), (110) e (200) típicos de um material com estrutura hexagonal e simetria $p6mm$,

indicando que houve a formação de um material SBA-15 desejado e que há uma boa organização estrutural dos poros.⁵⁵

Os difratogramas para os materiais da família SBA-15 funcionalizados com os três diferentes agentes silanizantes se encontram na FIGURA 11, assim como a amostra precursora para fins de comparação. Como podemos observar, em todos os difratogramas dos materiais modificados superficialmente são observados os três picos referentes aos planos (100), (110) e (200), indicando um bom ordenamento dos poros a longo alcance. Assim, ao comparar com o difratograma do material SBA-15 precursor é possível afirmar que mesmo com a funcionalização não houve uma desorganização a nível estrutural e os catalisadores mantêm sua organização hexagonal dos poros, como é reportado em trabalhos que utilizam do mesmo procedimento de síntese.⁷⁸

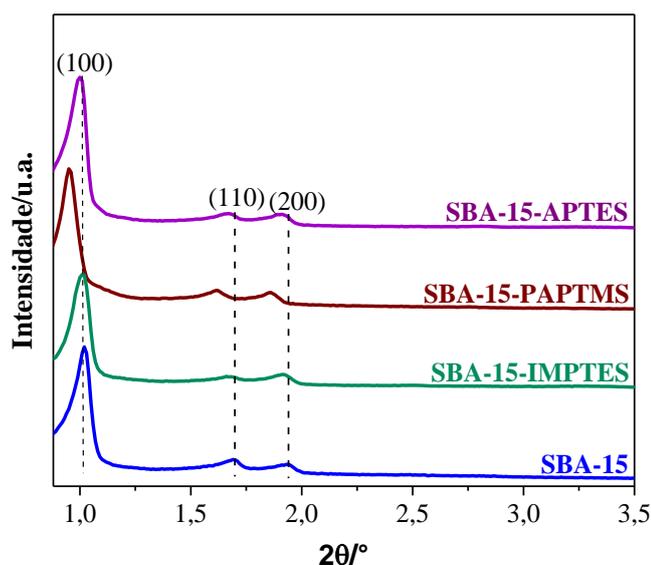


FIGURA 11. Difratogramas comparativos de materiais SBA-15 e SBA-15 modificados superficialmente

5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (MAS-RMN)

As análises de RMN de ^{29}Si foram realizadas visando confirmar a modificação superficial, uma vez que evidenciam a natureza e ambiente químico das espécies de Si presentes nos materiais (FIGURA 12). Assim, são esperados sinais

em δ -110 ppm (Q^4) que estão relacionados a espécies de Si em ligação com quatro átomos de oxigênio em unidades de repetição do tipo “Si-O-Si”. Já os sítios Q^3 e Q^2 que aparecem em δ -102 e -92 ppm, respectivamente, estão relacionados às espécies de Si com silanóis adjacentes. Além disso, sinais em δ -65 e -57 ppm estão relacionadas às espécies de Si derivadas do agente funcionalizante, sítios T^3 e T^2 , respectivamente.⁶⁷

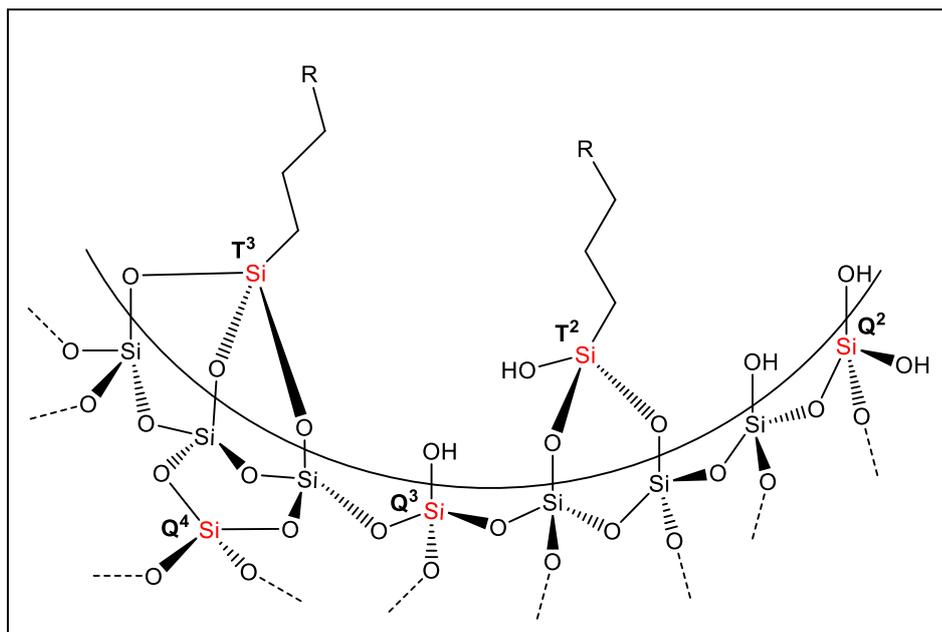


FIGURA 12. Representação das espécies de Si presentes no material funcionalizado

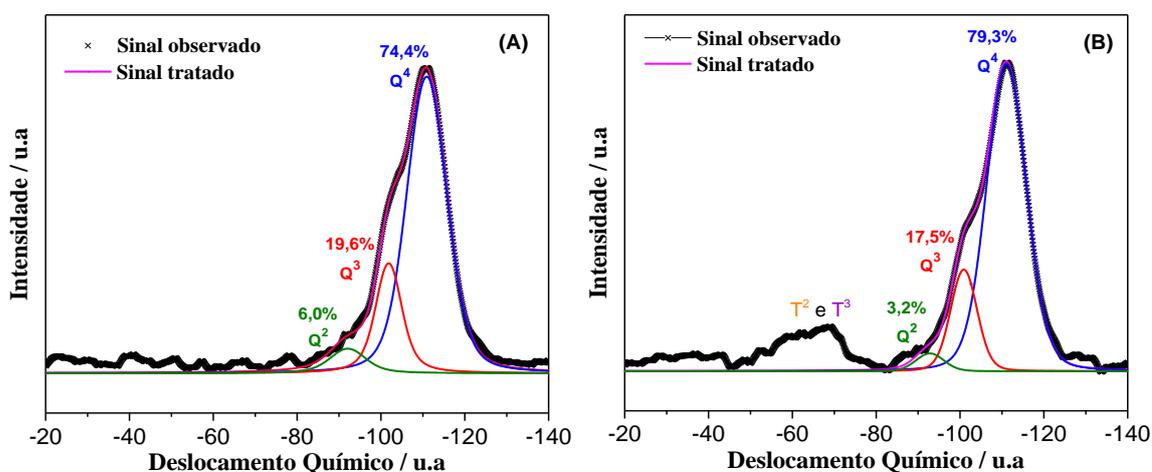


FIGURA 13. Deconvolução dos sinais de RMN tratados de ^{29}Si no estado sólido pelo método HPDEC de materiais SBA-15 (A) e SBA-15-APTES (B)

Como pode ser observado na FIGURA 13B, não houve uma redução significativa das intensidades dos sinais referentes aos sítios Q^3 e Q^2 comparados aos do material precursor SBA-15, que indicariam, como esperado, um consumo dos silanóis isolados na funcionalização. Apesar disso, no espectro do material funcionalizado foram observados dois sinais, não muito distinguíveis entre si, referentes às espécies T^2 e T^3 na faixa de δ -73 e -54 ppm. O que poderia indicar uma modificação superficial desse material.⁷⁹ Contudo, as análises de RMN de ^{29}Si não foram conclusivas e, por isso, não foram feitas as de outros materiais sintetizados neste trabalho.

5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises espectroscópicas no Infravermelho à 200°C foram realizadas para confirmar a funcionalização dos materiais SBA-15, uma vez que há uma diminuição na quantidade de silanóis livres após a síntese desses materiais, como foi mostrado na FIGURA 8 (seção 3.5). Em todos os espectros, como esperado, foi possível observar a diminuição da intensidade das bandas relacionadas ao estiramento de ligações O-H referentes aos silanóis isolados da superfície por volta de $3735\text{-}3730\text{ cm}^{-1}$ em relação ao material precursor, confirmando que houve a modificação superficial dos catalisadores e, além disso, bandas referentes aos modos vibracionais de grupos funcionais presentes nos agentes silanizantes.

Por exemplo, no espectro do material SBA-15-APTES (FIGURA 14A) são observadas bandas em 3605 cm^{-1} relacionada ao estiramento de ligações O-H de silanóis com interações de H, 3369 e 3302 cm^{-1} relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico de ligações N-H, 2932 e 2865 cm^{-1} (estiramento assimétrico e simétrico de ligações C-H de carbono sp^3 , respectivamente) e em 1595 cm^{-1} a deformação angular de ligações N-H.⁷⁹

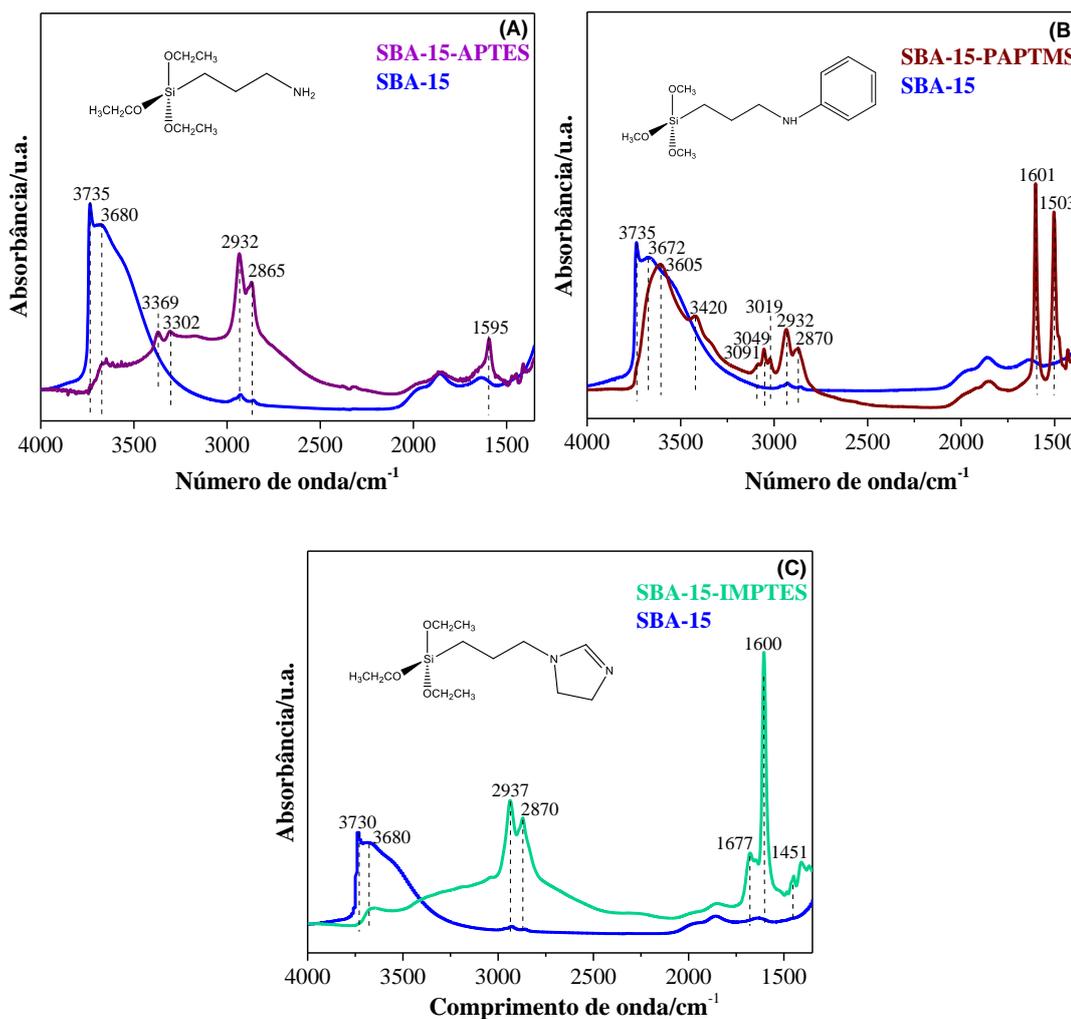


FIGURA 14. Espectros no Infravermelho de materiais SBA-15 funcionalizados com APTES (A), PAPTMS (B) e IMPRES (C)

Para o material SBA-15-PAPTMS, foi possível observar no espectro da FIGURA 14B uma banda relacionada ao estiramento de ligações N-H em 3420 cm^{-1} , $3091\text{-}3019 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento de ligações C-H de carbono sp^2 e ligações C-H de carbono sp^3 em 2932 e 2870 cm^{-1} (assimétrico e simétrico, respectivamente). Além disso, é observado bandas devido ao estiramento de ligações C=C e deformação angular de ligações N-H em $1601\text{-}1503 \text{ cm}^{-1}$.

Por sua vez, a FIGURA 14C mostra o espectro comparativo de materiais SBA-15. Não é observado bandas relacionadas ao estiramento de ligações N-H pelo fato do agente funcionalizante ter em sua estrutura aminas terciárias. Já em 2937 e 2870 cm^{-1} bandas referentes ao estiramento de ligações $C_{sp^3}\text{-H}$ (assimétrico e

simétrico, respectivamente) e em 1600 cm^{-1} uma banda intensa atribuída ao estiramento de ligações C=N.⁸⁰

5.1.3. Fisissorção de Nitrogênio à -196°C

Para verificar se houve uma alteração nas propriedades texturais após a funcionalização, foram feitas análises de Fisissorção de N_2 à -196°C de duas amostras representativas deste trabalho. Como pode ser observado na FIGURA 15A, as isotermas são do tipo IVa, características de materiais SBA-15.⁸¹ Além disso, mesmo com a funcionalização o loop de Histerese do tipo H1 se mantém, indicando que não houve um bloqueio dos poros que poderia alterar a forma deles.

Ademais, a FIGURA 15B traz a distribuição de poros calculado pela equação Barrett-Joyner-Halanda (BJH) por meio do ramo de adsorção para os materiais SBA-15 e SBA-15-APTES. Observa-se que ambos apresentam uma distribuição mais estreita de poros, indicando uma boa organização a nível estrutural⁷⁹ e que corrobora as análises dos difratogramas (FIGURA 11). Além disso, houve uma redução no diâmetro de poro (8,4 nm) para o material funcionalizado em relação ao material precursor (9,2 nm), que poderia estar relacionado ao próprio comprimento da cadeia alquil do agente silanizante.⁷⁰

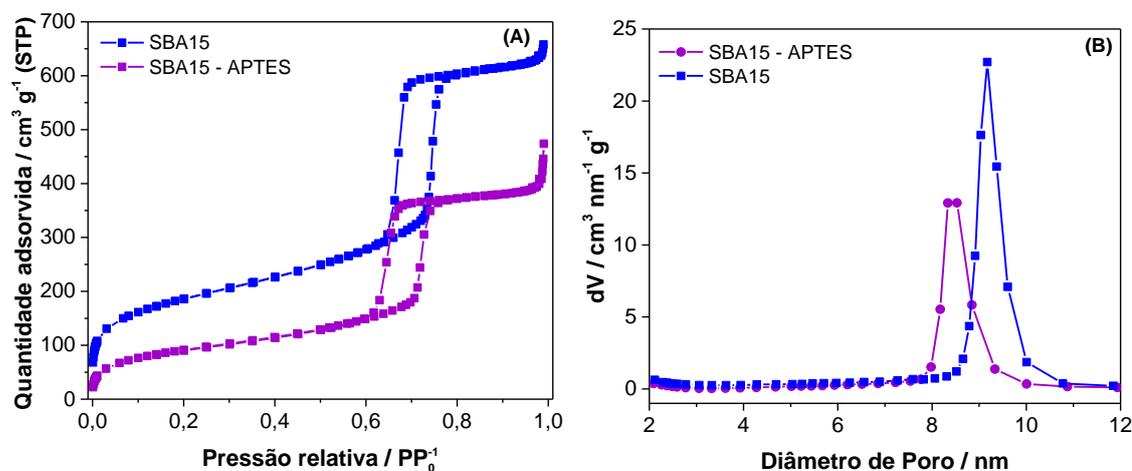


FIGURA 15. Isotermas de Nitrogênio à -196°C da SBA-15 e SBA-15-APTES (A) e distribuição do tamanho de poros (B)

TABELA 2. Propriedades texturais para os materiais SBA-15 e SBA-15-APTES

| Amostras | $S_{\text{BET}}^{(a)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | $V_{\text{total}}^{(b)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | $D_p^{(c)}$ (nm) | $S_{\text{micro}}^{(d)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | $V_{\text{micro}}^{(d)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) |
|---------------------|--|---|---------------------|--|---|
| SBA-15 | 667 | 0,96 | 9,2 | 187 | 0,8 |
| SBA-15-APTES | 336 | 0,60 | 8,4 | 54 | 0,02 |

(a) Área superficial calculada pela equação de BET; (b) Volume total de poros $P/P \approx 0,95$; (c) Diâmetro de poros calculado por BJH de adsorção; (d) Área e volume de microporos calculados pelo método t-plot.

Como pode ser observado na TABELA 2, todas as propriedades texturais sofreram uma redução após a funcionalização. Isso poderia estar relacionado com o ganho de massa com a adição do aminosilano que possui um valor de área pouco significativo, mas que contribui para a diminuição da área superficial e volume total e de microporos, já que o agente funcionalizante APTES ocupa um espaço que antes moléculas de N_2 estariam adsorvidas.^{79,82}

5.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Pelas análises dos espectros no Infravermelho, por exemplo, a funcionalização dos materiais foi confirmada. Contudo, para verificar a faixa de temperatura na qual os agentes funcionalizantes são decompostos e, conseqüentemente, calcular a quantidade de aminosilano presente nos catalisadores. A variação de massa com a temperatura é mostrada na FIGURA 16.

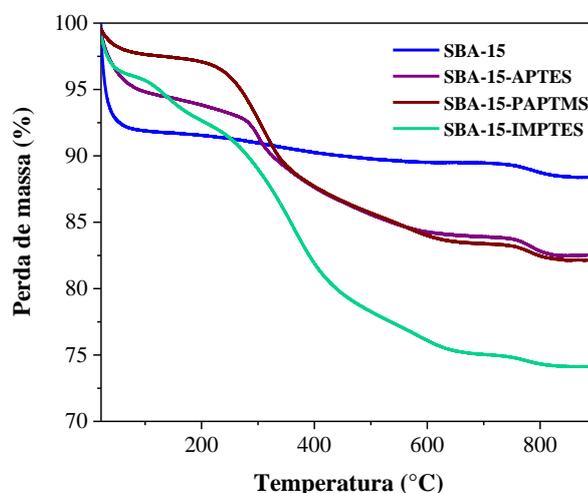


FIGURA 16. Perfil comparativo de perda de massa com a temperatura de materiais SBA-15

TABELA 3. Perdas percentuais de massa por faixa de temperatura

| Materiais | Perda de massa (%) | | |
|----------------------|--------------------|-----------|-----------|
| | 20-200°C | 200-700°C | 700-900°C |
| SBA-15 | 8,5 | - | 1,1 |
| SBA-15-APTES | 6,2 | 8,8 | 1,3 |
| SBA-15-PAPTMS | 2,9 | 13,7 | 1,2 |
| SBA-15-IMPRES | 7,3 | 17,7 | 0,9 |

Como pode ser observado na TABELA 3, na primeira faixa de temperatura de 20-200°C há a liberação de moléculas de água que estariam fisissorvidas. Além disso, o material precursor SBA-15 apresenta um maior teor de água comparado aos materiais funcionalizados, o que poderia estar relacionado a hidrofobicidade da superfície dos catalisadores, já que os aminossilanos possuem uma cadeia com 3 átomos de carbono que poderiam diminuir as interações dos silanóis com as moléculas de água.

Já na faixa de 200-700°C há a degradação dos agentes orgânicos que foram utilizados para a modificação superficial e, agora, somente os catalisadores amino-SBA-15 possuem uma expressiva perda de massa comparados ao precursor, o que confirmaria a funcionalização. Além disso, em 700-900°C há a perda de água do processo de condensação dos silanóis que continuam livres na superfície dos materiais, como já é reportado na literatura para materiais dessa classe.¹⁸

5.1.5. Análise elementar CHN

Com o objetivo de calcular o número de sítios e confirmar a quantidade de aminossilano presentes nos materiais, foram realizadas análises elementares CHN. A TABELA 4 traz a relação dos teores de cada elemento para os materiais sintetizados.

TABELA 4. Teor de C, H e N nos materiais sintetizados

| | C (%) | H (%) | N (%) | Nº sítios (mmolN/g) |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------------|
| SBA-15-APTES | 6,27 | 2,47 | 2,05 | 1,46 |
| SBA-15-PAPTMS | 10,62 | 2,04 | 1,42 | 1,01 |
| SBA-15-IMPTEs | 11,55 | 3,29 | 4,29 | 3,06 |

Como pode ser observado na TABELA 4, a partir do teor de Nitrogênio foi possível o cálculo do número de sítios de cada catalisador.⁶⁴ Além disso, o número de sítios do material SBA-15-IMPTEs é maior comparado aos outros porque possui uma amina com dois átomos de Nitrogênio. Logo, a partir dos dados obtidos por TGA e CHN foi possível o cálculo da quantidade de aminossilano presente nos materiais. Assim, a TABELA 5 traz esses valores de forma comparativa.

TABELA 5. Teores de agente silanizante para os materiais sintetizados

| | Quantidade de aminossilano por TGA (mmol/g) | Quantidade de aminossilano por CHN (mmol/g) |
|----------------------|--|--|
| SBA-15-APTES | 1,52 | 1,46 |
| SBA-15-PAPTMS | 1,02 | 1,01 |
| SBA-15-IMPTEs | 1,59 | 1,53 |

Como pode ser observado na TABELA 5, as quantidades de aminossilano variaram um pouco entre os materiais, sendo o catalisador SBA-15-PAPTMS que apresenta o menor teor. Isso poderia estar relacionado ao volume do aminossilano PAPTMS que dificultaria o acesso dessas moléculas as regiões de menor diâmetro de poro, como os microporos. Corroborado pelas análises do espectro no Infravermelho (seção 5.1.2) que evidenciam uma quantidade significativa de silanóis com interações de H mesmo após a funcionalização. Além disso, a partir das análises de fisissorção de N₂ para o material SBA-15-APTES ficou evidente que essas regiões sofreram uma significativa modificação superficial (seção 5.1.3). Por fim, as quantidades encontradas utilizando os dados obtidos por análises CHN e termogravimétricas foram bem próximas.

5.2. Testes catalíticos

5.2.1. Condensação aldólica do furfural com acetona

Em um primeiro momento, foi realizado um ensaio catalítico prévio com materiais amino-SBA-15 a fim de eleger o material com melhor performance e aprofundar a investigação dos parâmetros reacionais. A FIGURA 17 mostra os resultados em termos de conversão e seletividade aos produtos formados neste teste.

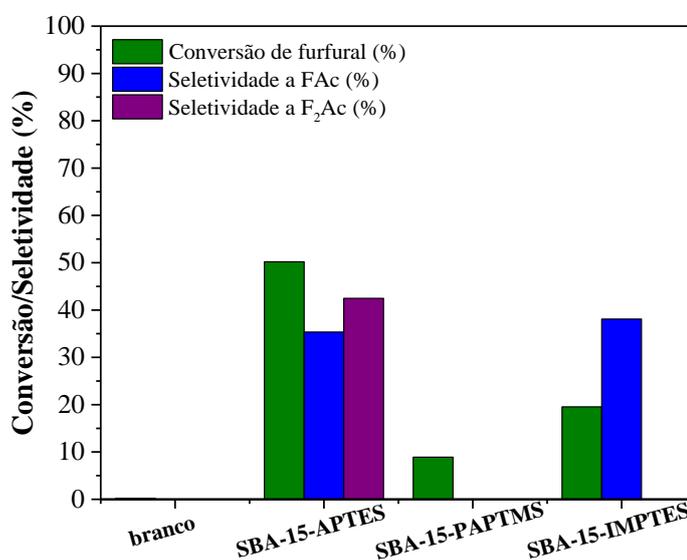


FIGURA 17. Conversões e seletividades para os catalisadores amino-SBA-15. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 100 mg de material por 24h a 90°C em tolueno

Como pode ser observado, o material que apresentou a maior conversão de furfural, cerca de 50%, foi o com o agente funcionalizante APTES. Já o material com o agente funcionalizante PAPTMS obteve uma baixa conversão de furfural, não produzindo nenhum dos produtos esperados. Em relação a seletividade ao composto (*E*)-4-(furan-2-il)but-3-en-2-ona (FAc) ficou bem próxima a do material SBA-15-IMPOTES e do produto desejado (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il) penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac) o catalisador SBA-15-APTES apresentou o melhor resultado, cerca de 42% de seletividade.

A análise dos dados de número de Turnover (TON) (FIGURA 18) mostram o desempenho catalítico do material SBA-15-APTES que apresentou um consumo de furfural por sítio catalítico de cerca de 4 vezes e 2,75 vezes comparados aos materiais funcionalizados com os agentes PAPTMS e IMPTES, respectivamente. Já em relação a produção de FAc por sítio catalítico, foi cerca de 2 vezes superior ao obtido pelo catalisador SBA-15-IMPOTES.

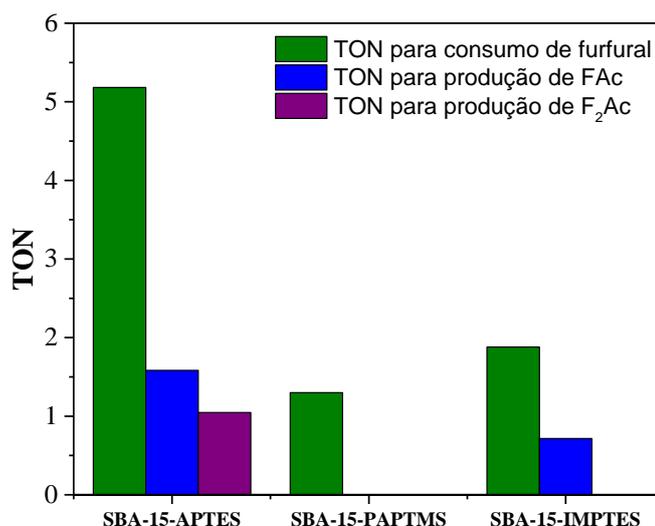


FIGURA 18. Valores de TON para consumo de furfural e formação de FAc e F₂Ac para os catalisadores amino-SBA-15

Algumas hipóteses podem ser levantadas visando explicar a atividade desses catalisadores. Ao analisar o agente IMPTES, o seu ácido conjugado é estabilizado por ressonância (FIGURA 19). Logo, o átomo de Nitrogênio sp^2 parece ter uma maior basicidade comparado ao outro átomo hibridizado sp^3 , indicando que todos os sítios presentes no material SBA-15-IMPOTES podem não ser ativos nessa reação. O que poderia explicar os resultados observados para esse catalisador. Contudo, mesmo sendo mais forte, o par de elétrons do átomo de Nitrogênio sp^2 já é por natureza menos disponível comparado ao do átomo de Nitrogênio sp^3 presente no material SBA-15-APTES, o que poderia explicar o melhor resultado de seletividade para F₂Ac observado para esse catalisador. Além disso, o aminossilano APTES apresenta apenas um grupo alquil ligado ao átomo de Nitrogênio, que poderia facilitar a aproximação do par de elétrons a um centro eletrofílico.

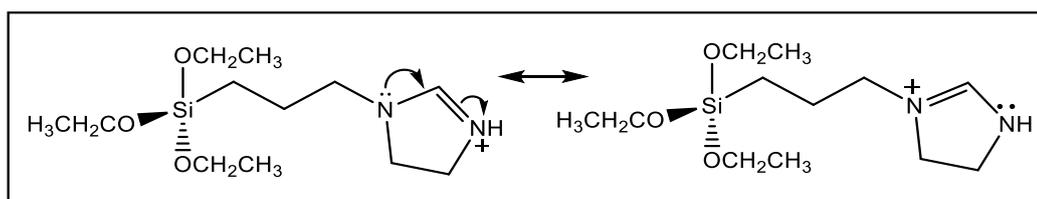


Figura 19. Estruturas de ressonância para o ácido conjugado da amina do material SBA-15-IMPRES

Por sua vez, o material SBA-15-PAPTMS apresentou uma baixa conversão de furfural não sendo formado nenhum dos produtos esperados. Logo, esses resultados poderiam estar relacionados com a deslocalização eletrônica do par de elétrons da amina no anel aromático⁶⁶(FIGURA 20), ficando indisponível para a ação catalítica. Assim, a força da base pode influenciar a atividade dos catalisadores sintetizados a qual segue a ordem de basicidade das aminas presentes na superfície dos materiais, sendo: APTES>IMPRES>PAPTMS.

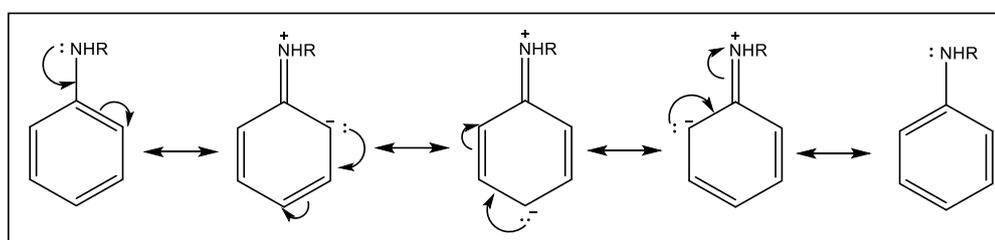


FIGURA 20. Estruturas de ressonância da amina presente no catalisador SBA-15-PAPTMS.

Através dos resultados anteriores, foi selecionado o material SBA-15-APTMS, assim, a FIGURA 21 mostra os resultados do ensaio catalítico que reuniu alguns dos melhores parâmetros reacionais e avaliou o fator tempo.

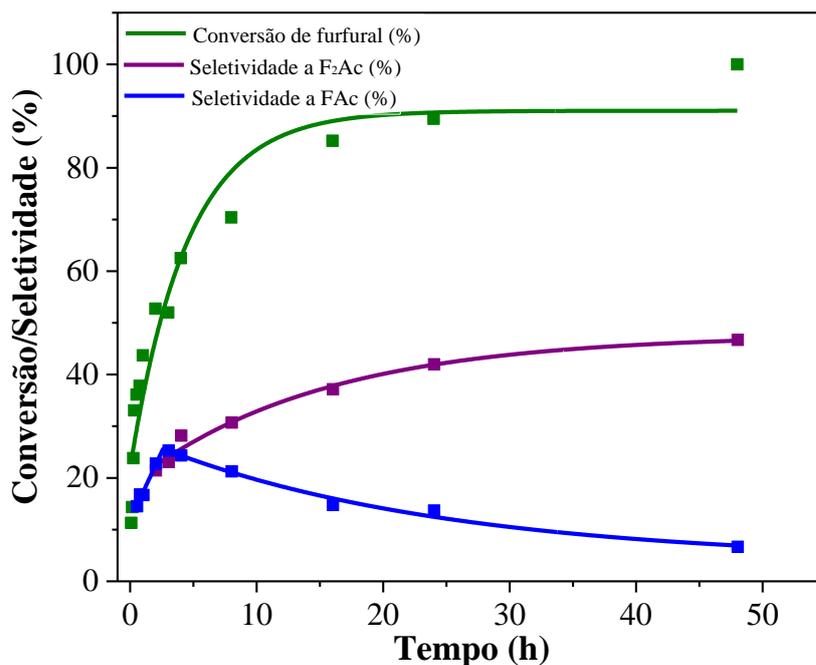


FIGURA 21. Conversão de furfural catalisada pelo material SBA-15-APTES. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 200 mg de material a 90°C em tolueno

Como pode ser observado, o melhor resultado de seletividade a F₂Ac (próximo a 50%) foi atingido em 48h. Além disso, o perfil de conversão/seletividade com o tempo é similar ao de reações consecutivas (FIGURA 6).⁸³ Portanto, com esse ensaio catalítico fica claro e é confirmado que o material SBA-15-APTES apresenta a melhor atividade. Assim, a partir dessa seção, serão mostrados testes que avaliaram os efeitos de outros parâmetros na reação de condensação aldólica entre o furfural e a acetona. O primeiro fator que foi avaliado é a temperatura e a FIGURA 22 reúne os resultados obtidos para esse conjunto de testes.

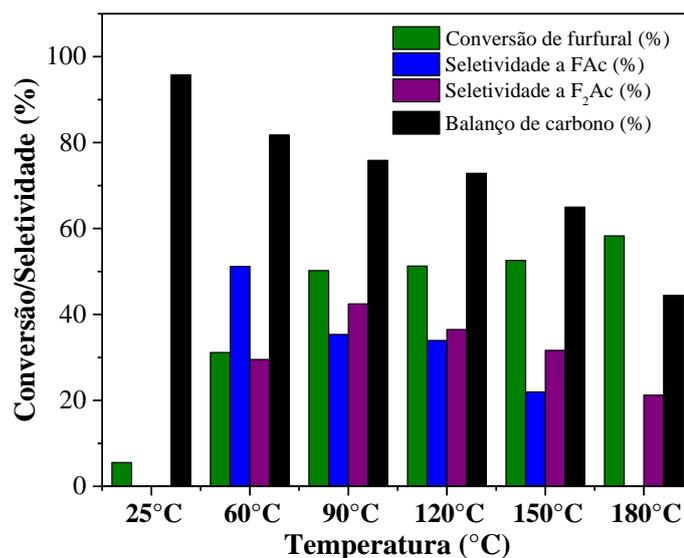


FIGURA 22. Conversão de furfural catalisada pelo material SBA-15-APTES. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 100 mg de material, por 24h em tolueno

Por meio desse ensaio catalítico é possível tirar algumas informações com análise dos resultados (FIGURA 22). Ao analisar o balanço de carbono é observado que em 180°C alcança 44%, o menor valor entre as temperaturas testadas, sugerindo a existência de reações paralelas e que não são desejáveis.

Agora ao analisar a seletividade ao produto (*E*)-4-(furan-2-il)but-3-en-2-ona (FAc), observa-se que diminui a partir da reação realizada a 60°C até ser totalmente consumido para a formação do composto (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac) a 180°C. Já em relação a seletividade a F₂Ac, apresenta o maior valor a 90°C (cerca de 42%). Assim, é observado sua diminuição em temperaturas superiores a 90°C acompanhada da perda de atividade do material com a degradação dos reagentes. Com esse estudo fica claro que a temperatura é um fator determinante para favorecer a formação de um produto ou outro. Prova disso, é que o resultado de seletividade ao F₂Ac é superior ao obtido por material zeolítico Sn-Beta (próximo de 20%) depois de 6h a 160°C reportado na literatura.¹⁹

A partir desse ensaio, ficou claro que a temperatura de 90° garante os melhores resultados em termos de seletividade para F₂Ac. Assim, o próximo parâmetro avaliado foi a proporção dos reagentes (furfural/acetona). A FIGURA 23 traz os resultados em termos de conversão e seletividade aos produtos da reação. Como pode ser observado, a conversão de furfural aumenta até atingir 100% quando

é utilizada uma proporção de 1:4 (furfural/acetona). De forma que o balanço de carbono quase fecha em 100%, indicando que não há reações indesejáveis. Assim, quando não é empregado um excesso de acetona (razão 4:1), a conversão chega seu menor valor (31%) com a queda do balanço de carbono, favorecendo as reações que produzem huminas.

Já em relação aos produtos, é observado uma clara tendência, menores razões furfural/acetona favorecem a formação do (*E*)-4-(furan-2-il)but-3-en-2-ona (FAc). De forma que a seletividade ao produto FAc é cerca de 84% quando é utilizada a proporção 1:4 (furfural/acetona). Além disso, o produto de maior interesse (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac) é favorecido em proporções que utilizam excesso de furfural, de forma que, por exemplo, a seletividade a esse composto chega a 42% (razão 2:1). Apesar do balanço de carbono chegar a 76%, mostrando que há reações paralelas indesejáveis quando se utiliza essa proporção o material SBA-15-APTES

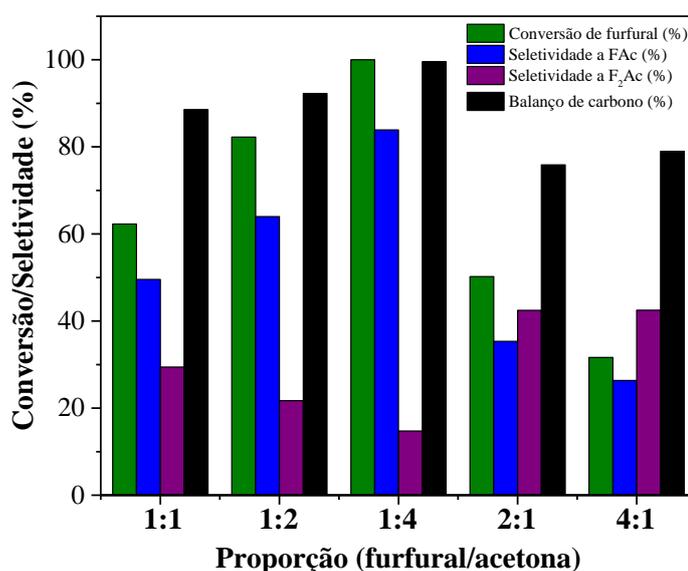


FIGURA 23. Conversões e seletividades para o catalisador SBA-15-APTES. Condições reacionais: 100 mg de material por 24h a 90°C em tolueno

Esses resultados são condizentes com que é reportado em alguns trabalhos da literatura.^{43,45} Mas algo a se pensar seria o porquê o produto (*E*)-4-(furan-2-il)but-3-en-2-ona (FAc) é favorecido quando é empregado um excesso de acetona.

Uma hipótese seria a de que o excesso desse reagente promove o deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos, levando a formação preferencial do produto FAc (composto α,β -carbonílico estabilizado pelo sistema conjugado⁸⁴) com grande parte do furfural presente no meio reacional. Assim, a produção do (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac) não é favorecida, uma vez que seria necessária outra molécula furfural que não está em concentração suficiente para reagir com o produto FAc.

Ao finalizar a análise dos resultados obtidos nesse ensaio catalítico, conclui-se que a proporção dos reagentes influencia no aumento da seletividade de um produto em relação ao outro, sendo a que garante a melhor seletividade para F₂Ac a 2:1 (furfural/acetona). Contudo, há mais parâmetros que podem ser modificados e o próximo que foi avaliado é a massa de catalisador. Assim, a FIGURA 24 mostra os resultados obtidos nesse ensaio.

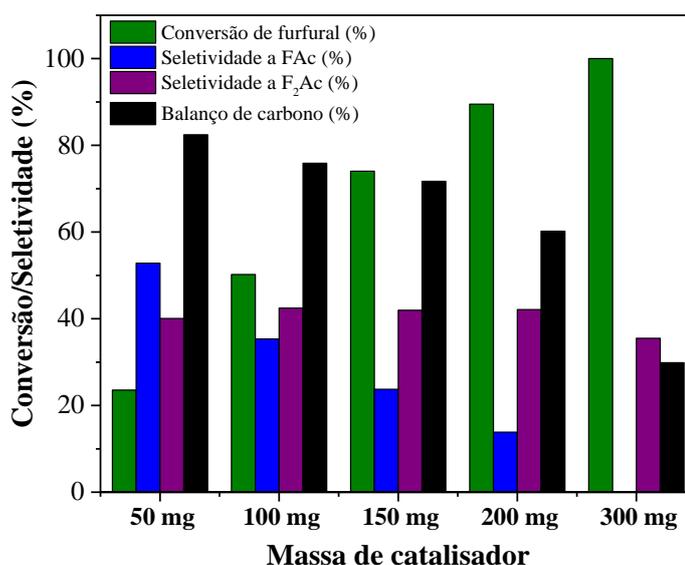


FIGURA 24. Conversão de furfural catalisada pelo material SBA-15-APTES. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), a 90°C e por 24h em tolueno

Com a análise da FIGURA 24, podem ser obtidas informações interessantes sobre esse sistema catalítico. Quando a reação acontece com 50 mg, a conversão fica em torno de 23%, atingindo o maior valor de seletividade a FAc (52%) e cerca de 40% para F₂Ac. Já em relação ao balanço de carbono fica em 82%.

Contudo, quando há um aumento dessa massa, por exemplo, de cerca de 6 vezes, ocorre a completa conversão de furfural e a seletividade a F₂Ac diminui e atinge o valor de 35%, não sendo observado o primeiro produto de condensação aldólica, indicando que o emprego de 300 mg de catalisador favorece sua desativação. Já para o FAc a massa de catalisador parece influenciar em sua formação, de forma que quando é empregado 50 mg do material, menor massa utilizada nesse estudo, a sua produção é favorecida. Ou seja, há menos locais de ocorrência da reação entre o furfural e o FAc para a produção do F₂Ac de maior interesse.

Além disso, ao aumentar a quantidade de catalisador de 50 mg até 200 mg, não reflete em um aumento na seletividade a F₂Ac, a qual é bem similar para os experimentos realizados não sendo influenciada pela quantidade de sítios do catalisador investigado. Contudo, como pode ser observado na FIGURA 24, quando é utilizado 200 mg a conversão de furfural chega próxima a 100%. Assim, como forma de verificar se um aumento no tempo para 48h e mudanças no sistema de solvente poderiam levar a melhores resultados relacionados a seletividade para F₂Ac, o próximo ensaio catalítico avaliou alguns solventes na atividade do catalisador. A FIGURA 25 mostra os resultados de conversão e seletividade obtidos nesse teste.

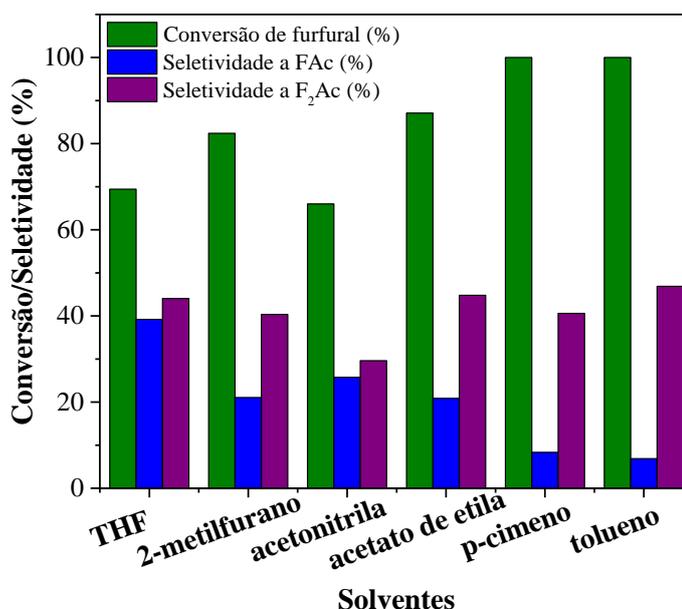


FIGURA 25. Conversões e seletividades para o catalisador SBA-15-APTES. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 200 mg de material por 24h a 90°C

Ao analisar a FIGURA 25, observa-se que a formação do primeiro produto de condensação aldólica é favorecida em solventes de maior polaridade, como o THF e acetonitrila, isso fica claro ao olhar os dados de TON (FIGURA 26). Para a reação feita em THF, a quantidade de FAc formado por sítio catalítico é o maior apresentado chegando a 1,41. A seletividade a FAc aumenta na seguinte ordem dos solventes utilizados: THF > acetonitrila > 2-metilfurano = acetato de etila > tolueno > p-cimeno.

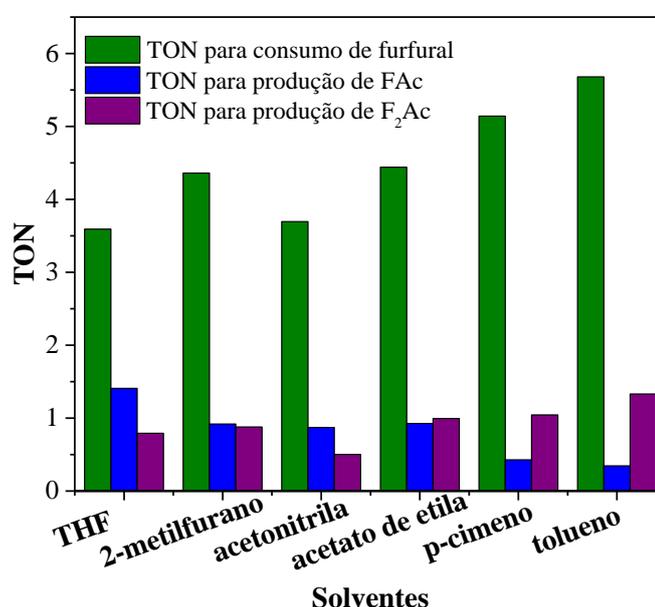


FIGURA 26. Valores de TON para consumo de furfural e formação de FAc e F₂Ac para o catalisador SBA-15-APTES em diferentes solventes

O melhor resultado de seletividade para F₂Ac (47%) é obtido em tolueno, chegando a 7% de seletividade para FAc e com a completa conversão de furfural. Corroborado pelo maior valor de TON para produção de F₂Ac por sítio catalítico (1,33) e de consumo para o furfural por sítio catalítico de 5,68. Embora a reação em THF atinja uma seletividade próxima a feita em tolueno somente é convertido 69% de furfural. Assim, os valores de TON para produção de F₂Ac diminuem na seguinte ordem: tolueno>p-cimeno>acetato de etila>2-metilfurano>THF>acetonitrila.

Além disso, ao final desses ensaios catalíticos é possível concluir que o material SBA-15-APTES é comparável ou até mesmo apresenta seletividade e rendimento para F₂Ac superiores aos materiais básicos reportados na literatura (TABELA 6), mostrando que o objetivo deste trabalho foi alcançado.

TABELA 6. Atividade catalítica na reação de condensação aldólica entre o furfural e a acetona de materiais básicos reportados na literatura

| Materiais | Conversão (%) | Seletividade FAc (%) | Seletividade F ₂ Ac (%) | Rendimento FAc (%) | Rendimento F ₂ Ac (%) |
|--|---------------|----------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| SBA-15-APTES | 100 | 7 | 47 | 7 | 47 |
| MgO-ZrO ₂ ⁴³ | 81,4 | 14,7 | 61,5 | 12 | 50 |
| 0,7K-N-BEA ¹¹ | 77,8 | 67,2 | 17,6 | 52,3 | 13,7 |
| MgF _{0,5} (OH) _{1,5} ⁴⁵ | 34 | 34 | 50 | 11,6 | 17 |

5.2.2. Teste de reuso

Uma vez que o material SBA-15-APTES apresentou os melhores resultados, sobretudo, de seletividade a F₂Ac foi feito um ensaio com este catalisador para avaliar a possibilidade de reuso. Os resultados são mostrados na FIGURA 27, como pode ser observado, no primeiro uso há bons resultados de conversão (65%) e seletividade a F₂Ac cerca de 42%. Entretanto, quando é feita a reutilização do catalisador a conversão cai drasticamente (8%) acompanhada da perda total de sua atividade, que pode estar associado a deposição de material carbonáceo na superfície do catalisador, desativando os sítios.⁴³

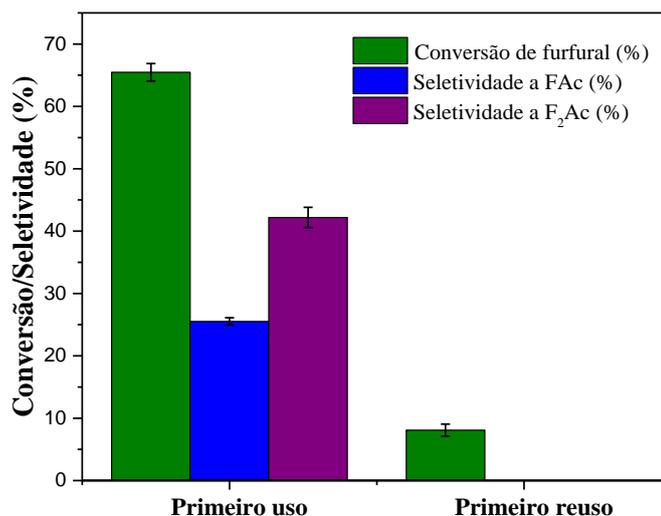


FIGURA 27. Resultados de conversão e seletividade para o catalisador SBA-15-APTES em dois usos. Condições reacionais: 2:1 (furfural/acetona), 100 mg de material por 24h a 90°C em tolueno

Assim, para confirmar essa hipótese foi feita uma análise termogravimétrica (TGA) da amostra SBA-15-APTES após o primeiro uso, quando há a desativação. A FIGURA 28 apresenta os perfis de massa do catalisador de forma comparativa. E para uma melhor visualização, a TABELA 7 traz os percentuais de perdas de massa em faixas específicas de temperatura.

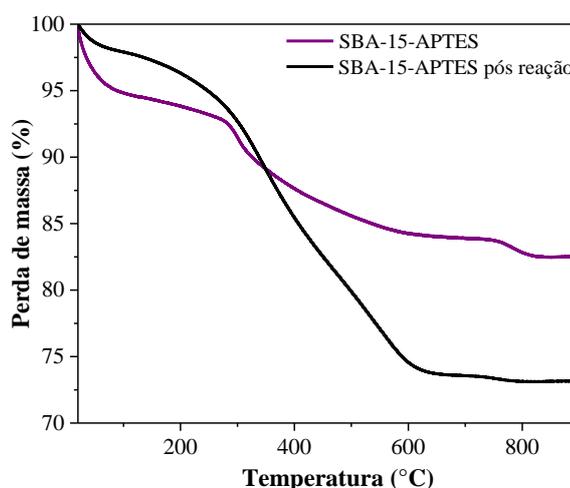


FIGURA 28. Perfil comparativo de perda de massa com a temperatura de materiais SBA-15

TABELA 7. Perdas percentuais de massa por faixa de temperatura

| Materiais | Perda de massa (%) | | |
|--------------------------------|--------------------|-----------|-----------|
| | 20-200°C | 200-700°C | 700-900°C |
| SBA-15-APTES | 6,2 | 8,8 | 1,3 |
| SBA-15-APTES pós reação | 3,7 | 22,7 | 0,4 |

Como pode ser observado na FIGURA 28, o material SBA-15-APTES após o primeiro uso apresentou um perfil com maior perda de massa comparado ao catalisador antes do ensaio catalítico. Além disso, ao analisar os percentuais de perda de massa na faixa de 200-700°C (TABELA 7), na qual ocorre a degradação de compostos orgânicos, observa-se um aumento de cerca de 13,9% para o material SBA-15-APTES pós reação comparado ao inicial, indicando que há uma maior quantidade de matéria orgânica O que corrobora e confirma a hipótese levantada acima.

6. Conclusão do capítulo 1

Neste capítulo, foram sintetizados 4 materiais, sendo 3 funcionalizados. As análises de DRX revelaram que o material SBA-15 precursor foi formado e têm mesoestrutura hexagonal típica dessa classe. Já os catalisadores SBA-15 funcionalizados não sofreram nenhuma modificação a nível estrutural mesmo após a funcionalização. As análises de fisissorção de N₂ revelaram uma diminuição nos valores de diâmetro e área superficial do material SBA-15-APTES, esperada para o procedimento de síntese adotado.

As análises dos espectros de RMN de ²⁹Si evidenciaram as espécies de Si presentes no material SBA-15-APTES e indicaram uma possível funcionalização, não sendo conclusivas. Assim, as análises dos espectros no Infravermelho permitiram a confirmação da modificação superficial dos catalisadores preparados com a redução na quantidade de silanóis comparado ao material precursor. Além disso, as quantidades de agente funcionalizante calculadas a partir das análises termogravimétricas e elementares foram próximas.

Já em relação aos testes catalíticos, todos os materiais sintetizados foram ativos na condensação aldólica do furfural. As análises dos resultados

revelaram que a força da base é um fator que pode influenciar na atividade dos materiais preparados. Assim, ao final dos estudos de parâmetros reacionais o material SBA-15-APTES que obteve os melhores resultados, apresentando completa conversão de furfural, seletividade a FAc e F₂Ac de 7% e 47%, respectivamente. O que foi comparável com a atividade catalítica na reação de condensação aldólica do furfural com a acetona de outros materiais básicos da literatura. Apesar de não ser possível a reutilização deste catalisador.

Capítulo 2

Síntese de materiais com Sn (IV) e funcionalizados com aminosilanos aplicados a condensação aldólica do furfural com a acetona

7. Introdução

Visando aumentar a performance catalítica dos materiais SBA-15 funcionalizados com aminosilanos, neste trabalho também é proposto a síntese de catalisadores da família SBA-15 com estanho (IV) e ancorados com os agentes silanizantes mostrados, assim, os materiais sintetizados iriam possuir propriedades ácidas e básicas de Lewis. Assim, para tornar mais claro a ideia dessa proposta a FIGURA 29 mostra um mecanismo catalisado por um dos materiais sintetizados. Tais catalisadores teriam sítios ácidos de Lewis que se coordenariam a carbonila de F₂Ac, aumentando a acidez do hidrogênio do carbono- α , facilitando assim, a desprotonação promovida pelo sítio básico de Lewis e de certa forma, estabilizaria o ânion enolato formado.

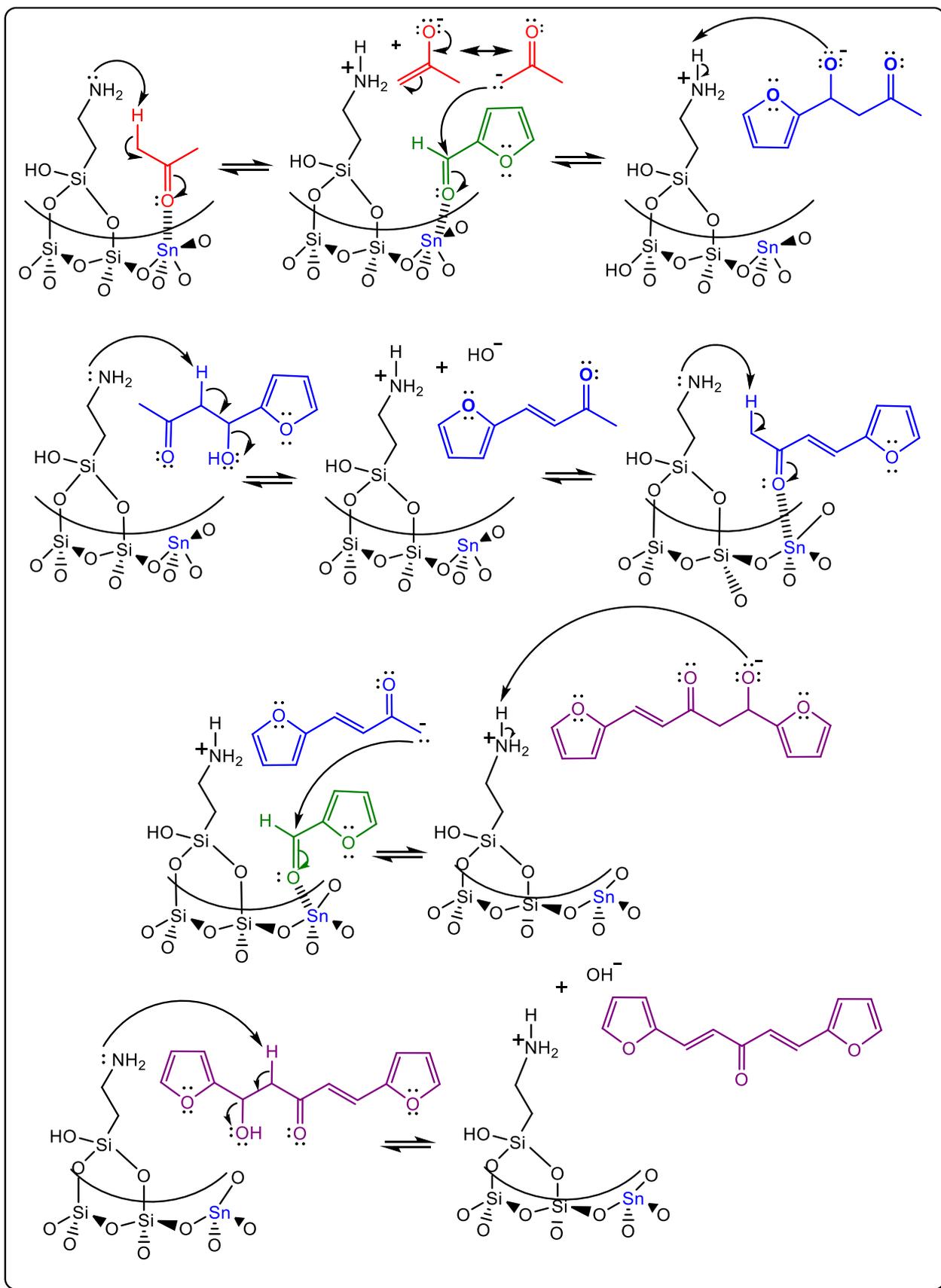


FIGURA 29. Proposta de mecanismo da condensação aldólica do furfural sob a ação de um dos catalisadores sugeridos

Como foi mencionado no primeiro parágrafo, a incorporação de metais a rede de sílica, que darão propriedades ácidas ou redox a SBA-15 é também uma das formas de tornar materiais ativos na catálise.^{85,86,87} No caso do estanho (IV), que faz parte do escopo deste trabalho, a inserção não gera cargas de rede o que confere ao catalisador acidez de Lewis (FIGURA 30).

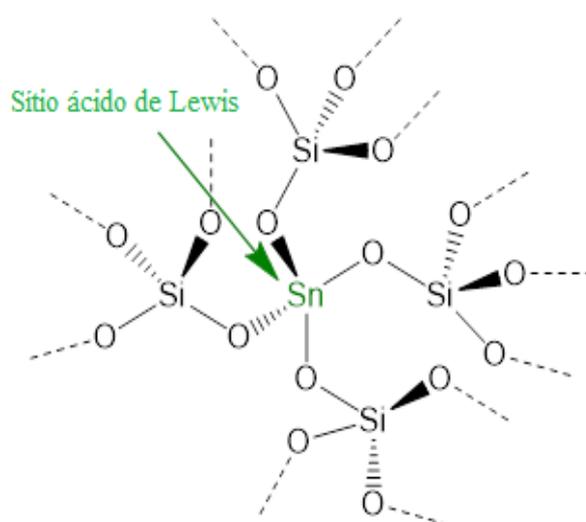


FIGURA 30. Representação de um material SBA-15 contendo Sn (IV) inserido na rede de sílica⁸⁸

Há dois procedimentos para a incorporação de metais na rede de sílica, direta e pós síntese, contudo, o procedimento pós síntese é acompanhado pela formação de óxidos que podem obstruir os canais e interferir na atividade dos catalisadores. Além disso, condições muito ácidas inibem a inserção de metais como Al (III), Sn (IV) devido a solubilização dos precursores. Portanto, o pH, a agitação e temperatura do meio são parâmetros de síntese importantes a serem considerados na substituição isomórfica do metal na rede de sílica.⁸⁹

Assim, na literatura existem alguns trabalhos que visam investigar melhores condições de síntese para a inserção do metal na rede de sílica em meio fracamente ácido⁸⁶ e, recentemente, um trabalho do grupo de pesquisa possibilitou a produção de materiais com alta área superficial ($875-901 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), diâmetros de poro na faixa de 8,6-7,2 nm e com boa atividade para a isomerização da glicose a frutose, sendo o catalisador com 2,5% de Sn (IV) que apresenta melhor resultado.⁹⁰ Portanto, fica evidente que tais materiais possuem certo potencial para alcançar o objetivo deste capítulo.

8. Materiais e métodos

8.1. Síntese da Sn-SBA-15

Para a Síntese da Sn-SBA-15 foi utilizada uma metodologia já descrita e adaptada da literatura.^{90,91} Em um balão de 250 mL 4g de Pluronic P123 (Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 70 g de uma solução aquosa de ácido clorídrico a 0,07 mol.L⁻¹ e 30 g de água destilada, sendo essa mistura agitada a temperatura ambiente até a completa solubilização do surfactante. Em seguida, a mistura foi agitada a 40 °C por 1h em um banho de óleo. Então, 9 g de TEOS (98%) foram adicionados a solução juntamente com a quantidade adequada de SnCl₄.5H₂O para obtenção da carga molar de 1,5% e 3,0% baseado na fonte de sílica, sendo agitada por 24 h a 40 °C, transferida para uma autoclave e envelhecida por 24 h a 100 °C. O sólido obtido foi filtrado e lavado com 3 L de água destilada e calcinado a 550 °C por 10 h sob fluxo de ar com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹.

8.2. Funcionalização da Sn-SBA-15 com aminas

A síntese foi feita seguindo o mesmo procedimento reportado na literatura e neste trabalho para a SBA-15 com aminossilano.⁶⁹

8.3. Caracterização dos catalisadores

Os materiais de Sn-SBA-15 e funcionalizados com os aminossilanos também serão caracterizados por técnicas já descritas no capítulo anterior, como Difração de Raios-X, espectroscopia no Infravermelho, análises térmicas (TGA) e elementar CHN.

8.3.1. Espectrofotometria UV-vis por Reflectância difusa

Os espectros foram tomados utilizando o espectrômetro Shimadzu modelo UV 3600, utilizando BaSO₄ como branco.

8.3.2. Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

As quantificações do metal foram feitas em um equipamento de ICP-OES iCAP-7000 da Thermo e a abertura das amostras foram conduzidas por radiação micro-ondas utilizando uma mistura de ácidos nítrico e fluorídrico.

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1. Caracterização dos catalisadores

9.1.1. Difração de Raio-X

Para verificar a formação dos materiais propostos, foram feitas as análises de DRX. A FIGURA 31 mostra os difratogramas de materiais Sn-SBA-15 precursores, assim, pode-se observar que há a presença dos três picos na faixa $2\theta=0,91-1,75^\circ$ característicos de materiais com organização hexagonal dos poros.⁹⁰ Além disso, podemos confirmar que mesmo com a inserção de Sn (IV) não houve uma modificação em termos estruturais, os materiais sintetizados apresentam um bom ordenamento dos poros.⁸⁹

Em relação aos materiais com Sn (IV) organofuncionalizados é observado que todos apresentam os três picos relacionados aos planos (100), (110) e (200) bem definidos e típicos de materiais com simetria *p6mm*. Além disso, a partir da comparação com os difratogramas das Sn-SBA-15 precursoras é possível afirmar que mesmo com a modificação superficial não houve uma perda na organização a nível estrutural dos catalisadores preparados.⁶¹

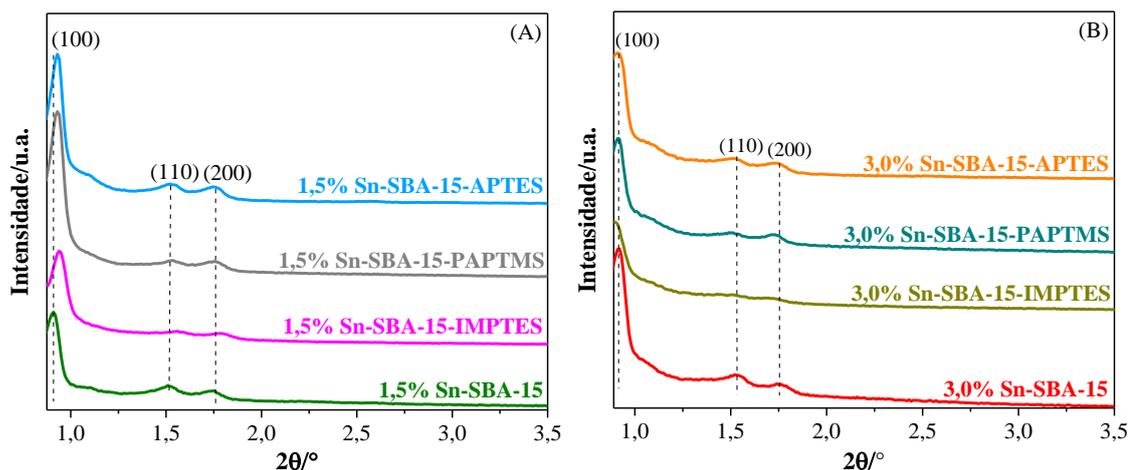


FIGURA 31. Difratogramas comparativos de materiais de Sn-SBA-15 funcionalizados e os respectivos precursores

9.1.2. Espectroscopia UV-vis por Reflectância difusa

Para identificar as espécies de Sn geradas e confirmar a inserção do metal na rede de sílica dos materiais preparados, foram feitas análises espectroscópicas na região do UV-vis por Reflectância difusa.

Geralmente, a banda por volta de 210 nm está associada a espécies de Sn (IV) com coordenação tetraédrica na rede de sílica. Além disso, quando há a hidratação desses sítios são geradas espécies de Sn (IV) penta e hexacoordenadas, de forma que bandas em torno de 220 e 250 nm são esperadas nos espectros, respectivamente.⁸⁶ Todas essas espécies apresentam acidez de Lewis. Contudo, quando é formado SnO₂ fora da rede resultante da introdução não satisfatória do metal na estrutura, uma banda em 280 nm é observada nos espectros.⁹⁰

Como pode ser observado nos espectros da FIGURA 32A os materiais de Sn-SBA-15 preparados apresentam espécies de Sn (IV) com coordenação tetraédrica (210 nm), penta e hexacoordenadas (220 e 250 nm, respectivamente). Contudo, não é possível afirmar em termos quantitativos a contribuição de cada espécie. Além disso, não foi observado bandas em 280 nm relacionadas ao SnO₂, indicando uma inserção eficaz do metal na rede de sílica.⁹¹

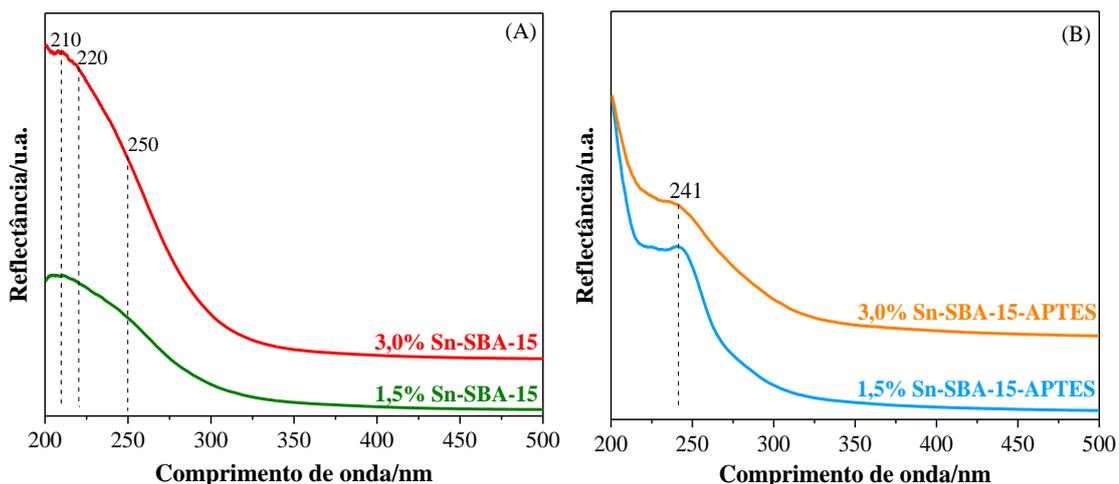


FIGURA 32. Espectros de UV-vis para materiais Sn-SBA-15 (A) e Sn-SBA-15 funcionalizado com APTES (B)

Já os espectros UV-vis de materiais Sn-SBA-15 organofuncionalizados com APTES são mostrados na FIGURA 32B. Como pode ser observado, há uma banda por volta de 241 nm que encobre outras já conhecidas e que evidenciam a natureza das espécies de Sn. Assim, para verificar se essa banda observada nos espectros estaria relacionada a amina presente no agente funcionalizante foi feito uma análise espectroscópica UV-vis de um material SBA-15 modificado superficialmente com APTES e seu espectro é mostrado na FIGURA 33.

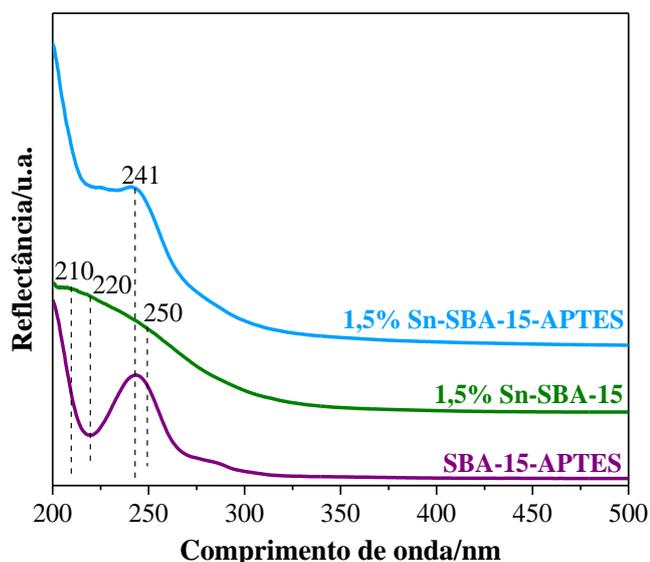


FIGURA 33. Espectros de UV-vis comparativos de materiais SBA-15

Como pode ser observado na FIGURA 33, o espectro do material SBA-15-APTES apresenta uma banda em torno de 241 nm que pode estar associado a uma transição eletrônica do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ da própria amina presente no agente funcionalizante.⁷⁶

9.1.3. Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

Por técnicas anteriores foi possível confirmar a formação dos materiais da família SBA-15 e identificar as espécies de Sn (IV) presentes na rede de sílica. Contudo, para verificar o teor de estanho nos materiais de Sn-SBA-15 foi necessário realizar análises de ICP-OES (TABELA 8).

TABELA 8. Valores do teor de Sn presente nos materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15 funcionalizados

| Materiais | Mol % de Sn teórico | Mol % de Sn mensurado |
|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 1,5% Sn-SBA-15 | 1,5 | 1,4 |
| 3,0% Sn-SBA-15 | 3,0 | 2,5 |
| 1,5% Sn-SBA-15-APTES | 1,4 | 1,5 |
| 1,5% Sn-SBA-15-PAPTMS | 1,4 | 1,5 |
| 1,5% Sn-SBA-15-IMPTEs | 1,4 | 1,5 |
| 3,0% Sn-SBA-15-APTES | 2,5 | 2,5 |
| 3,0% Sn-SBA-15-PAPTMS | 2,5 | 2,5 |
| 3,0% Sn-SBA-15-IMPTEs | 2,5 | 2,5 |

Como pode ser observado na TABELA 8, os materiais Sn-SBA-15 apresentam teores de Sn (IV) próximos dos valores teóricos, como reportado na literatura.⁹⁰ Além disso, os materiais Sn-SBA-15 funcionalizados apresentam os teores de metal próximos ou mesmo iguais aos dos materiais precursores, indicando que não houve lixiviação de Sn (IV) durante a síntese dos catalisadores.

9.1.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Para melhor visualização, os espectros no Infravermelho à 200°C de materiais Sn-SBA-15 e amino-Sn-SBA-15 foram colocados de forma comparativa. A FIGURA 34 mostra os espectros no infravermelho de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-APTES e como pode ser observado, há uma diminuição das bandas relacionadas ao estiramento de ligações O-H de silanóis livres da superfície por volta de 3730 cm^{-1} , o que indicaria que houve a modificação superficial. Além disso, são observadas outras bandas esperadas para esse material em 3370 cm^{-1} e 3330 cm^{-1} (estiramento assimétrico e simétrico de ligações N-H, respectivamente), relacionadas ao estiramento assimétrico em 2930 cm^{-1} e estiramento simétrico em 2870 cm^{-1} de ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ e em 1590 cm^{-1} referentes a deformação angular de ligações N-H. Todas essas bandas confirmam a presença dos grupos funcionais pertinentes ao agente funcionalizante APTES, como já é reportado em trabalhos da literatura.⁷⁸

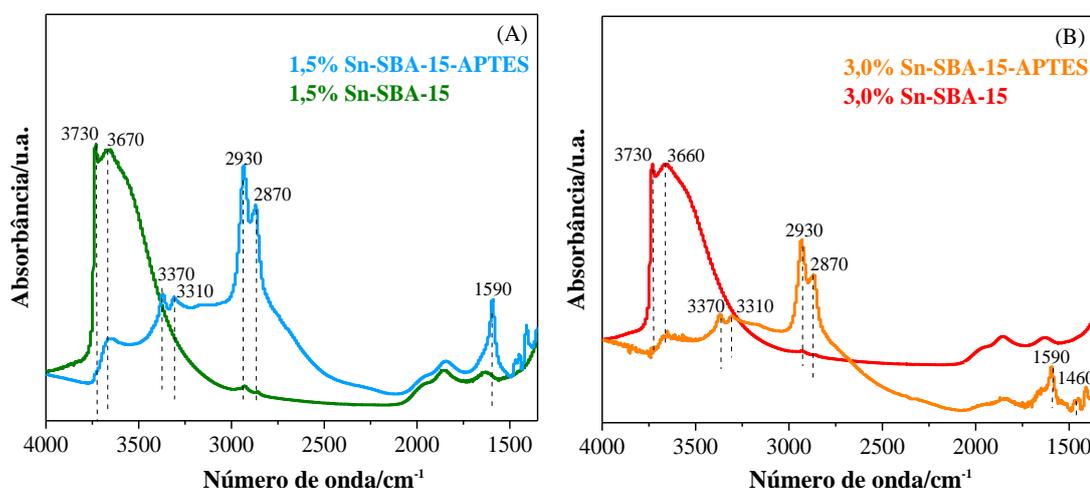


FIGURA 34. Espectros no Infravermelho comparativos de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-APTES

A FIGURA 35 mostra espectros de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-PAPTMS e são observadas todas as bandas esperadas em 3410 cm^{-1} relacionadas ao estiramento de ligações N-H de aminas secundárias, 3090-3020 cm^{-1} (estiramento de ligações C-H sp^2), 2930 e 2870 cm^{-1} referentes ao estiramento assimétrico e

simétrico, respectivamente. Além disso, bandas intensas devido ao estiramento de ligações C=N e deformação angular de ligações N-H em $1502-1600\text{ cm}^{-1}$ e uma diminuição das bandas de estiramento O-H em 3730 cm^{-1} , confirmando que houve a reação dos silanóis livres com o agente funcionalizante PAPTMS, como é reportado na literatura.⁶⁷

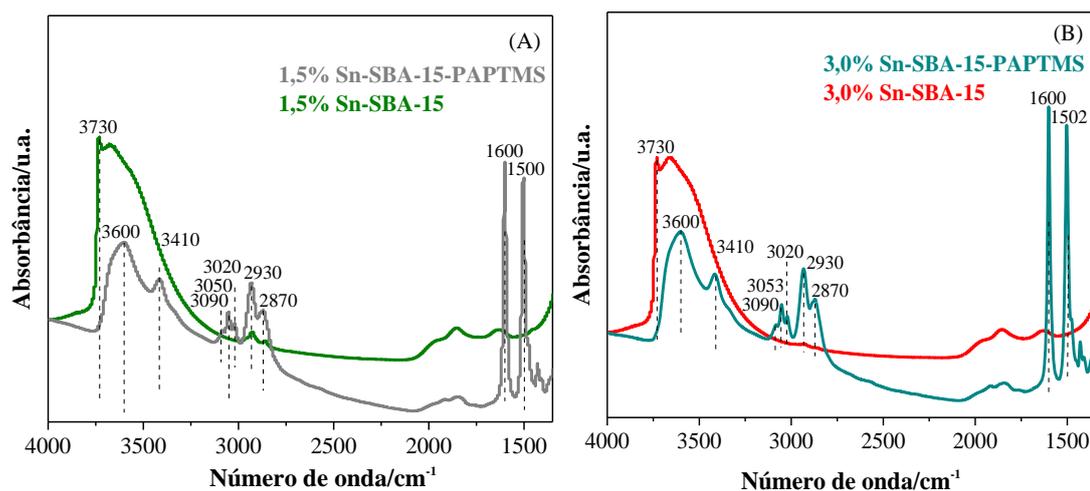


FIGURA 35. Espectros no Infravermelho comparativos de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-PAPTMS

Os espectros de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-IMPTEs são mostrados na FIGURA 36. Como nos espectros no Infravermelho anteriores há a diminuição da intensidade das bandas de estiramento O-H de silanóis livres em 3730 cm^{-1} que indicam que houve a funcionalização com o IMPTEs. Além disso, em 2930 e 2870 cm^{-1} bandas de estiramento de ligações C-H de carbono sp^3 (assimétrico e simétrico, respectivamente) e em 1600 cm^{-1} bandas de estiramento de ligações C=N, que confirmam a presença dos grupos funcionais estruturais do agente funcionalizante em questão.

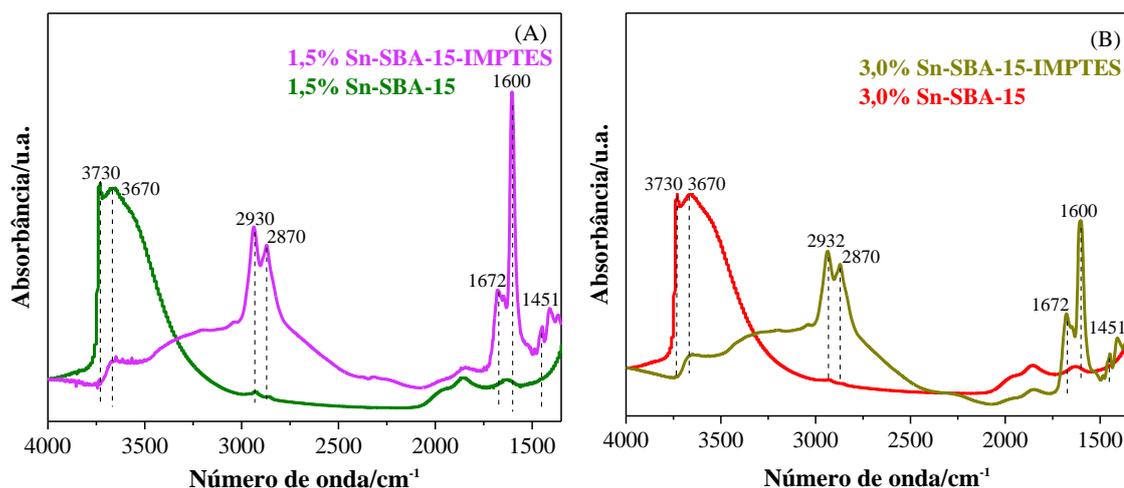


FIGURA 36. Espectros no Infravermelho comparativos de materiais Sn-SBA-15 e Sn-SBA-15-IMPTEs

9.1.5. Análise termogravimétrica (TGA)

As variações de massa em função da temperatura são apresentadas na FIGURA 37 e as porcentagens de perda de massa por faixa específica de temperatura são mostradas na TABELA 9.

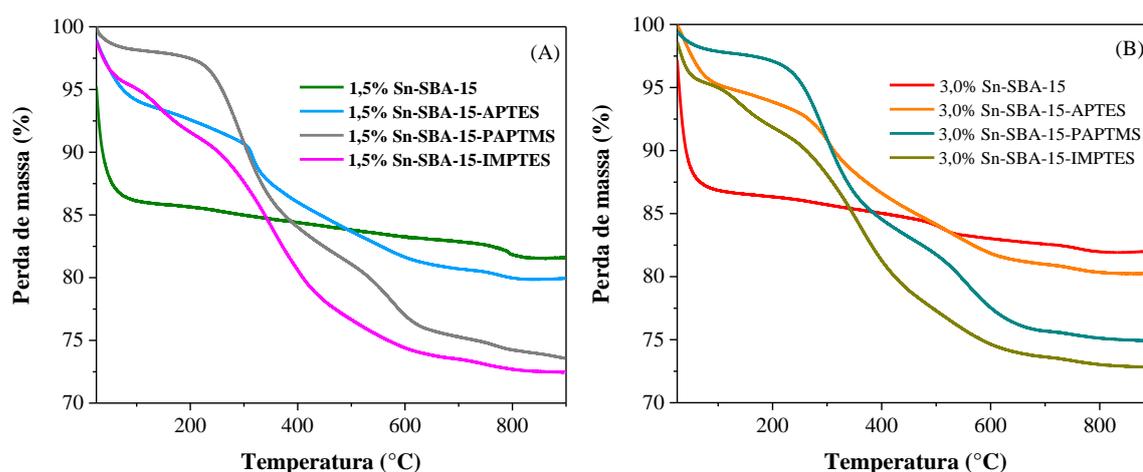


FIGURA 37. Perfil comparativo de perda de massa com a temperatura de materiais Sn-SBA-15

TABELA 9. Perdas percentuais de massa por faixa de temperatura

| Materiais | Perda de massa (%) | | |
|------------------------------|--------------------|-----------|-----------|
| | 20-200°C | 200-700°C | 700-900°C |
| 1,5% Sn-SBA-15 | 14,4 | - | 1,3 |
| 3,0% Sn-SBA-15 | 14,7 | - | 0,6 |
| 1,5% Sn-SBA-15-APTES | 7,4 | 11,9 | 0,8 |
| 1,5% Sn-SBA-15-PAPTMS | 2,5 | 22,2 | 1,7 |
| 1,5% Sn-SBA-15-IMPTEs | 8,4 | 18,1 | 1,1 |
| 3,0% Sn-SBA-15-APTES | 6,1 | 12,9 | 0,7 |
| 3,0% Sn-SBA-15-PAPTMS | 2,9 | 21,3 | 0,8 |
| 3,0% Sn-SBA-15-IMPTEs | 8,2 | 18,2 | 0,8 |

Como pode ser observado pela TABELA 9 os materiais Sn-SBA-15 precursores apresentam um maior teor de água comparados aos catalisadores organofuncionalizados, que poderia estar relacionada a maior hidrofobicidade da superfície destes. Além disso, há uma pequena variação, na faixa de 700-900°C, da porcentagem de massa decomposta de agente silanizante entre as duas classes de materiais.

9.1.6. Análise elementar CHN

A TABELA 10 traz a relação dos teores de cada elemento para os materiais sintetizados.

TABELA 10. Teor de C, H e N nos materiais Sn-SBA-15 funcionalizantes

| | C (%) | H (%) | N (%) | Nº sítios (mmolN/g) |
|------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|
| 1,5% Sn-SBA-15-APTES | 7,61 | 3,06 | 2,89 | 2,06 |
| 1,5% Sn-SBA-15-PAPTMS | 17,30 | 2,82 | 2,30 | 1,64 |
| 1,5% Sn-SBA-15-IMPTEs | 12,20 | 3,39 | 4,56 | 3,26 |
| 3,0% Sn-SBA-15-APTES | 8,99 | 3,29 | 3,31 | 2,36 |
| 3,0% Sn-SBA-15-PAPTMS | 17,27 | 2,83 | 2,33 | 1,66 |
| 3,0% Sn-SBA-15-IMPTEs | 12,04 | 3,40 | 4,54 | 3,24 |

Como pode ser observado na TABELA 10, houve uma variação na quantidade de sítios para o material SBA-15-IMPTEs porque possui uma amina com dois átomos de Nitrogênio, como foi discutido na seção 5.1.5 do Capítulo 1.

TABELA 11. Teores de agente silanizante para os materiais Sn-SBA-15 funcionalizados

| | Quantidade de aminossilano por TGA (mmol/g) | Quantidade de aminossilano por CHN (mmol/g) |
|------------------------------|--|--|
| 1,5% Sn-SBA-15-APTES | 2,05 | 2,06 |
| 1,5% Sn-SBA-15-PAPTMS | 1,66 | 1,64 |
| 1,5% Sn-SBA-15-IMPTEs | 1,63 | 1,63 |
| 3,0% Sn-SBA-15-APTES | 2,22 | 2,36 |
| 3,0% Sn-SBA-15-PAPTMS | 1,59 | 1,66 |
| 3,0% Sn-SBA-15-IMPTEs | 1,64 | 1,62 |

A TABELA 11 traz os teores de aminossilano calculados pelos dados obtidos por TGA e análise elementar CHN e como pode ser observado são próximos entre si, sendo os materiais com o agente APTES que possuem o maior valor por massa de catalisador.

9.2. Testes catalíticos

Como no capítulo anterior já haviam sido encontrados os melhores parâmetros reacionais, essas condições foram usadas para realizar ensaios catalíticos comparativos com os materiais Sn-amino-SBA-15. A FIGURA 38 traz os resultados de conversão e seletividade aos produtos da reação de todos os catalisadores sintetizados.

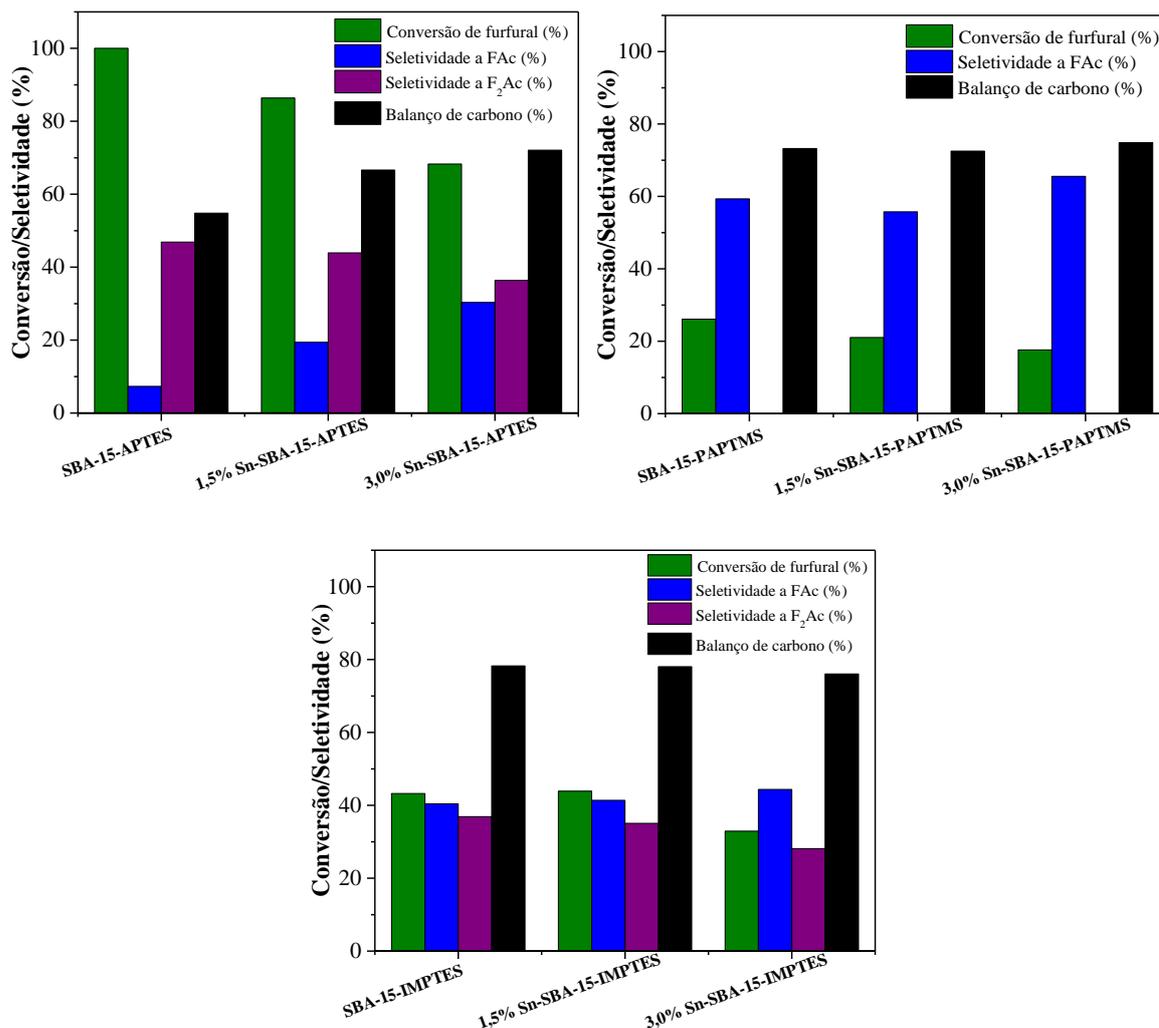


FIGURA 38. Ensaio catalítico com diferentes materiais SBA-15 e Sn-SBA-15 funcionalizados. Condições reacionais: 200 mg de material, proporção 2:1 (furfural/acetona) por 48h a 90°C em tolueno

No geral, os resultados revelam que os materiais amino-SBA-15 quando comparados com os catalisadores Sn-amino-SBA-15 obtiveram uma atividade catalítica superior ou até mesmo similar no que se refere a conversão e seletividade a F₂Ac. Por exemplo, mesmo possuindo 2,06 mmol de sítios por grama, a conversão atingida pelo material 1,5% Sn-SBA-15-APTES foi de 86% e seletividade a F₂Ac de 44%, valores um pouco inferiores em detrimento a completa conversão de furfural e seletividade de 47% a F₂Ac alcançados pelo catalisador SBA-15-APTES. Esse fato se torna mais claro ao analisar os dados de TON (FIGURA 39) para consumo de furfural que diminui cerca de 1,6 vezes e TON para produção de F₂Ac cerca de 2 vezes menor ao comparar os dois materiais citados anteriormente.

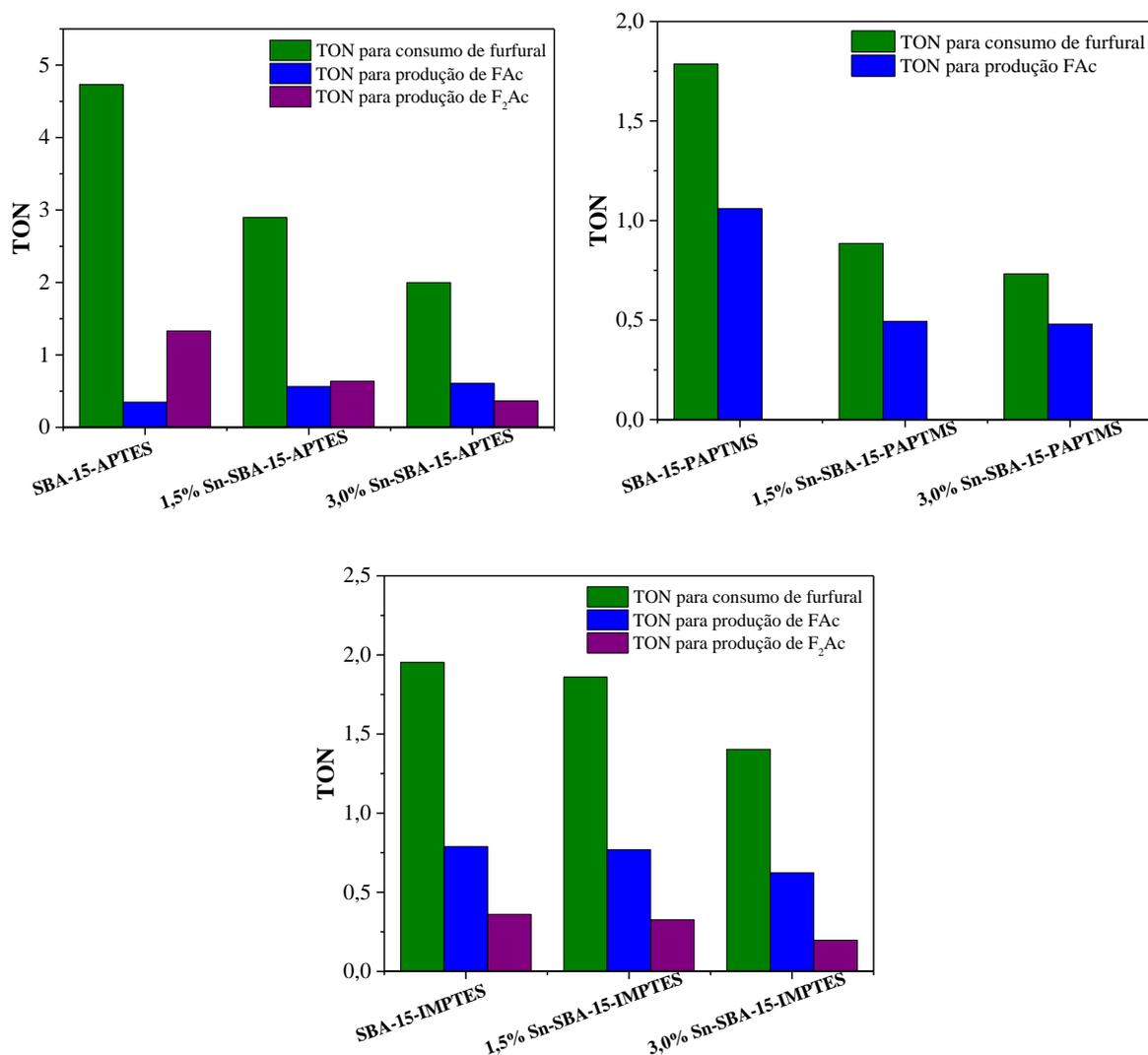


FIGURA 39. Valores de TON para consumo de furfural e formação de FAc e F₂Ac para os catalisadores SBA-15 e Sn-SBA-15 funcionalizados

Assim, esses dados indicam que o Sn (IV), ácido de Lewis, presente na rede de sílica dos materiais preparados não estaria contribuindo para a ação proposta e desejada, sendo a atividade atribuída às aminas ancoradas na superfície. Quando é analisado os dados do material 3,0% Sn-SBA-15-APTES, com maior teor de Sn (IV) e 2,36 mmolN/g, observa-se que a conversão e seletividade a F₂Ac diminuem para 68% e 36%, respectivamente. Esse fato é corroborado pelos valores de TON encontrados para esse material, por exemplo, o TON para produção de F₂Ac é cerca de 3,6 vezes menor ao encontrado para a SBA-15-APTES e o mesmo é observado quando os catalisadores 3,0% Sn-SBA-15-IMPTEs e SBA-15-IMPTEs são comparados, o número de mols de F₂Ac por sítio catalítico diminui cerca de 1,8 vezes.

Logo, esses resultados colocam em questionamento o que levaria a essa queda da atividade, uma das hipóteses possíveis seria a de que parte dos sítios ácidos estariam se coordenando aos sítios básicos ativos na catálise, desativando-os ou que o sítio ácido de Lewis poderia não conseguir estabilizar o ânion enolato formado da desprotonação do H α do (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac).

Apesar disso, ao analisar os resultados dos materiais SBA-15-IMPTEs e 1,5% Sn-SBA-15-IMPTEs apresentam uma seletividade ao F₂Ac próxima a 40% e o balanço de carbono de cerca de 80%, maior comparado ao material SBA-15-APTEs (55%)., sendo um ponto positivo visando aumentar a performance dos catalisadores com o agente IMPTEs em trabalhos futuros.

10. Conclusão do Capítulo 2

Neste capítulo, foram sintetizados 8 materiais, dos quais 6 foram funcionalizados. As análises de DRX revelaram que os materiais SBA-15 e Sn-SBA-15 precursores foram formados e têm mesoestrutura hexagonal típica dessa classe. Além disso, a adição do heteroátomo na síntese não afetou na formação da estrutura dos materiais Sn-SBA-15.

Nos espectros UV-vis por Reflectância difusa de materiais Sn-SBA-15 foram observadas todas as bandas esperadas e relacionadas a espécies de Sn (IV) que apresentam acidez de Lewis, indicando a inserção do metal a rede de sílica. Já nos espectros UV-vis de catalisadores Sn-SBA-15-APTEs foram observadas uma banda referente a transição do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ de amins que não permitiu a identificação das espécies de Sn (IV).

As análises de ICP-OES revelaram que os teores de Sn (IV) dos materiais Sn-SBA-15 precursores foram próximos aos nominais e durante funcionalização não houve lixiviação do metal para o meio. Além disso, as análises dos espectros no Infravermelho permitiram a confirmação da modificação superficial dos catalisadores preparados. Sendo confirmada a quantidade de agente funcionalizante e/ou número de sítios ancorados com as análises termogravimétrica e elementar.

Já em relação aos testes catalíticos, todos os materiais sintetizados foram ativos na condensação aldólica do furfural. Contudo, o metal presente nos catalisadores, que apresentam acidez de Lewis, não contribuiu para o aumento da performance catalítica nessa reação.

11. Conclusão geral

Neste trabalho foram sintetizados materiais, dentre os quais, 9 foram funcionalizados. A partir das análises de difração de Raios-X dos materiais Sn-SBA-15, as análises de DRX confirmaram sua formação sem perda da organização estrutural com a inserção do metal e as análises dos espectros UV-vis revelaram a presença de espécies de Sn (IV) que apresentam acidez de Lewis e estão na rede de sílica, sem contribuição significativa de SnO₂. Ademais, os teores de Sn (IV) desses materiais foram bem próximos aos nominais.

Já em relação aos materiais SBA-15 e Sn-SBA-15 funcionalizados foi confirmada a formação sem alteração da mesoestrutura típica, pela análise dos espectros no Infravermelho foi confirmada a modificação superficial dos catalisadores com aminossilanos e que é corroborada pelas análises térmicas e elementares CHN que confirmam a presença desses agentes orgânicos.

A partir das análises dos resultados dos ensaios catalíticos foi possível encontrar uma boa condição experimental e revelaram que o material SBA-15-APTES apresenta uma maior seletividade ao produto (1*E*,4*E*)-1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-ona (F₂Ac) de maior interesse. Sendo a atividade atribuída a basicidade das aminas utilizadas neste trabalho e que segue a seguinte ordem: APTES>IMPRES>PAPTMS.

Além disso, os materiais Sn-SBA-15 funcionalizados apresentaram uma atividade menor ou similar aos materiais SBA-15 com aminossilanos, indicando que ácido de Lewis não contribuiu para o aumento da performance catalítica,⁹² podendo estar relacionado a uma desativação dos sítios básicos.

12. Referências Bibliográficas

- (1) Unidas, O. das N. World Population Prospects: The 2017 Revision Key. 2017.
- (2) U.S. Energy Information Administration. *July 2020 Monthly Energy Review*; 2020; Vol. 0035.
- (3) Masnadi, M. S.; El-Houjeiri, H. M.; Schunack, D.; Li, Y.; Englander, J. G.; Badahdah, A.; Monfort, J. C.; Anderson, J. E.; Wallington, T. J.; Bergerson, J. A.; Gordon, D.; Koomey, J.; Przesmitzki, S.; Azevedo, I. L.; Bi, X. T.; Duffy, J. E.; Heath, G. A.; Keoleian, G. A.; McGlade, C.; Nathan Meehan, D.; Yeh, S.; You, F.; Wang, M.; Brandt, A. R. Global Carbon Intensity of Crude Oil Production. *Science* (80-.). **2018**, 361 (6405), 851–853. <https://doi.org/10.1126/science.aar6859>.
- (4) Aguilera, R. F.; Eggert, R. G.; Lagos C.C., G.; Tilton, J. E. Depletion and the Future Availability of Petroleum Resources. *Energy J.* **2009**, 30 (1). <https://doi.org/10.5547/ISSN0195-6574-EJ-Vol30-No1-6>.
- (5) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Conversion of Biomass Platform Molecules into Fuel Additives and Liquid Hydrocarbon Fuels. *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry 2014, pp 516–547. <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>.
- (6) Gallo, J. M. R.; Alonso, D. M.; Mellmer, M. A.; Dumesic, J. A. Production and Upgrading of 5-Hydroxymethylfurfural Using Heterogeneous Catalysts and Biomass-Derived Solvents. *Green Chem.* **2013**, 15 (1), 85–90. <https://doi.org/10.1039/c2gc36536g>.
- (7) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*. September 2006, pp 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>.
- (8) Desai, D. S.; Yadav, G. D. Green Synthesis of Furfural Acetone by Solvent-Free Aldol Condensation of Furfural with Acetone over La₂O₃-MgO Mixed Oxide Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58 (35), 16096–16105. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01138>.
- (9) West, R. M.; Liu, Z. Y.; Peter, M.; Gärtner, C. A.; Dumesic, J. A. Chemical Carbon – Carbon Bond Formation for Biomass-Derived Furfurals and Ketones by Aldol Condensation in a Biphasic System. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, 296, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.001>.
- (10) Xing, R.; Subrahmanyam, A. V.; Olcay, H.; Qi, W.; van Walsum, G. P.; Pendse, H.; Huber, G. W. Production of Jet and Diesel Fuel Range Alkanes from Waste Hemicellulose-Derived Aqueous Solutions. *Green Chem.* **2010**, 12 (11), 1933–1946. <https://doi.org/10.1039/c0gc00263a>.
- (11) Kikhtyanin, O.; Bulánek, R.; Frolich, K.; Čejka, J.; Kubička, D. Aldol Condensation of Furfural with Acetone over Ion-Exchanged and Impregnated Potassium BEA Zeolites. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 424, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.014>.
- (12) Kikhtyanin, O.; Kubička, D.; Kubů, M.; Kelbichová, V.; Vitvarová, D. Aldol Condensation of Furfural and Acetone on Zeolites. *Catal. Today* **2013**, 227, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.059>.
- (13) Kikhtyanin, O.; Čapek, L.; Tišler, Z.; Velvarská, R.; Panasewicz, A.; Diblíková, P.; Kubička, D. Physico-Chemical Properties of MgGa Mixed Oxides and Reconstructed Layered Double Hydroxides and Their Performance in Aldol Condensation of Furfural and Acetone. *Front. Chem.* **2018**, 6 (MAY). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00176>.
- (14) Kikhtyanin, O.; Tišler, Z.; Velvarská, R.; Kubička, D. Reconstructed Mg-Al

- Hydrotalcites Prepared by Using Different Rehydration and Drying Time: Physico-Chemical Properties and Catalytic Performance in Aldol Condensation. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *536*, 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.020>.
- (15) Yang, J.; Li, N.; Li, S.; Wang, W.; Li, L.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. Synthesis of Diesel and Jet Fuel Range Alkanes with Furfural and Ketones from Lignocellulose under Solvent Free Conditions. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4879–4884. <https://doi.org/10.1039/c4gc01314j>.
- (16) Sádaba, I.; Ojeda, M.; Mariscal, R.; Richards, R.; López Granados, M. Preparation and Characterization of Mg-Zr Mixed Oxide Aerogels and Their Application as Aldol Condensation Catalysts. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (14), 3282–3292. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200440>.
- (17) Smoláková, L.; Frolich, K.; Kocík, J.; Kikhtyanin, O.; Čapek, L. Surface Properties of Hydrotalcite-Based Zn(Mg)Al Oxides and Their Catalytic Activity in Aldol Condensation of Furfural with Acetone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (16), 4638–4648. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04927>.
- (18) Sosa, N.; Chanlek, N.; Wittayakun, J. Facile Ultrasound-Assisted Grafting of Silica Gel by Aminopropyltriethoxysilane for Aldol Condensation of Furfural and Acetone. *Ultrason. Sonochem.* **2020**, *62*. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104857>.
- (19) Su, M.; Li, W.; Zhang, T.; Xin, H. S.; Li, S.; Fan, W.; Ma, L. Production of Liquid Fuel Intermediates from Furfural via Aldol Condensation over Lewis Acid Zeolite Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (16), 3555–3561. <https://doi.org/10.1039/c7cy01028a>.
- (20) Ahlbrandt, T. S. Future Petroleum Energy Resources of the World. *Int. Geol. Rev.* **2002**, *44* (12), 1092–1104. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.44.12.1092>.
- (21) Gallo, J. M. R.; Bueno, J. M. C.; Schuchardt, U. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. Sociedade Brasileira de Química December 1, 2014, pp 2229–2243. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140272>.
- (22) Estat, R. I. O.; Brasileiro, S. Anuário Estatístico Brasileiro. **2019**.
- (23) Masnadi, M. S.; El-Houjeiri, H. M.; Schunack, D.; Li, Y.; Roberts, S. O.; Przesmitzki, S.; Brandt, A. R.; Wang, M. Well-to-Refinery Emissions and Net-Energy Analysis of China's Crude-Oil Supply. *Nat. Energy* **2018**, *3* (3), 220–226. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0090-7>.
- (24) Braga, A. H.; Vidinha, P.; Rossi, L. M. Hydrogenation of Carbon Dioxide: From Waste to Value. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *26*, 100386. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100386>.
- (25) Corrêa, O. P. e A. *A CRISE DO PETRÓLEO E OS DESAFIOS DO PRÉ-SAL*.
- (26) Rosillo-Calle, F.; Cortez6, L. A. B. *TOWARDS PROALCOOL IIDA REVIEW OF THE BRAZILIAN BIOETHANOL PROGRAMME*.
- (27) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *Green Chem.* **2010**, *12* (9), 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>.
- (28) Cortez, L. A. B.; Lora, E. E. S.; Gomes, E. O. Biomassa Para Energia. *Ed. Unicamp* **2008**, 1–29. <https://doi.org/8526807838>.
- (29) Covinich, L. G.; Clauser, N. M.; Felissia, F. E.; Vallejos, M. E.; Area, M. C. The Challenge of Converting Biomass Polysaccharides into Levulinic Acid through Heterogeneous Catalytic Processes. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2020**, *14* (2), 417–445. <https://doi.org/10.1002/bbb.2062>.
- (30) Gallo, J. M. R.; Trapp, M. A. The Chemical Conversion of Biomass-Derived

- Saccharides: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28* (9), 1586–1607. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170009>.
- (31) Rinaldi, R.; Schüth, F. Acid Hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into Biorefinery Schemes. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1096–1107. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900188>.
- (32) Li, C.; Zhao, X.; Wang, A.; Huber, G. W.; Zhang, T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical Reviews*. American Chemical Society **2015**, pp 11559–11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>.
- (33) Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86* (12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- (34) Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. April 2011, pp 1513–1524. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>.
- (35) Zhang, H.; Li, H.; Hu, Y.; Venkateswara Rao, K. T.; Xu, C. (Charles); Yang, S.; Settle, A. E.; Berstis, L.; Rorrer, N. A.; Roman-Leshkóv, Y.; Beckham, G. T.; Richards, R. M.; Vardon, D. R.; Covinich, L. G.; Clauser, N. M.; Felissia, F. E.; Vallejos, M. E.; Area, M. C.; Rodriguez Quiroz, N.; Norton, A. M.; Nguyen, H.; Vasileiadou, E.; Vlachos, D. G. Homogeneous Metal Salt Solutions for Biomass Upgrading and Other Select Organic Reactions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *19* (15), 3468–3492. <https://doi.org/10.1002/bbb.2062>.
- (36) Gallo, J. M. R.; Alonso, D. M.; Mellmer, M. A.; Dumesic, J. A. Production and Upgrading of 5-Hydroxymethylfurfural Using Heterogeneous Catalysts and Biomass-Derived Solvents. *Green Chem.* **2013**. <https://doi.org/10.1039/c2gc36536g>.
- (37) Chheda, J. N.; Dumesic, J. A. An Overview of Dehydration, Aldol-Condensation and Hydrogenation Processes for Production of Liquid Alkanes from Biomass-Derived Carbohydrates. *Catal. Today* **2007**, *123* (1–4), 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.12.006>.
- (38) Xu, W.; Liu, X.; Ren, J.; Liu, H.; Ma, Y.; Wang, Y.; Lu, G. Synthesis of Nanosized Mesoporous Co-Al Spinel and Its Application as Solid Base Catalyst. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142* (1), 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.008>.
- (39) Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. Catalytic Strategies for Changing the Energy Content and Achieving C-C Coupling in Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons. In *ChemSusChem*; Wiley-VCH Verlag, 2008; Vol. 1, pp 725–733. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800105>.
- (40) Mandal, S.; Mandal, S.; Ghosh, S. K.; Ghosh, A.; Saha, R.; Banerjee, S.; Saha, B. Review of the Aldol Reaction. *Synthetic Communications*. Taylor and Francis Inc. **2016**, pp 1327–1342. <https://doi.org/10.1080/00397911.2016.1206938>.
- (41) Xu, W.; Liu, X.; Ren, J.; Zhang, P.; Wang, Y.; Guo, Y.; Guo, Y.; Lu, G. A Novel Mesoporous Pd/Cobalt Aluminate Bifunctional Catalyst for Aldol Condensation and Following Hydrogenation. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (8), 721–726. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.02.002>.
- (42) Kikhtyanin, O.; Kelbichová, V.; Vitvarová, D.; Kubů, M.; Kubička, D. Aldol Condensation of Furfural and Acetone on Zeolites. *Catal. Today* **2014**, *227*, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.059>.
- (43) Faba, L.; Díaz, E.; Ordó, S. Aqueous-Phase Furfural-Acetone Aldol Condensation over Basic Mixed Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *114*, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.039>.

- (44) Nguyen Thanh, D.; Kikhtyanin, O.; Ramos, R.; Kothari, M.; Ulbrich, P.; Munshi, T.; Kubička, D. Nanosized TiO₂—A Promising Catalyst for the Aldol Condensation of Furfural with Acetone in Biomass Upgrading. *Catal. Today* **2016**, *277*, 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.027>.
- (45) Xu, M.; Célérier, S.; Comparot, J. D.; Rousseau, J.; Corbet, M.; Richard, F.; Clacens, J. M. Upgrading of Furfural to Biofuel Precursors: Via Aldol Condensation with Acetone over Magnesium Hydroxide Fluorides MgF_{2-x}(OH)_x. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (20), 5793–5802. <https://doi.org/10.1039/c9cy01259a>.
- (46) Liu, H.; Xu, W.; Liu, X.; Guo, Y.; Guo, Y.; Lu, G.; Wang, Y. Aldol Condensation of Furfural and Acetone on Layered Double Hydroxides. *Kinet. Catal.* **2010**, *51* (1), 75–80. <https://doi.org/10.1134/S0023158410010131>.
- (47) Kikhtyanin, O.; Hora, L.; Kubička, D. Unprecedented Selectivities in Aldol Condensation over Mg-Al Hydrotalcite in a Fixed Bed Reactor Setup. *Catal. Commun.* **2015**, *58*, 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.002>.
- (48) Hora, L.; Kikhtyanin, O.; Čapek, L.; Bortnovskiy, O.; Kubička, D. Comparative Study of Physico-Chemical Properties of Laboratory and Industrially Prepared Layered Double Hydroxides and Their Behavior in Aldol Condensation of Furfural and Acetone. *Catal. Today* **2015**, *241* (PB), 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.010>.
- (49) O'Neill, R. E.; Vanoye, L.; De Bellefon, C.; Aiouache, F. Aldol-Condensation of Furfural by Activated Dolomite Catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *144* (1), 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.006>.
- (50) Pino, N.; Buitrago-Sierra, R.; López, D. Conversion of Biomass-Derived Furanics to Fuel-Range Hydrocarbons: Use of Palm Oil Empty Fruit Bunches. *Waste and Biomass Valorization* **2020**, *11* (2), 565–577. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00599-9>.
- (51) Kikhtyanin, O.; Korolova, V.; Spencer, A.; Dubnová, L.; Shumeiko, B.; Kubička, D. On the Influence of Acidic Admixtures in Furfural on the Performance of MgAl Mixed Oxide Catalysts in Aldol Condensation of Furfural and Acetone. *Catal. Today* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.022>.
- (52) Tišler, Z.; Vondrová, P.; Hrachovcová, K.; Štěpánek, K.; Velvarská, R.; Kocík, J.; Svobodová, E. Aldol Condensation of Cyclohexanone and Furfural in Fixed-Bed Reactor. *Catalysts* **2019**, *9* (12). <https://doi.org/10.3390/catal9121068>.
- (53) Corma, A. *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*; 1997.
- (54) Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Santos, D. O.; Mano, J. F.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M. Recent Progresses in the Adsorption of Organic, Inorganic, and Gas Compounds by MCM-41-Based Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *291* (July 2019), 109698. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>.
- (55) Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Q. H.; Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, G. D. S. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science (80-.)*. **1998**, *279* (5350), 548–552.
- (56) 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*; 1998.
- (57) Singh, S.; Kumar, R.; Setiabudi, H. D.; Nanda, S.; Vo, D. V. N. Advanced Synthesis Strategies of Mesoporous SBA-15 Supported Catalysts for Catalytic Reforming Applications: A State-of-the-Art Review. *Applied Catalysis A:*

- General*. Elsevier B.V. June 5, 2018, pp 57–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.015>.
- (58) 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*, 6024–6036.
- (59) Zholobenko, V. L.; Khodakov, A. Y.; Impérator-Clerc, M.; Durand, D.; Grillo, I. Initial Stages of SBA-15 Synthesis: An Overview. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *142* (1–2), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.05.003>.
- (60) Blin, J. L.; Impérator-Clerc, M. Mechanism of Self-Assembly in the Synthesis of Silica Mesoporous Materials: In Situ Studies by X-Ray and Neutron Scattering. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4071–4082. <https://doi.org/10.1039/c2cs35362h>.
- (61) Chang, F. Y.; Chao, K. J.; Cheng, H. H.; Tan, C. S. Adsorption of CO₂ onto Amine-Grafted Mesoporous Silicas. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *70* (1), 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.08.016>.
- (62) Yiu, H. H. P.; Wright, P. A.; Botting, N. P. *Enzyme Immobilisation Using SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves with Functionalised Surfaces*; 2001; Vol. 15.
- (63) Sevimli, F.; Yilmaz, A. Surface Functionalization of SBA-15 Particles for Amoxicillin Delivery. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.037>.
- (64) Lauwaert, J.; De Canck, E.; Esquivel, D.; Van Der Voort, P.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B. Effects of Amine Structure and Base Strength on Acid-Base Cooperative Aldol Condensation. *Catal. Today* **2015**, *246*, 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.007>.
- (65) Hruby, S. L.; Shanks, B. H. Acid-Base Cooperativity in Condensation Reactions with Functionalized Mesoporous Silica Catalysts. *J. Catal.* **2009**, *263* (1), 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.011>.
- (66) Bruice, P. Y. *Química Orgánica*; 2006; Vol. 1.
- (67) Chong, A. S. M.; Zhao, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. **2003**. <https://doi.org/10.1021/jp035877>.
- (68) Wei, Q.; Nie, Z. R.; Hao, Y. L.; Liu, L.; Chen, Z. X.; Zou, J. X. Effect of Synthesis Conditions on the Mesoscopic Order of Mesoporous Silica SBA-15 Functionalized by Amino Groups. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *39* (2), 103–109. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-9171-3>.
- (69) Song, S.; Hidajat, K.; Kawi, S. Functionalized SBA-15 Materials as Carriers for Controlled Drug Delivery: Influence of Surface Properties on Matrix - Drug Interactions. *Langmuir* **2005**, No. 19, 9568–9575. <https://doi.org/10.1021/la051167e>.
- (70) Hiyoshi, N.; Yogo, K.; Yashima, T. Adsorption Characteristics of Carbon Dioxide on Organically Functionalized SBA-15. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *84* (1–3), 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.010>.
- (71) Parfenov, V. A.; Ponomarenko, I. V.; Novikova, S. A. Structural Consequences of the Fluorides Using in the Synthesis of SBA-15 Mesostructured Silica. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *232* (April), 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.087>.
- (72) Yang, C. M.; Zibrowius, B.; Schmidt, W.; Schüth, F. Consecutive Generation of Mesopores and Micropores in SBA-15. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (20), 3739–3741. <https://doi.org/10.1021/cm031109j>.
- (73) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves to Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements.

- Langmuir* **1997**, *13* (23), 6267–6273. <https://doi.org/10.1021/la970776m>.
- (74) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15 Supporting Information. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (9), 1961–1968.
- (75) Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica SBA-15. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (18), 8723–8732. <https://doi.org/10.1021/jp044632+>.
- (76) PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*, 4ª edição.; Cengage Learning Brasil, 2010.
- (77) Bessonov, I. V.; Kopitsyna, M. N.; Polezhaev, A. V.; Nelyub, V. A. A Mechanistic Study of the Reaction between Furfural-Acetone Resins and Polyamines. *Polym. Sci. - Ser. D* **2016**, *9* (1), 17–21. <https://doi.org/10.1134/S1995421216010044>.
- (78) Ko, Y. G.; Shin, S. S.; Choi, U. S. Primary, Secondary, and Tertiary Amines for CO₂ Capture: Designing for Mesoporous CO₂ Adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361* (2), 594–602. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.045>.
- (79) Luan, Z.; Fournier, J. A.; Wooten, J. B.; Miser, D. E. Preparation and Characterization of (3-Aminopropyl) Triethoxysilane-Modified Mesoporous SBA-15 Silica Molecular Sieves. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83* (1–3), 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.04.006>.
- (80) Singh, G.; Girdhar, S.; Khullar, S.; Mandal, S. K. Imidazolyl-Substituted Silatranes Derived from Triethanolamine and Tris(Isopropanol)Amine: Syntheses and Structural Characterization. *J. Coord. Chem.* **2015**, *68* (5), 875–894. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.1003547>.
- (81) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (82) Song, S. W.; Hidajat, K.; Kawi, S. Functionalized SBA-15 Materials as Carriers for Controlled Drug Delivery: Influence of Surface Properties on Matrix-Drug Interactions. *Langmuir* **2005**, *21* (21), 9568–9575. <https://doi.org/10.1021/la051167e>.
- (83) Sandes, R. D. D.; Ambrosio, R. C.; Angelucci, C. A. Integração Numérica de Leis de Velocidade Diferenciais Com o Uso Do SCILAB. *Quim. Nova* **2013**, *36* (1), 181–186. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100030>.
- (84) Bruice, P. *Orgânica Orgânica*; Pearson, 2013.
- (85) Van Steen, E.; Callanan, L. H.; Claeys, M.; Shah, P. \; Ramaswamy, A. V. ^; Lazar, R. ^; Ramaswamy, K. /. *INCORPORATION OF TIN INTO MESOPOROUS SILICA SBA-15 MOLECULAR SIEVES*; 2004.
- (86) Shah, P.; Ramaswamy, A. V.; Lazar, K.; Ramaswamy, V. Direct Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Sn-SBA-15 Materials under Weak Acidic Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100* (1–3), 210–226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.042>.
- (87) Samuel, P. P.; Shylesh, S.; Singh, A. P. Catalytic Properties of Tin-Containing Mesoporous Molecular Sieves in the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) Reaction). *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *266* (1–2), 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.10.029>.
- (88) Lorenti, J. P. “INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE ESTANHOSSÍLICAS MESOPOROSAS NA ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE,” 2020.
- (89) Shah, P.; Ramaswamy, A. V.; Ramaswamy, V. Direct Hydrothermal Synthesis

- of Highly Ordered Sn-SBA-15 Mesoporous Materials. *Chem. Lett.* **2006**, 35 (8), 860–861. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.860>.
- (90) Lorenti, J. P.; Scolari, E.; Albuquerque, E. M.; Fraga, M. A.; Gallo, J. M. R. Tailoring Sn-SBA-15 Properties for Catalytic Isomerization of Glucose. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, 581, 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.009>.
- (91) Ramaswamy, V.; Shah, P.; Lazar, K.; Ramaswamy, A. V. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Sn-SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves. *Catal. Surv. from Asia* **2008**, 12 (4), 283–309. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9060-6>.
- (92) Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S. Improvement on the Catalytic Performance of Mg-Zr Mixed Oxides for Furfural-Acetone Aldol Condensation by Supporting on Mesoporous Carbons. *ChemSusChem* **2013**, 6 (3), 463–473. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200710>.