

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

**APLICAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES CONTENDO CÁTIOS  
ORGÂNICOS EM CATÁLISE BÁSICA**

**Leandro Martins**

**SÃO CARLOS  
2008**

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

**APLICAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES CONTENDO CÁTIONS  
ORGÂNICOS EM CATÁLISE BÁSICA**

**Leandro Martins\***

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso**

**\*Bolsista FAPESP**

**SÃO CARLOS  
2008**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M386a

Martins, Leandro.

Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica / Leandro Martins. -- São Carlos : UFSCar, 2009.  
157 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Catálise básica. 2. Peneiras moleculares. 3. Cátions orgânicos. 4. Zeólita. I. Título.

CDD: 541.395 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LEANDRO MARTINS**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 12 DE DEZEMBRO DE 2008.


BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Dilson Cardoso  
**Presidente, PPG-EQ/UFSCar**



Prof. Dr. Cláudio José de Araújo Mota  
**UFRJ**



Profª. Drª. Heloíse de Oliveira Pastore  
**UNICAMP**



Prof. Dr. Celso Valentim Santilli  
**UNESP**



Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González  
**PPG-EQ/UFSCar**

**À minha querida  
esposa Mirian.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao meu orientador **Prof. Dilson Cardoso** os meus mais sinceros agradecimentos por sua orientação, sem a qual a realização deste trabalho não seria possível. Sua amizade e dedicação foram os fatores que mais pesaram na minha formação. Os seus exemplos foram muito valiosos e estarão comigo durante toda a minha vida profissional.

Ao **Prof. Wolfgang F. Hölderich** pela oportunidade dada para que eu pudesse estagiar em seu laboratório de 04/2007 a 03/2008, na Universidade RWTH (**Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule**) de Aachen na Alemanha.

Ao **Prof. Ernesto A. Urquieta-González** pela sua contribuição e dedicação na minha formação, sem as quais eu não chegaria aqui.

À **Profa. Heloise O. Pastore** do Instituto de Química da Unicamp pela oportunidade de realizar estágio em seu laboratório, período no qual foram realizadas as medidas de adsorção de pirrol e difração de raios-X com aquecimento *in situ*.

Ao **Prof. Richard Landers** do Instituto de Física da Unicamp pelas medidas de XPS.

À **Dra. Alcinéia Conceição Oliveira** pela síntese de peneiras moleculares.

Ao **Prof. Tito Bonagamba** do Instituto de Física de São Carlos – USP pelas análises de  $^{29}\text{Si}$ -RMN.

À **Dra. Mirian C. dos Santos** pela análise química de Na e Al por ICP-OES.

À **MSc. Letícia Ledo Marciniuk** e **Dra. Andréa Marins** pela revisão desta tese.

Aos colegas e técnicos do **LabCat** pela amizade e momentos de descontração. Aos colegas do **Institut für Brennstoffchemie** pela recepção e pelo apoio total, o que me permitiu desenvolver as minhas atividades.

Aos meus colegas que também trabalharam com materiais similares e assim formaram um grande grupo de pesquisa e discussão: Alcinéia, Demian, Karina, Karla, Luis Marcelo, Renato e Vanessa.

A todos aqueles que me apoiaram incondicionalmente desde o início e que são os grandes responsáveis pelas minhas conquistas e que criaram um ambiente totalmente favorável para que elas ocorressem: aos meus pais **Marcos** e **Ester**, aos meus avôs **Manoel** (*in memoriam*) e **Aparecida**, à minha bisavó **Benedita** (*in memoriam*) e ao meu tio **Henrique** (*in memoriam*). E nos últimos anos o grande apoio dos meus sogros: à **Anita** e ao **Carlos**.

À **FAPESP** pela bolsa de doutorado direto e ao **CNPq / DAAD** pela bolsa de doutorado sanduíche na Alemanha.

A todos aqueles que, embora não nomeados, me acompanharam no desenvolvimento desta tese, o meu reconhecimento pela ajuda e momentos de discussão.

# SUMÁRIO

<b>Tópicos</b>	<b>Página</b>
<b>BREVE CURRÍCULO DO AUTOR.....</b>	<b>i</b>
<b>PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE .....</b>	<b>ii</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vi</b>
<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>1</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>4</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 - Basicidade de peneiras moleculares microporosas .....	4
2.2 - Basicidade de peneiras moleculares mesoporosas .....	10
2.3 – Reações de condensação: (1) Knoevenagel e (2) Claisen-Schmidt.....	15
2.4 – Reação de adição do óxido de propileno com metanol .....	18
2.5 – Outras reações modelo.....	19
2.5.1 – Condensação aldólica .....	19
2.5.2 – Alquilação do tolueno.....	21
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>24</b>
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
3.1 - Obtenção dos catalisadores .....	24
3.1.1 – Obtenção da peneira molecular FAU contendo cátions alquilamônio .....	24
3.1.2 - Síntese da peneira molecular Me <sub>4</sub> -FAU .....	25
3.1.3 - Síntese da peneira molecular [CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41 .....	26
3.1.4 – Tratamento térmico para a remoção do direcionador de estrutura CTA <sup>+</sup> .....	28
3.1.5 – Troca iônica do cátion CTA <sup>+</sup> na [CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41 .....	28
3.1.6 – Funcionalização da peneira molecular SiMCM-41 .....	28

3.2 – Caracterização .....	29
3.2.1 – Análise química .....	29
3.2.2 – Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO <sub>2</sub> ).....	30
3.2.3 – Difração de raios-X.....	30
3.2.4 – Difração de raios-X com aquecimento in situ.....	31
3.2.5 – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) .....	31
3.2.6 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV) – adsorção de pirrol como molécula sonda.....	31
3.2.7 – Fisissorção de nitrogênio – Volume de microporos e área específica.....	32
3.2.8 – Microscopia eletrônica de varredura.....	32
3.2.9 – Ressonância magnética nuclear (RMN) – <sup>29</sup> Si .....	32
3.2.10 – Ressonância magnética nuclear (RMN) – <sup>1</sup> H.....	33
3.2.11 – Termogravimetria.....	33
3.3 – Reações de condensação – (1) Knoevenagel e (2) Claisen-Schmidt.....	33
3.4 – Reação de adição do óxido de propileno com metanol .....	36
3.5 – Testes de reuso na condensação de Knoevenagel .....	38
3.6 – Cálculos de conversão e seletividade .....	38
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>40</b>
<b>4 – Zeólitas faujasita Mei-FAU obtidas por troca iônica .....</b>	<b>40</b>
4.1 – Resultados de troca-iônica: Zeólita Y (Si/Al = 2,5).....	40
4.2 – Resultados de troca-iônica: Zeólita X (Si/Al = 1,4).....	55
4.3 – Zeólitas Y e X: Composição química detalhada .....	56
4.4 – Caracterização da basicidade dos catalisadores FAU.....	59
4.4.1 – DTP de CO <sub>2</sub> .....	59
4.4.2 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV): adsorção de pirrol.....	60
4.4.3 – XPS de O1s .....	65
4.5 - Atividade catalítica: condensação de Knoevenagel e de Claisen-Schmidt.....	71
4.5.1 – Reuso na reação de condensação de Knoevenagel.....	76
4.6 - Atividade catalítica: reação de adição do óxido de propileno com metanol.....	77



<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>81</b>
<b>5 - Zeólita faujasita Me4-FAU e peneiras moleculares tal como sintetizadas.</b>	<b>81</b>
5.1 – Peneiras moleculares tal como sintetizadas.....	84
<b>CAPÍTULO VI .....</b>	<b>92</b>
<b>6 – Peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 .....</b>	<b>92</b>
6.1 – Constatação da presença do ânion $\equiv\text{SiO}^-$ por espectroscopia de RMN e de XPS .....	93
6.2 - Avaliação da atividade catalítica.....	98
6.3 – Troca de parte dos cátions CTA <sup>+</sup> da peneira molecular [CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41 .....	102
<b>CAPÍTULO VII.....</b>	<b>111</b>
<b>7 – Peneiras moleculares SiMCM-41 contendo diferentes sítios básicos....</b>	<b>111</b>
7.1 – Ensaio catalítico.....	119
<b>CAPÍTULO VIII .....</b>	<b>125</b>
<b>8 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>125</b>
8.1 – Zeólitas FAU trocadas com cátions metilamônio.....	125
8.2 – Peneiras moleculares tal como sintetizadas.....	126
8.3 – Peneiras moleculares SiMCM-41 contendo diferentes sítios básicos .....	127
<b>CAPÍTULO IX .....</b>	<b>128</b>
<b>9 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>128</b>
<b>CAPÍTULO X.....</b>	<b>129</b>
<b>10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>129</b>
<b>APÊNDICE A – Planilhas de síntese.....</b>	<b>140</b>
<b>APÊNDICE B – Determinação do parâmetro <math>a_0</math> por DRX.....</b>	<b>143</b>
<b>APÊNDICE C - Cromatogramas.....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE D – Caracterização do produto da reação de Knoevenagel ...</b>	<b>148</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>150</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>156</b>

## BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

**Leandro Martins** nasceu na cidade de Itu, estado de São Paulo, em 29 de setembro de 1980.

Em 1998 ingressou no curso de Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), concluindo-o em 2002. Em outubro de 1998 iniciou o seu primeiro trabalho de iniciação científica na área de catálise, no departamento de química desta Universidade, sob a supervisão da Prof. Dra. Margarida de Moraes. Em agosto de 2000, iniciou um outro trabalho de iniciação científica na área de Reatores Heterogêneos e Catálise, no departamento de engenharia química, agora sob a supervisão do Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González.

Em 2003, após a conclusão da graduação, iniciou um trabalho de pesquisa junto com a empresa Oxiteno com o título “Desenvolvimento de Processo Alternativo para a Produção de Éter do Etilenoglicol”, sob a supervisão do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

Em janeiro de 2005, após análise pelo PPGEQ-UFSCar (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), foi aprovado como aluno de doutorado direto para o desenvolvimento da tese com o título “Aplicação de Peneiras Moleculares Contendo Cátions Orgânicos em Catálise Básica”, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso. No decorrer do ano de 2005 até 2008 foram desenvolvidas atividades acadêmicas obrigatórias e opcionais e atividades de pesquisa na UFSCar, na UNICAMP e no *Institut für Brennstoffchemie* na cidade de Aachen na Alemanha.

Até o momento, publicou um total de 26 trabalhos em Congressos ou Simpósios Nacionais e Internacionais, 13 trabalhos em periódicos e solicitou o pedido de 2 patentes.

No dia 12 de dezembro de 2008, o autor foi submetido ao exame de defesa de tese de doutorado, tendo sido aprovado com conceito A.

## PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE

### I. Artigos em revista

- 1) – A. C. Oliveira, L. Martins, D. Cardoso “*Basic catalytic properties of as-synthesized molecular sieves*” **Microporous and Mesoporous Materials**, *in press*.
- 2) - L. Martins, W. Hölderich, D. Cardoso “*Methylammonium-FAU zeolite: Investigation of the basic sites in base catalyzed reactions and its performance*” **Journal of Catalysis**, 258 (2008) 14-24.
- 3) – L. Martins, K. M. Vieira, L. M. Rios, D. Cardoso “*Basic catalyzed Knoevenagel condensation by FAU zeolites exchanged with alkylammonium cations*” **Catalysis Today**, 133-135 (2008) 706-710.
- 4) – L. Martins, D. Cardoso “*Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41*” **Microporous and Mesoporous Materials**, 106 (2007) 8-16.
- 5) - L. Martins, R. T. Boldo, D. Cardoso “*Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite*” **Microporous and Mesoporous Materials**, 98 (2007) 166-173.
- 6) – L. Martins, T. J. Bonagamba, E. R. Azevedo, P. Bargiela, D. Cardoso “*Surfactant containing Si-MCM-41: an efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation*” **Applied Catalysis A: General**, 312 (2006) 77-85.
- 7) - L. Martins, D. Cardoso “*Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas*” **Química Nova**, 29 (2006) 358-364.

### II. Pedidos de patente

- 1) – L. Martins, D. Cardoso “*Processo de preparação e catalisador zeolítico para reações de condensação*” Patente PI0505706, 2006.
- 2) – D. P. Fabiano, L. Martins, A. C. Oliveira, D. Cardoso “*Processo catalítico à base de peneiras moleculares para reações de transesterificação*” Patente solicitada, 2008.

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$a_0$	➤ Parâmetro de cela unitária
$a_H$	➤ Parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal
AP	➤ Amino propil
APTES	➤ 3-aminopropil-ortosilicato de trietila (do inglês “3- <i>aminopropyl-triethoxysilane</i> ”)
ATG	➤ Análise termo gravimétrica
BE-O1s	➤ Energia de ligação (BE - “ <i>binding energy</i> ”) da linha 1s do átomo de oxigênio
BET	➤ <b>B</b> runnauer, <b>E</b> mmet e <b>T</b> eller – equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
BJH	➤ <b>B</b> arret, <b>J</b> oiner e <b>H</b> alenda – equações para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos
CsOAc	➤ Acetato de céσιο
CTA	➤ cetiltrimetilamônio
CTA <sup>+</sup>	➤ Cátion cetiltrimetilamônio
CTABr	➤ Brometo de cetiltrimetilamônio
Dp	➤ Diâmetro de poro
DRX	➤ Difração de raios-X
DTP	➤ Dessorção a temperatura programada
FAU	➤ Estrutura faujasita (compreende a zeólita Y – Si/Al = 2,5 - e X – Si/Al = 1,4)
FID	➤ Detector de ionização de chama
HMS	➤ <b>H</b> exagonal <b>M</b> esoporous <b>S</b> ieve
IV	➤ Espectroscopia na região do infravermelho
IZA	➤ “ <i>International Zeolite Association</i> ” – entidade que procura normalizar e catalogar estruturas zeolíticas
M41S	➤ Família de materiais mesoporosos que agrega a MCM-41, MCM-48 e MCM-50
MEV	➤ Microscopia eletrônica de varredura
MSU	➤ Estrutura mesoporosa desenvolvida na <b>M</b> ichigan <b>S</b> tate <b>U</b> niversity
Na-Y	➤ Zeólita Y na forma sódica
Na-X	➤ Zeólita X na forma sódica

RMN	➤ Ressonância magnética nuclear
SBA-15	➤ Estrutura mesoporosa desenvolvida na <b>Santa Barbara University</b> , de número 15
$S_{BET}$	➤ Área específica do sólido calculada pela equação de BET
SiMCM-41	➤ Estrutura MCM-41 silícica
TEOS	➤ Ortossilicato de tetraetila (do inglês “ <i>tetraethoxysilane</i> ”)
%TI	➤ Porcentagem de troca iônica
TPA <sup>+</sup>	➤ Cátion tetrapropilamônio
TPAOH	➤ Hidróxido de tetrapropilamônio
$V_C$	➤ Volume do cátion metilamônio
$V_{OC}$	➤ Volume ocupado pelo cátion metilamônio considerando-se 100 % de troca iônica
XPS	➤ Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
ZSM-5	➤ <b>Zeolite Socony Mobil</b> , zeólita pertencente à família da estrutura MFI
- $\delta O$	➤ Carga parcial negativa localizada sobre o ânion oxigênio de rede
$\nu$	➤ Número de onda ( $cm^{-1}$ )

## RESUMO

Esta tese teve como objetivo o estudo inédito de peneiras moleculares contendo cátions alquilamônio como catalisadores básicos. As peneiras moleculares estudadas foram zeólitas faujasita (FAU) e silicatos mesoporosos (do tipo MCM-41). Foram estudados os seguintes parâmetros: (1) diferentes cátions alquilamônio; (2) diferentes teores dos cátions e (3) aplicação desses catalisadores em reações de interesse na catálise básica. O estudo e aplicação dessas peneiras moleculares era um campo totalmente inexplorado, entretanto espera-se que as excelentes propriedades básicas desses materiais, recentemente descobertas, façam crescer suas aplicações para produção de insumos e produtos para a química fina. Os novos catalisadores foram comparados nas reações de condensação de Knoevenagel e Claisen-Schmidt e na reação de adição do óxido de propileno com o metanol.

Na preparação da zeólita FAU contendo cátions metilamônio constatou-se que o equilíbrio de troca iônica é rapidamente atingido, mesmo empregando-se o cátion mais volumoso  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ . Por razões estéricas nenhum dos cátions alquilamônio substituiu todos os íons sódio presentes na zeólita, sendo que a troca iônica esteve restrita à grande cavidade. Adicionalmente, foi verificado que todos os cátions se encontram em sítios de compensação e, portanto a basicidade se deve necessariamente aos ânions oxigênio da rede zeolítica. Os novos catalisadores apresentaram um desempenho bastante superior nas reações citadas acima em comparação com a zeólita faujasita contendo céσιο. O elemento céσιο, seja ele na forma catiônica  $\text{Cs}^+$  nas zeólitas ou como óxidos dispersos  $\text{Cs}_2\text{O}$ , é o elemento mais estudado e explorado na literatura por criar sítios básicos fortes, entretanto o seu custo é muito elevado. Os cátions alquilamônio, por outro lado, são de baixo custo. Já a peneira molecular mesoporosa  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  ( $\text{CTA}^+$  é o cátion direcionador de estrutura cetiltrimetilamônio) foi empregada como sintetizada e apresentou rendimentos mais elevados que as zeólita FAU. Neste catalisador os sítios básicos foram identificados como sendo os ânions silóxi associados aos cátions  $\text{CTA}^+$  ( $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$ ). Como os poros da SiMCM-41 ainda estavam preenchidos pelo direcionador de estrutura a reação ocorreu necessariamente na boca dos poros. Estes resultados sem precedentes abrem novas perspectivas de aplicação dessas peneiras moleculares, altamente básicas e de baixo custo.

## ABSTRACT

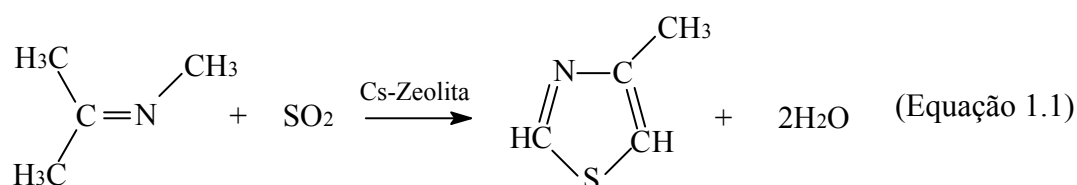
This thesis was aimed at studying novel basic catalysts based on molecular sieves containing alkylammonium cations. The studied molecular sieves were faujasite zeolites (FAU) and mesoporous silicate (like MCM-41). The following parameters were evaluated: (1) different alkylammonium cations, (2) different amount of alkylammonium cations and (3) application of these catalysts in base catalyzed reactions. The study and application of these novel basic catalysts was a completely unexplored field, however one expects that the outstanding properties of these materials, recently revealed, may drive their application in the production of chemical specialties. The novel catalysts were compared in of Knoevenagel and Claisen-Schmidt condensation reactions and in the addition reaction of propylene oxide with methanol.

During the preparation of the FAU zeolite containing alkylammonium cations the exchange equilibrium was readily achieved, even when using the most voluminous cation  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ . For spatial reasons none of the alkylammonium cations exchanged all sodium cations from FAU zeolite, since the ion exchange was restricted to the super cage. Additionally, all cations were verified to be located in ion exchange sites, therefore the basic character arises essentially from the oxygen anions belonging to the zeolite framework. The novel catalysts showed a superior activity in the reactions in comparison to the zeolite containing cesium. Cesium, in the cationic form  $\text{Cs}^+$  exchanged in zeolites or dispersed as  $\text{Cs}_2\text{O}$ , is the most studied element in the literature to generate strong basic sites, however under high costs. On the other hand, alkylammonium cations are of low cost. The mesoporous molecular sieve  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  ( $\text{CTA}^+$  is the structure directing agent) was used as synthesized and showed much higher performance. In this catalyst, basic sites were identified as siloxy anions in association to  $\text{CTA}^+$  cations ( $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$ ). Nonetheless, as pores were still occluded by the structure directing agent reaction took place necessarily in the pore mouth. These novel results open new perspectives of application of these molecular sieves, highly basic and of low cost.

## CAPÍTULO I

### 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Em comparação com a vasta aplicação de peneiras moleculares ácidas como catalisadores sólidos em processos químicos industriais, pouca atenção tem sido dada àquelas com propriedades básicas [1]. Grande parte do investimento que tem sido empregado nas peneiras moleculares ácidas é estimulado pelo fato de que as reações químicas envolvidas nos processos petroquímicos (*e.g.* craqueamento e isomerização) são tipicamente catalisadas por ácidos. Segundo Tanabe e Hölderich [2], 127 processos industriais utilizam catalisadores com propriedades ácidas, sendo que apenas 10 são catalisados por materiais com propriedades básicas. Dentre estes, apenas um exemplo emprega zeólita básica: a ZSM-5 impregnada com sulfato de céσιο (teor de céσιο 20-25% em massa), utilizada pelo grupo Merck na produção do 4-metil tiazol (Equação 1.1), um intermediário na síntese do tiabendazol (um fungicida). A rota industrial anterior de obtenção do 4-metil tiazol envolvia 5 etapas, além do emprego de produtos químicos muito agressivos, tais como os gases cloro e amônia. O menor número de etapas no novo processo industrial, a estabilidade térmica e a capacidade de regeneração dessa peneira molecular microporosa permitiu o seu emprego na rota atual [3].



Além deste exemplo, as peneiras moleculares microporosas (particularmente zeólitas) e, mesoporosas com propriedades básicas, apresentam potencial para aplicação



em muitas outras reações de importância comercial. Parte desse potencial está na possibilidade de ajuste das suas propriedades catalíticas, atividade, seletividade e estabilidade, através do controle da sua composição química e por tratamentos químicos posteriores às sínteses [4,5].

A utilização de catalisadores heterogêneos básicos em reações orgânicas, ao invés de homogêneos, desperta interesse pela redução do número de operações de separação e neutralização envolvidas e pela redução do impacto ambiental decorrente dos rejeitos líquidos [6]. Em particular, o emprego de peneiras moleculares pode proporcionar aumento significativo na seletividade à formação de produtos com menor diâmetro cinético, devido a limitações estéricas e difusionais nos poros do catalisador [7,8]. Um exemplo do efeito desta seletividade, denominada como seletividade de forma, é a etoxilação de compostos hidroxilados ROH (*e.g.* R = H ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) [9]. Esta reação gera produtos que apresentam ampla variedade de aplicações despertando, conseqüentemente, o interesse industrial [9].

As propriedades básicas de zeólitas contendo cátions inorgânicos têm sido estudadas em uma grande variedade de trabalhos [5,10], mas nenhuma atenção foi dada àquelas contendo cátions orgânicos. Com exceção de dois trabalhos da década de 1960 [11,12], que estudaram as isotermas de troca iônica de cátions alquilamônio, nenhum outro relatou os efeitos da presença de um cátion orgânico nas propriedades das zeólitas. A substituição de zeólitas contendo céσιο por aquelas contendo cátions alquilamônio é tecnologicamente interessante uma vez que além de, teoricamente, aumentar-se a basicidade desses materiais o custo do catalisador é sensivelmente reduzido.

Recentemente, Kubota *et al.* [13] preparam a zeólita beta (estrutura BEA) e a utilizaram como catalisador sem antes realizar a etapa de calcinação. Ou seja, ela foi empregada ainda contendo o cátion orgânico direcionador de estrutura, o tetraetilamônio. Esta zeólita apresentou-se como um excelente catalisador na reação de condensação de

Knoevenagel, catalisada por sítios básicos, a temperatura ambiente. Este resultado pode indicar que zeólitas trocadas com cátions orgânicos apresentam um vasto potencial de aplicação, ainda pouco conhecido e explorado. Neste mesmo trabalho, Kubota *et al.* [13] obtiveram também excelentes resultados na condensação de Knoevenagel empregando a peneira molecular SiMCM-41, mantendo o cátion tensoativo no interior dos poros, denominado [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41. Neste catalisador, os sítios ativos são os grupos de alta basicidade  $\equiv\text{SiO}^-$ .

Neste contexto situa-se este trabalho, o qual procurou obter peneiras moleculares contendo cátions alquilamônio e aplicá-las em reações catalisadas por sítios básicos, *i.e.* reações de condensação e alcoólise. O conteúdo deste trabalho consiste de 3 etapas:

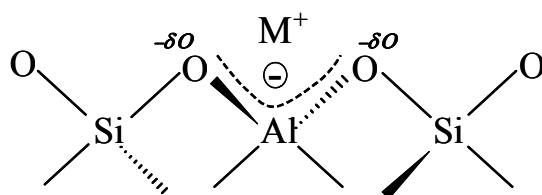
- 1) – Troca iônica com cátions alquilamônio empregando-se zeólitas FAU comerciais na forma sódica (Na-Y e Na-X, razão Si/Al = 2,5 e 1,4, respectivamente).
- 2) – Síntese da peneira molecular FAU contendo o cátion tetrametilamônio. O cátion orgânico direcionador de estrutura é mantido no interior dos poros para avaliar a sua atividade catalítica. Várias peneiras moleculares, compreendendo diferentes estruturas e diferentes teores de alumínio também foram utilizadas como comparação.
- 3) - Síntese da peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41. O cátion orgânico CTA<sup>+</sup> é mantido no interior dos poros para avaliar as propriedades básicas deste catalisador.

## CAPÍTULO II

### 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - Basicidade de peneiras moleculares microporosas

Os alumino-silicatos podem ser amorfos ou ordenados e, estes últimos, podem ter uma estrutura micro ou mesoporosa. Particularmente, os alumino-silicatos cristalinos microporosos são denominados zeólitas. A estrutura cristalina deste grupo de materiais é constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo  $TO_4^-$ , onde T representa os átomos de silício ou alumínio, unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns [7,8]. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros  $AlO_4^-$  induzem cargas negativas na estrutura as quais são neutralizadas por cátions de compensação (Esquema 2.1). Estes cátions, juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades [7]. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma elevada área superficial e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso, ao seu interior, de moléculas maiores que a dimensão de seus poros, daí a propriedade que originou o termo peneira molecular.



(Esquema 2.1)

As características ácidas das zeólitas estão associadas a dois tipos de sítios: **(a)** a átomos de alumínio tetracoordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons, resultando em acidez de Brønsted, e **(b)** a átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede, gerando acidez.

Os sítios básicos em zeólitas estão associados aos ânions oxigênio pertencentes à rede [10,14]. Neste caso, por serem estruturais, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. A força desses sítios depende, entre outros fatores, da acidez do cátion  $M^+$  neutralizando a carga do oxigênio (Esquema 2.1) [15] e segundo alguns autores também da sua polarizabilidade [10,14].

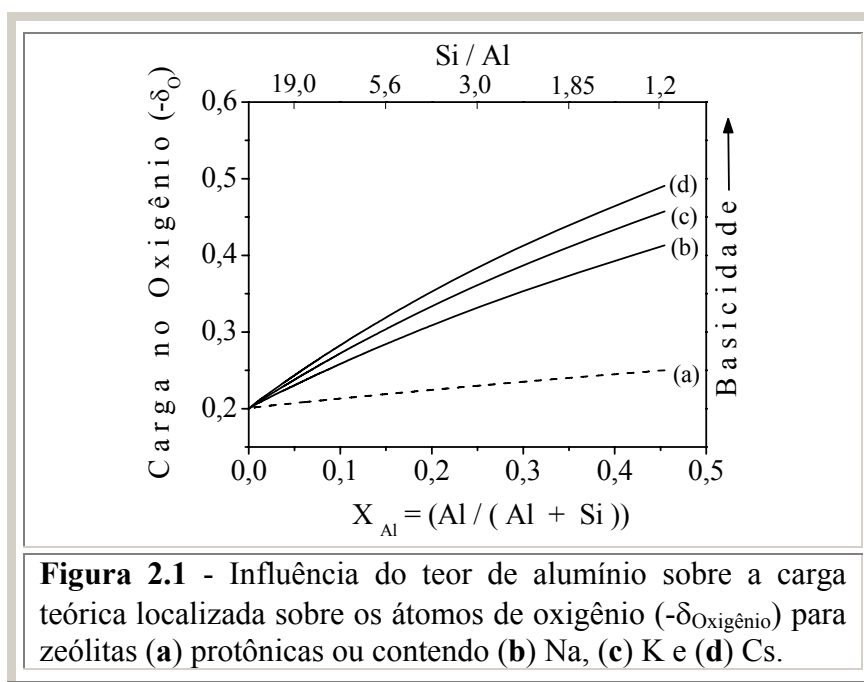
A existência de pares conjugados foi observada nas zeólitas primeiramente por Barthomeuf [15] que, comparando medidas de acidez e basicidade, verificou que as zeólitas apresentam sítios ácido-básicos conjugados, sendo que a força de um aumenta quando a do outro diminui. Portanto, no Esquema 2.1, quanto menor a acidez do cátion  $M^+$  maior a basicidade do ânion oxigênio ( $> -\delta O$ ). A acidez do cátion  $M^+$ , por sua vez, diminui quando o seu raio é aumentado, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menos eletronegativo). Por exemplo, para metais alcalinos presentes em zeólitas a basicidade do oxigênio de rede aumenta na seguinte ordem Li-FAU < Na-FAU < K-FAU < Rb-FAU < Cs-FAU [16, 17], onde FAU é a zeólita faujasita. Quando a densidade de ânions tetraédricos  $TO_4^-$  (Esquema 2.1,  $AlO_4^-$ ) é aumentada na rede cristalina da zeólita, além do aumento no número de sítios básicos, a basicidade também é maior. Isto ocorre porque há uma facilidade maior de doação de elétrons quando a rede zeolítica está mais carregada.

A basicidade teórica de uma zeólita pode ser calculada utilizando-se o princípio da equalização de eletronegatividade de Sanderson. Esta metodologia foi aplicada pela primeira vez em zeólitas por Mortier [18]. Para um composto qualquer com a fórmula genérica  $P_pQ_qR_r$ , a eletronegatividade intermediária ( $S_{int}$ ) é obtida pela Equação 2.1, onde P, Q e R são elementos químicos e  $S_j$ , genericamente, é a eletronegatividade do átomo  $j$ . Já a Equação 2.2 fornece a carga parcial localizada no átomo de oxigênio ( $-\delta O$ ). Quanto maior for a basicidade do ânion oxigênio maior será o valor de  $-\delta O$ . Na Figura 2.1 é mostrado que a carga negativa  $-\delta O$  aumenta quando o teor de alumínio tetracoordenado e o tamanho do cátion de

compensação aumentam ( $M^+$  no Esquema 2.1), isto é, quando a eletronegatividade do cátion diminui [18,19].

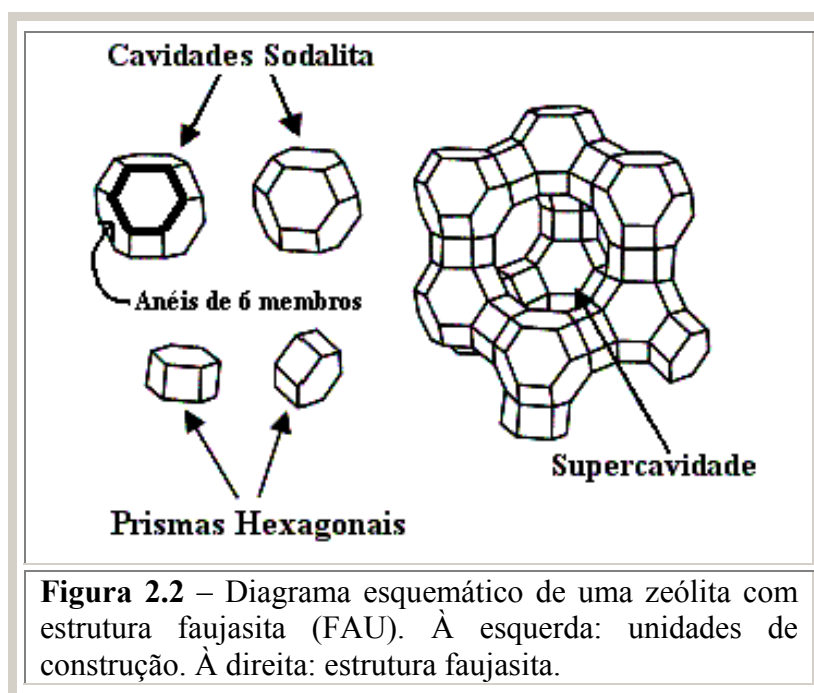
$$S_{\text{int}} = \left[ S_P^p \cdot S_Q^q \cdot S_R^r \right]^{1/(p+q+r)} \quad \text{Equação (2.1)}$$

$$-\delta_{\text{oxigênio}} = \frac{(S_{\text{int}} - S_{\text{Oxigênio}})}{2,08 \cdot (S_{\text{Oxigênio}})^{1/2}} \quad \text{Equação (2.2)}$$



Apesar dos resultados obtidos com os cálculos teóricos da carga parcial localizada sobre os átomos de oxigênio apresentarem boas correlações com os resultados experimentais [15,16,20], outros parâmetros podem afetar a carga e sua distribuição na estrutura. Experimentos de adsorção [21] e catálise [22] mostraram que algumas estruturas zeolíticas, em particular a mordenita (estrutura MOR) e a beta (estrutura BEA), apresentam uma basicidade maior do que a calculada. Similarmente, sugeriu-se que a peneira molecular MCM-22 (estrutura MWW) trocada com metais alcalinos, apesar da baixa quantidade de alumínio presente no sólido, apresentasse propriedades básicas [23]. Estas observações indicam que, além da quantidade de alumínio e da eletronegatividade do cátion, outros fatores

também controlam a basicidade dessas peneiras moleculares. Por exemplo, estruturas zeolíticas distintas induzem diferentes ângulos e comprimentos de ligações. Recentemente foi mostrado que a basicidade dos átomos de oxigênio presentes na estrutura FAU é maior quando dois átomos de alumínio, presentes em um anel de seis membros (mostrado na Figura 2.2), se encontram na posição *meta* (por analogia com anel benzênico) ou quando dois átomos de alumínio se encontram em um anel de quatro membros. A basicidade é diminuída quando dois átomos de alumínio se encontram na posição *para*, em um anel de seis membros [24]. Portanto, a influência da estrutura da peneira molecular na localização dos átomos de alumínio e, conseqüentemente, na sua basicidade, também deve ser considerada quando estruturas distintas são comparadas.



Na Tabela 2.1 são mostradas as características dos poros e a menor razão molar Si/Al encontrada em algumas peneiras moleculares. Como já discutido, a incorporação máxima de átomos de alumínio na rede de uma determinada estrutura, gerando conseqüentemente uma máxima basicidade, depende de sua topologia. Por exemplo, a estrutura MFI permite uma incorporação de átomos de alumínio em sua estrutura tal que a menor razão Si/Al encontrada é em torno de onze. No entanto, a despeito do baixo teor de alumínio presente nessa estrutura,

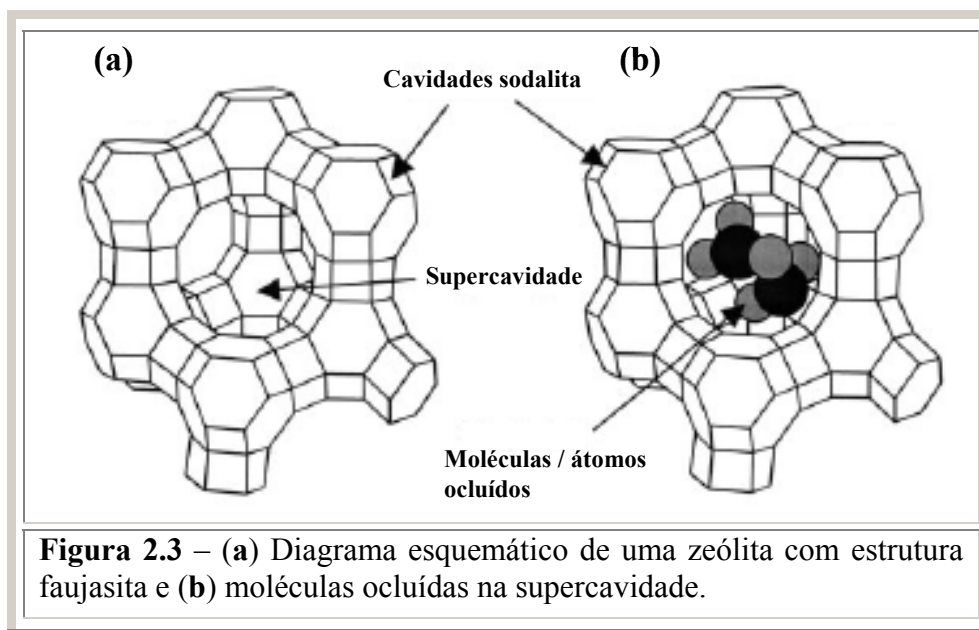
para a catálise básica, foi verificada a presença de espécies  $\text{AlO}-(\text{SiO})_x-\text{AlO}$  (com  $x = 1$  e  $2$ ), ou seja, regiões com alta densidade de alumínio, garantindo a observação experimental de basicidade [25,26]. Dependendo das condições de síntese da estrutura MFI com uma razão  $\text{Si}/\text{Al} = 12,5$ , pode-se obter de 40 a 80 % dos átomos de alumínio formando predominantemente aglomerados do tipo  $\text{AlO}-(\text{SiO})_2-\text{AlO}$  [25,27]. Já para a estrutura FAU, a possibilidade de incorporação de um alto teor de alumínio ( $\text{Si}/\text{Al} = 1,5$ ) e o maior diâmetro de poros (acessível a um maior número de moléculas) tornam esta zeólita uma peneira molecular alvo de muitos estudos em catálise básica.

**Tabela 2.1** – Características dos poros e menor razão molar  $\text{Si}/\text{Al}$  encontrada em algumas peneiras moleculares [28].

Tamanho do Poro	Diâmetro do poro (nm)	Nome comum	Símbolo estrutural	Menor razão $\text{Si}/\text{Al}$
Pequeno	0,41	Zeólita A	LTA	1
Médio	0,53 x 0,56	ZSM-5	MFI	11
Grande	0,74	Zeólita X	FAU	1,5
	~0,6 x ~0,7	Zeólita $\beta$	BEA	6
Mesoporoso	1,5-10	MCM-41	...	...

Uma alternativa na obtenção de peneiras moleculares microporosas com propriedades básicas é a impregnação destes materiais, que neste caso funcionam como suportes, com compostos que possuem propriedades básicas. Uma das primeiras tentativas na obtenção destes catalisadores básicos, descrita por Martens *et al.* [29], envolveu a dispersão de agregados de sódio nos poros da zeólita faujasita (Figura 2.3). De acordo com estes pesquisadores, o melhor procedimento para a obtenção dessas partículas básicas é através da decomposição da azida de sódio dispersa na zeólita desidratada. Este procedimento conduz à

formação de sítios básicos muito fortes que são altamente ativos para uma grande variedade de reações orgânicas [29]. Entretanto, o grande problema com este tipo de catalisador reside na alta sensibilidade à exposição dos sítios ativos ao ar. As partículas de sódio reagem com a umidade quando expostas ao ar, ocorrendo, conseqüentemente, perda de atividade.



**Figura 2.3** – (a) Diagrama esquemático de uma zeólita com estrutura faujasita e (b) moléculas ocluídas na supercavidade.

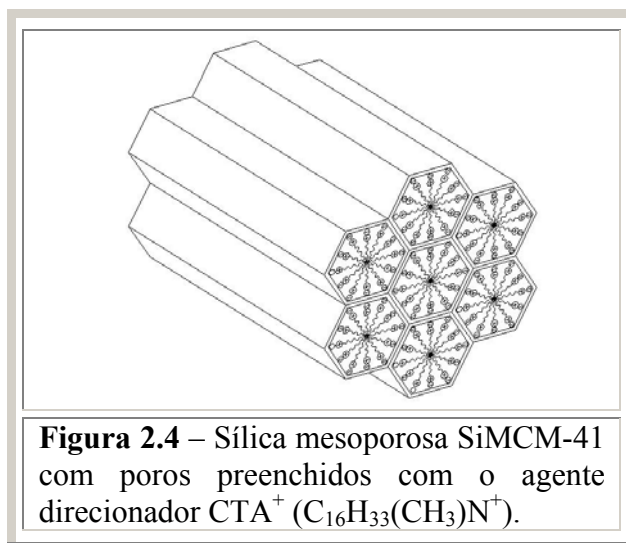
Como a basicidade intrínseca à estrutura das zeólitas apresenta força mediana, a melhora desta propriedade é de grande interesse. Um método promissor, desenvolvido por Hathaway e Davis [30] permitiu criar um catalisador com sítios mais estáveis à atmosfera oxidante, do que no caso dos agregados de sódio. Este método dispersa partículas de óxido de cério nos canais da zeólita, pela impregnação da zeólita Na-Y com acetato de cério. Em seguida, o acetato pode ser decomposto por calcinação em ar a 400-450 °C [31,32]. Se uma temperatura maior for empregada, a formação de Cs metálico é favorecida ( $2\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow \text{CsO}_2 + 3\text{Cs}$ ) [33]. Como o dióxido de cério ( $\text{CsO}_2$ ) é volátil a uma temperatura maior que 500 °C, o catalisador torna-se enriquecido com agregados de cério metálico [33]. O mesmo conceito envolvido na preparação deste tipo de catalisador foi empregado na obtenção da única peneira molecular com propriedades básicas aplicada atualmente em um processo industrial: a ZSM-5 impregnada com sulfato de cério [2].



## 2.2 - Basicidade de peneiras moleculares mesoporosas

Além da demanda no processamento de moléculas que possuam diâmetro cinético mais volumoso (superior a 0,75 nm), o desenvolvimento de catalisadores com alta área específica, ou com alta dispersão da área ativa, é uma necessidade imprescindível na melhoria do desempenho dos atuais processos industriais [28], pois há uma melhoria no transporte de massa de reagentes e produtos. Isto levou à descoberta de materiais com mesoporos altamente ordenados, ou seja, com diâmetro entre 2 e 50 nm (na Figura 2.4 está representada a estrutura do material SiMCM-41) e uma alta área superficial de até 1600 m<sup>2</sup>/g [34], o que introduziu novas perspectivas no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes [35,36]. Diferentemente das zeólitas, esses materiais apresentam paredes amorfas, já que os átomos que constituem o esqueleto inorgânico não possuem uma distribuição espacial regular [35].

No contexto atual das peneiras moleculares mesoporosas, três materiais, obtidos por métodos diferentes de síntese, vêm sendo preferencialmente estudados. O primeiro material faz parte da família de peneiras moleculares denominadas M41S [34] e é composto basicamente por sílica ou sílica e alumina. Esta família inclui a



peneira molecular com arranjo hexagonal MCM-41, a MCM-48, que possui organização cúbica, e a lamelar MCM-50. A preparação desses materiais da família M41S envolve o uso de um surfactante, exemplificado pelo brometo de cetiltrimetilamônio (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> ou genericamente CTA<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>), como agente direcionador de estrutura, e uma fonte de Si e Al.

O segundo material introduzido pelo grupo de Pinnavaia [37,38] foi obtido na presença de aminas neutras (*e.g.* hexadecilamina) ou de surfactantes neutros a base de óxido

de polietileno, resultando nas estruturas HMS e MSU, respectivamente. Estas estruturas apresentam canais cilíndricos, porém estes não são paralelos como a MCM-41 e sim sinusoidais.

Finalmente, Stucky *et al.* [39] introduziram uma nova rota de síntese para materiais mesoporosos envolvendo co-polímeros tribloco como agentes direcionadores de estrutura. Estes materiais, exemplificados pela SBA-15, apresentam mesoporos também ordenados e monodirecionais, mas com diâmetros maiores que 50 nm e paredes mais espessas que a MCM-41. Isto a torna mais estável termicamente que os materiais descritos anteriormente.

Assim como ocorre com as peneiras moleculares microporosas, a catálise básica empregando as peneiras moleculares mesoporosas tem sido menos discutida que a catálise ácida. Entretanto, alguns autores mostram que tais compostos mesoporosos apresentam potencial para serem utilizados na catálise básica. Os sítios básicos presentes nestes materiais podem se apresentar de quatro formas: (1) basicidade intrínseca, gerada por elementos trivalentes pertencentes à rede, como por exemplo, o alumínio, e que pode ser controlada através de procedimentos de troca-iônica [39-41]; (2) óxidos metálicos com alto caráter básico dispersos nos canais [42,43]; (3) grupos  $\equiv\text{SiO}^-$  terminais, de alta basicidade, pertencentes à estrutura e presentes na superfície externa ou nos canais [13,44-46] e (4) compostos orgânicos ligados à rede, contendo grupos funcionais com propriedades básicas (funcionalização) [47-49].

Da mesma maneira como discutido para as zeólitas, a incorporação de alumínio na estrutura da peneira molecular mesoporosa induz a uma carga negativa, que gera acidez quando compensada por um próton. Através de um procedimento simples de troca-iônica com metais alcalinos obtém-se a primeira forma de basicidade, acima indicada. Dependendo da acidez do cátion é possível, em princípio, obter peneiras moleculares mesoporosas com átomos de oxigênio reticulares mais ou menos ácidos. Bonelli *et al.* [40] prepararam uma

amostra de [Si,Al]-MCM-41, na forma sódica e com razão Si/Al = 20, e após um procedimento de troca-iônica em meio aquoso obtiveram amostras contendo Cs<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>. Apesar de medidas de composição química indicarem a troca de quase 100 % do sódio presente por céσιο ou por potássio, experimentos de adsorção de CO<sub>2</sub> não evidenciaram a presença de sítios básicos. A ausência de basicidade, neste caso, está relacionada com a baixa incorporação de alumínio na estrutura dessa peneira molecular. A zeólita ZSM-5, trocada com vários metais alcalinos e com razão Si/Al similar, também não evidenciou a presença de basicidade quando se empregou pirrol adsorvido como molécula sonda [22].

De forma a desenvolver a basicidade desses materiais, já foram realizados vários estudos objetivando aumentar a incorporação de alumínio [50-52], no entanto, pouco sucesso foi obtido. O problema foi que, ao diminuir a razão Si/Al para valores menores que dez ocorreu uma redução significativa da organização mesoporosa [50]. Em algumas situações, para razões Si/Al menores que dois a difração de raios-X não identificou nenhum arranjo ordenado [51]. Em outros casos, amostras com alto teor de alumínio mostraram sinais no espectro de RMN do <sup>27</sup>Al característicos de espécies em coordenação octaédrica, como resultado de uma desaluminização parcial das paredes amorfas [52,53].

A dispersão de óxidos de metais alcalinos nos canais das peneiras moleculares mesoporosas é a segunda forma de gerar sítios básicos. Kloetstra *et al.* [41,54] inicialmente propuseram dispersar partículas de óxido de céσιο nos canais da SiMCM-41. Para a preparação, a peneira molecular é impregnada com uma solução concentrada de acetato de céσιο seguida de calcinação para a decomposição do íon acetato. Os sítios básicos gerados foram avaliados por dessorção programada de CO<sub>2</sub> [54] e apresentaram maior basicidade que os das amostras só trocadas com céσιο. No entanto, devido aos tratamentos sofridos durante a preparação, a sua estrutura foi drasticamente afetada, como observado por difração de raios-X e por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio [54]. É bem conhecido que ligações

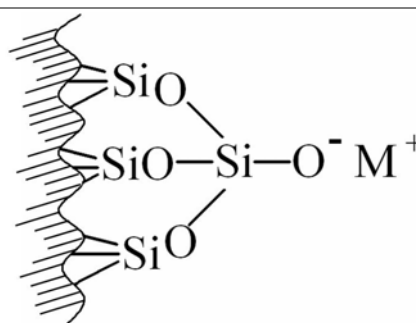
Si-O-Si, presentes nesses materiais, se hidrolisam em altos valores de pH. Como as peneiras moleculares mesoporosas apresentam uma alta área superficial, a hidrólise dessas ligações é facilitada mesmo em um meio levemente básico. Resultados mostram que um pH de 8,5 é o valor limite para evitar que a estrutura mesoporosa MCM-41 sofra destruição significativa [42]. O próprio óxido de cério também contribui para a desorganização através da reação [40]:  $\text{Si-O-Si} + \text{Cs}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SiO}^-\text{Cs}^+$ . Uma forma de resolver esta instabilidade seria empregar materiais mesoporosos com paredes mais espessas e, conseqüentemente, mais estáveis frente a altos valores de pH e à presença de óxidos básicos. Uma forte candidata à preparação deste catalisador é a peneira molecular SBA-15 [43]. A dispersão de MgO através da decomposição de acetato de magnésio (em condições semelhantes com acetato de cério) não causou mudanças no seu padrão de difração de raios-X, indicando a maior estabilidade desta estrutura para a dispersão de óxidos básicos, quando comparada com a MCM-41. Observou-se, no entanto, perda de área específica à medida que se aumenta o teor de MgO [43], devido ao bloqueio parcial dos poros.

Em outro trabalho Kubota *et al.* [13,44-46] obtiveram bons resultados com a MCM-41, gerando sítios básicos através da terceira forma acima indicada, sugerindo o seu potencial de aplicação na catálise básica: os autores utilizaram o material mesoporoso [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41, ou seja, com os poros ainda preenchidos pelo surfactante iônico  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+$  (Figura 2.4). Ao empregar este catalisador na condensação de Knoevenagel, reação que envolve uma etapa de abstração protônica pelos sítios básicos, foram obtidas altas conversões à temperatura ambiente. Este resultado apresenta uma melhoria significativa, em comparação aos resultados obtidos à temperatura de 80 °C, normalmente utilizada para esta reação quando se emprega zeólitas básicas - faujasitas com baixa razão Si/Al e contendo cério [16]. O emprego de baixas temperaturas é muito importante, não só pela economia de

energia nos processos industriais, mas também pela eliminação de subprodutos, como os decorrentes da reação subsequente de adição de Michael [54].

Resultados de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da SiMCM-41 com os poros preenchidos com  $\text{CTA}^+$ , indicaram a presença de grande quantidade de arranjos  $(\text{SiO}_3)\text{SiO}^-$  (Figura 2.5, onde  $\text{M}^+ = \text{CTA}^+$ ) na sua superfície. Uma vez que o material mesoporoso não continha óxidos metálicos ou resíduos de aminas, os resultados de catálise sugerem que os sítios ativos sejam os ânions  $\equiv\text{SiO}^-$  terminais, de alta basicidade [13,46]. Considerando que os mesoporos ainda continham o direcionador de estrutura,  $\text{CTA}^+$ , conclui-se que a atividade catalítica observada era referente aos grupos  $\equiv\text{SiO}^-$  localizados na entrada dos poros. Diferentemente de hidróxidos ou alcóxidos metálicos, o cátion orgânico  $\text{CTA}^+$  apresenta baixa mobilidade no meio reacional e está localizado próximo ao sítio  $\equiv\text{SiO}^-$  da estrutura do material mesoporoso. Os resultados de catálise mostraram também que, ao se utilizar novamente o mesmo catalisador, a sua atividade diminui a cada nova reação e tende a se estabilizar. Este comportamento revela que durante a reação pode ter ocorrido a formação de grupos  $(\text{SiO}_3)\text{SiOH}$  ( $\text{M}^+ = \text{H}^+$  na Figura 2.5) mais estáveis, responsáveis pela diminuição da basicidade do catalisador.

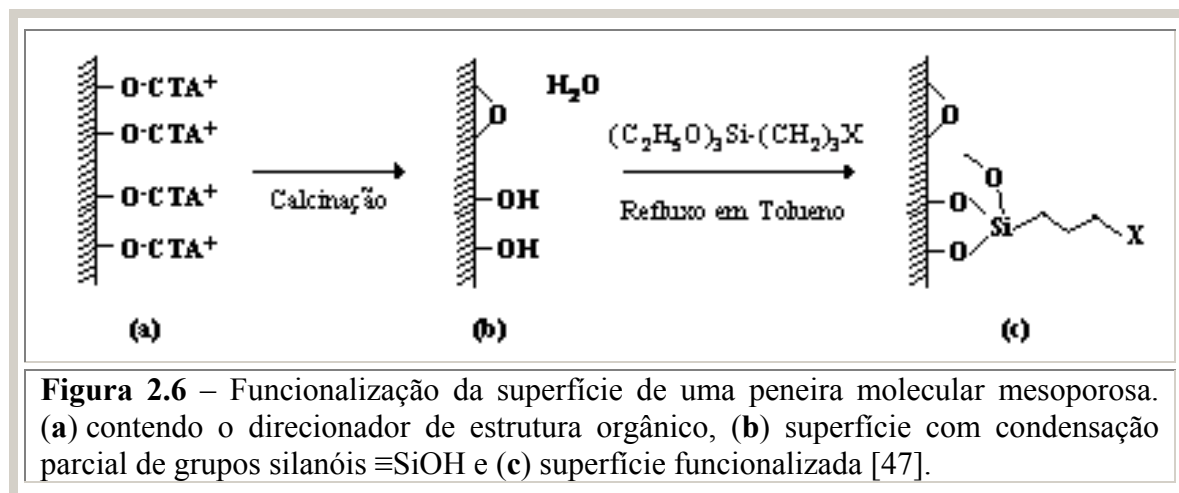
A quarta e última forma de obter sítios básicos em peneiras moleculares mesoporosas foi apresentada primeiramente por Brunel *et al.* [48]. Eles funcionalizaram a superfície de sólidos mesoporosos com alcóxidos silanos, particularmente com aqueles contendo



**Figura 2.5** - Arranjo  $(\text{SiO}_3)\text{SiO}^-$  da sílica mesoporosa SiMCM-41.

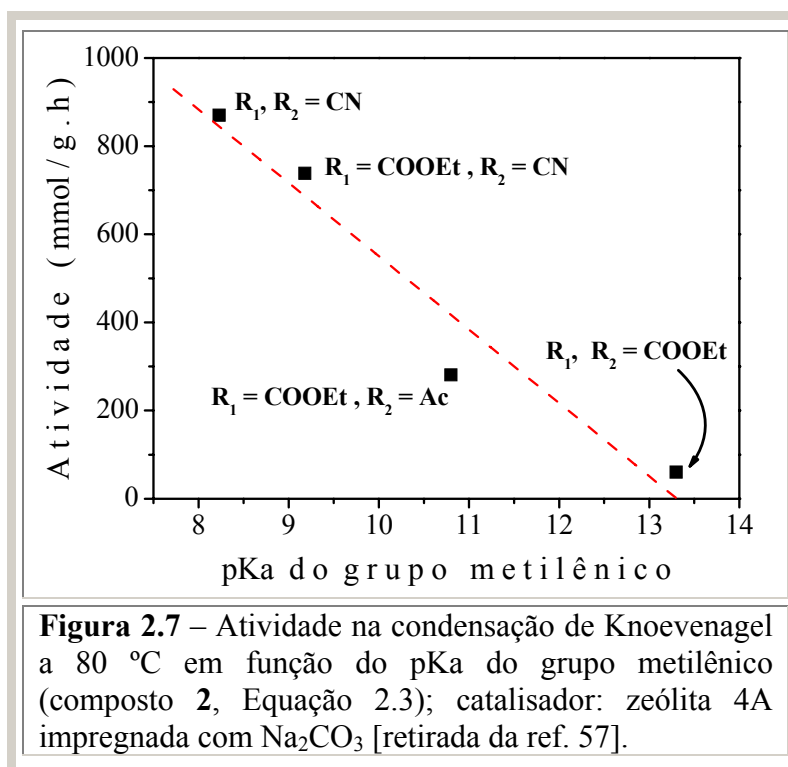
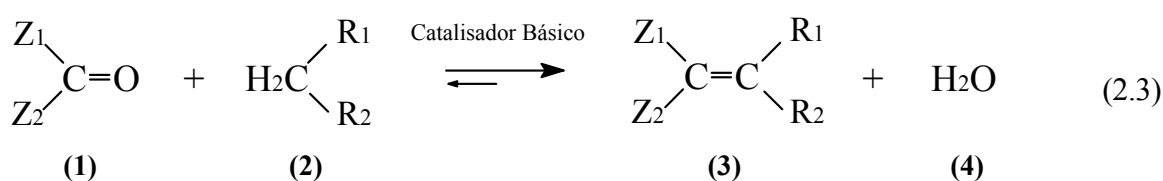
aminas terminais em sua composição ( $\text{X} = \text{NH}_2$ , Figura 2.6). Antes da funcionalização, o surfactante iônico presente nos poros era removido por calcinação, gerando grupos silanóis, que são os pontos de ancoragem [47].

A concentração dos grupos silanóis depende de como o surfactante iônico é removido. As sílicas mesoporosas calcinadas apresentam uma menor concentração de grupos silanóis devido às reações de condensação em altas temperaturas (etapa b, Figura 2.6). Quando o surfactante é removido por extração com solvente, a superfície dos poros se mantém rica em grupos silanóis, com quase 100 % de cobertura [55,56].

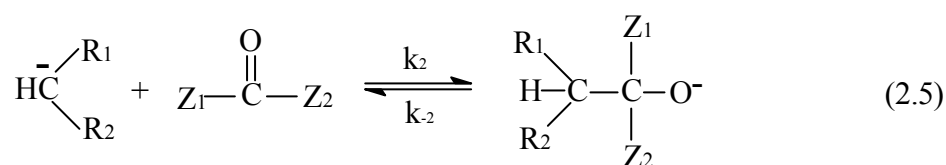
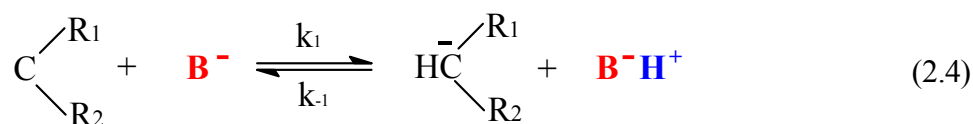


### 2.3 – Reações de condensação: (1) Knoevenagel e (2) Claisen-Schmidt

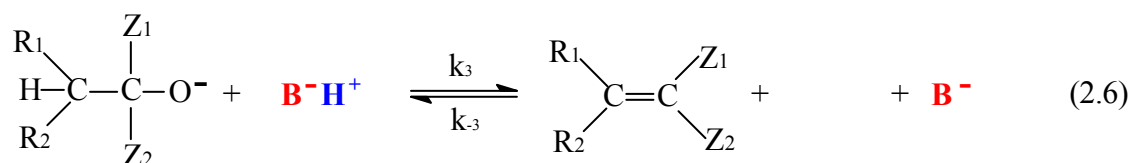
A reação de condensação representa uma classe de reações muito importante na síntese de compostos intermediários. Moléculas complexas e contendo grupos funcionais específicos podem ser formadas através da condensação de duas ou mais moléculas simples. Dentro dessa classe, a condensação de Knoevenagel (Equação 2.3) tem sido muito utilizada comercialmente para a preparação de intermediários para a química fina e como reação modelo para a caracterização da basicidade de catalisadores sólidos [1]. Esta reação ocorre entre um composto carbonílico (aldeídos ou cetonas, composto **1**, na Equação 2.3) e moléculas contendo grupos metilênicos ativados (composto **2**) formando substâncias (composto **3**) que apresentam características muito valiosas nas indústrias farmacêutica e de aromas [35]. Uma importante vantagem desta reação em fase líquida é a possibilidade do uso de reagentes com caráter básico diferenciado (Figura 2.7). Convencionalmente, esta reação é catalisada por bases fracas, tal como aminas, em meio homogêneo.



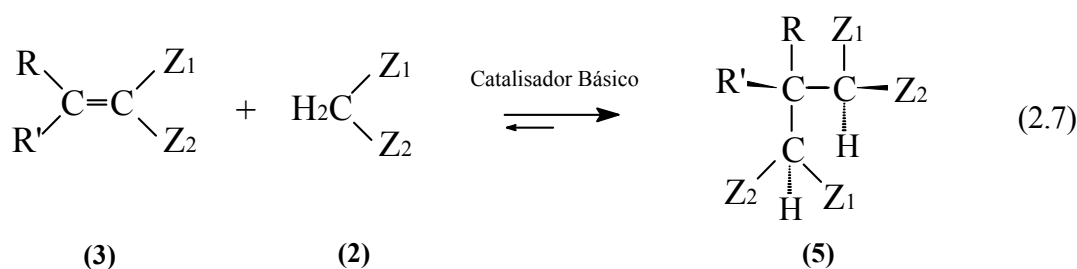
A primeira etapa na condensação é a formação de um carbânion a partir do composto metilênico, pela abstração de um próton pelo sítio básico do catalisador (Equação 2.4). O carbânion então ataca o átomo de carbono do grupo carbonílico, formando uma ligação C-C (Equação 2.5).



Finalmente, ocorre a eliminação de uma molécula de água e a formação de uma ligação C=C (Equação 2.6). Nesta etapa o catalisador é recuperado.



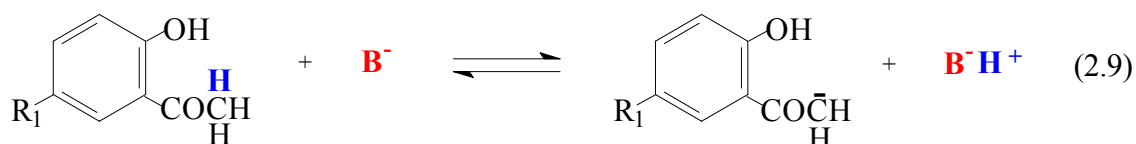
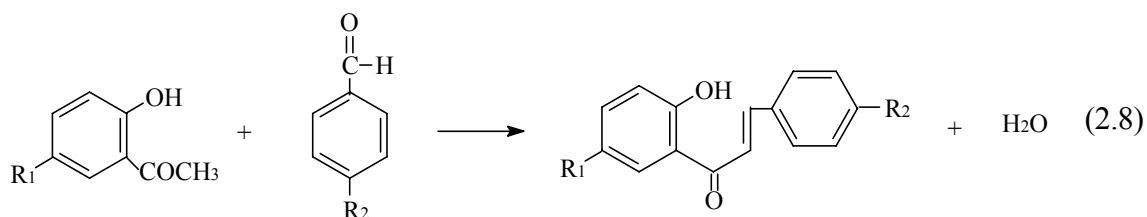
Como já mencionado, a importância do uso de peneiras moleculares com propriedades básicas reside, principalmente, no efeito de seletividade de forma que esses catalisadores proporcionam durante a reação. Em trabalho empregando zeólitas trocadas com cátions alcalinos, Corma *et. al.* [58] relataram o efeito da seletividade de forma na condensação do benzaldeído com o cianoacetato de etila. As zeólitas apresentam atividade na condensação de Knoevenagel, mas, devido à limitação de espaço nas suas cavidades, ao contrário dos demais sólidos básicos, o produto formado nessa condensação (composto **3**, Equação 2.7) não é consumido na reação série-paralela de adição de Michael (Equação 2.7).



Já a reação de condensação de Claisen-Schmidt é a reação mais utilizada na síntese de flavonóides, que são compostos polifenólicos e que possuem basicamente em sua composição química 15 átomos de carbono: 2 anéis benzênicos unidos por uma cadeia de 3 átomos de carbono (Equação 2.8). Dependendo do tipo e do número de substituintes presentes os flavonóides recebem uma denominação particular. Esses compostos industrialmente são largamente utilizados como pesticidas, fármacos e agente foto-protetor.

O mecanismo geralmente aceito para esta reação envolve a formação de um ânion da acetofenona (Equação 2.9), seguido de um ataque no grupo carbonílico do benzaldeído [59].



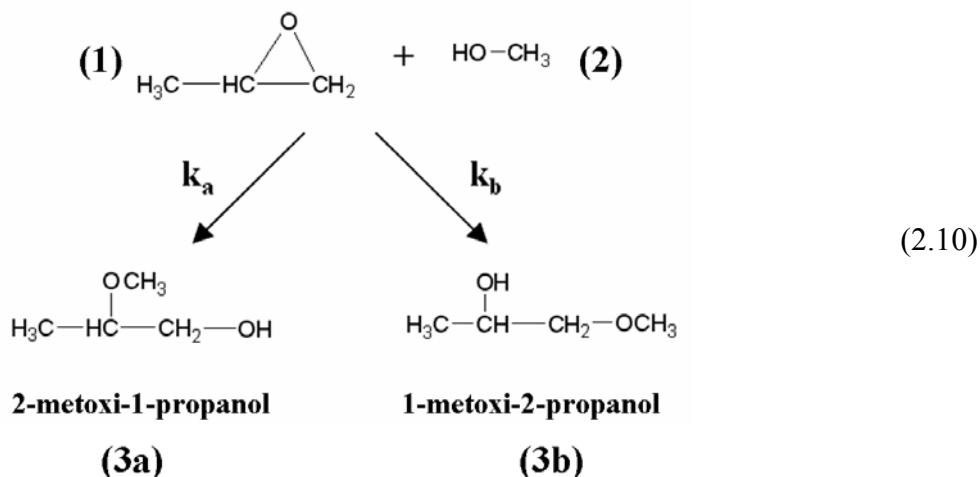


#### 2.4 – Reação de adição do óxido de propileno com metanol

A síntese de éteres glicólicos utilizando-se catalisadores básicos é também uma importante classe de reação [9]. Há alguns métodos de síntese do éter de propileno glicol, entretanto o método que utiliza o óxido de propileno parece ser o mais adequado e favorável comercialmente [60,61]. Esta reação de adição é bastante interessante, pois ela permite distinguir a presença de sítios ácidos e básicos [61,62]. O anel do óxido de propileno deve ser aberto na ligação C-O. Na presença de sítios básicos a ligação se rompe preferencialmente na posição menos protegida, levando conseqüentemente a maior formação de álcoois secundários ( $K_b > K_a$ , 1-metóxi-2-propanol – Equação 2.10). Entretanto, na presença de sítios ácidos álcoois primários são formados ( $K_a > K_b$ , 2-metóxi-1-propanol) [60].

Geralmente, o uso de reações envolvendo somente álcoois como reação modelo também é proposto, pois se espera que os álcoois formem diferentes produtos dependendo da natureza dos sítios presentes nos catalisadores [63]. A reação modelo mais freqüentemente utilizada e estudada é a conversão do 2-propanol (isopropanol), o qual se desidrata em sítios ácidos formando o propeno, que é convertido a acetona em sítios básicos [63]. Entretanto, o uso da alcoólise do óxido de propileno com metanol parece ser uma reação mais adequada para avaliação dos sítios ácidos / básicos dos catalisadores contendo os cátions alquilamônio, porque esta reação ocorre em uma temperatura mais baixa e espera-se desta forma que não

haja nenhum dano aos catalisadores, que não seriam termicamente estáveis nas condições necessárias para ocorrer a conversão de 2-propanol.



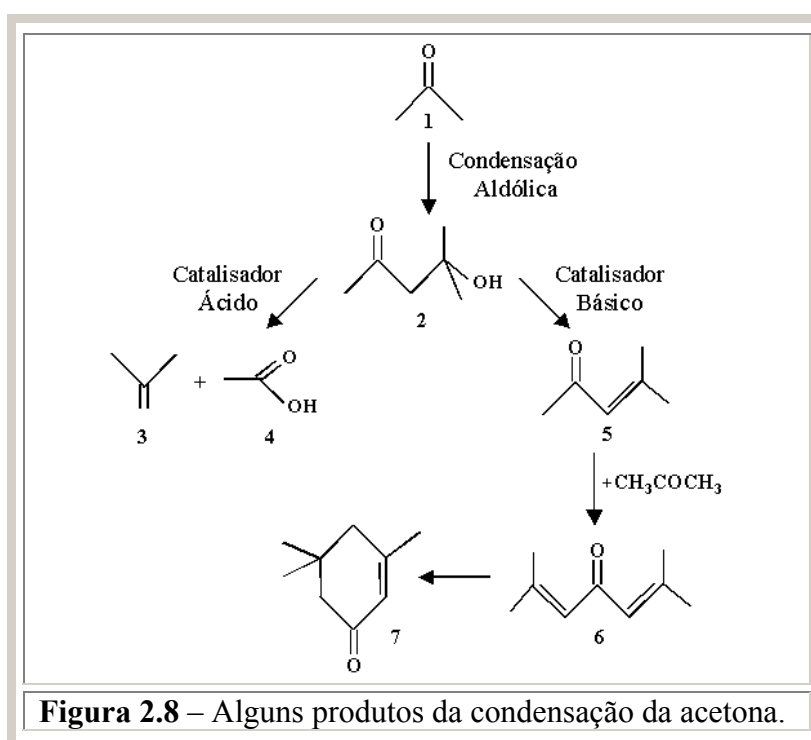
## 2.5 – Outras reações modelo

Muitas outras reações modelo são empregadas na caracterização de catalisadores sólidos [64]. Entretanto, as temperaturas empregadas nestas reações são geralmente altas para os catalisadores híbridos orgânico-inorgânico estudados nesta tese, pois eles possuem cátions alquilamônio que são pouco estáveis termicamente. Os catalisadores híbridos estudados nesta tese foram avaliados somente até 140 °C. Todavia, como se espera deles bom desempenho catalítico abre-se a possibilidade de utilizá-los em muitas outras reações em temperaturas mais brandas. Entretanto, este aspecto não foi abordado neste trabalho. Com a finalidade de ilustrar o emprego de zeólitas básicas, a seguir são apresentadas mais duas reações bastante exploradas na literatura e que apresentam grande interesse: a condensação aldólica e a alquilação do tolueno.

### 2.5.1 – Condensação aldólica

As reações de condensação aldólica [65-67] (Figura 2.8) são características de aldeídos e cetonas e podem ser catalisadas por sítios ácidos ou básicos para formar β-hidróxi-aldeídos ou cetonas como produtos primários. As etapas catalíticas subseqüentes dependem da natureza dos sítios ativos. A condensação aldólica da acetona (Composto 1, Figura 2.8)

produz, como produto primário, independente do tipo de sítio catalítico, a diacetona álcool (2). Sobre sítios ácidos, esta se decompõe a isobuteno (3) e ácido acético (4). Este último pode se dessorver ou se decompor em metano e dióxido de carbono enquanto que o isobuteno se dessorve como produto final ou segue para reações consecutivas de polimerização, isomerização e/ou quebra sobre os sítios ácidos. Sobre catalisadores básicos, a condensação aldólica da acetona fornece um conjunto completamente diferente de produtos [68]. A diacetona álcool (2) se desidrata rapidamente para formar o óxido de mesitila (5) que se dessorve como produto final ou segue para outras reações. As próximas etapas catalíticas incluem a reação do óxido de mesitila com acetona, formando um intermediário (6) que se rearranja para formar a isoforona (7). Portanto, a condensação aldólica da acetona sobre catalisadores básicos conduz a uma mistura de óxido de mesitileno e isoforona como os principais produtos. Industrialmente, o óxido de mesitileno é hidrogenado seletivamente a metil-isobutilcetona empregando-se um catalisador de paládio suportado em alumina [68]. Este último produto encontra diversas aplicações como solvente de tintas e como agente extrator [68].



A energia livre de Gibbs padrão da reação de condensação (**1** → **2**) é positiva ( $\Delta G \sim 45$  kJ/mol), portanto a reação exige condições rigorosas, tanto no que se refere à temperatura como à basicidade. A condensação aldólica da acetona sobre as zeólitas LTA e FAU exige, por exemplo, a dispersão de metais alcalinos no interior de seus poros, o emprego de meio reacional rigorosamente anidro e temperaturas da ordem de 350 °C. Nestas condições são formados óxido de mesitileno e isoforona como os principais produtos (80 % de seletividade a uma conversão de 8-15 %) [67]. A razão molar entre os dois produtos é dependente do tipo de zeólita empregada. A zeólita FAU, de maior diâmetro de poros, favorece a formação da isoforona. Já com a zeólita LTA, o óxido de mesitileno, por ser uma molécula menor, é formado preferencialmente. Este comportamento evidencia claramente o efeito da seletividade de forma da zeólita LTA na formação da molécula com menor diâmetro cinético em detrimento daquela mais volumosa [64].

### 2.5.2 – Alquilação do tolueno

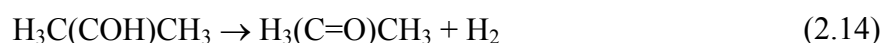
A alquilação lateral do tolueno, além de ser uma reação modelo que fornece bons resultados sobre as propriedades ácido-base dos catalisadores, desperta interesse devido ao fato de que o estireno, produto resultante da reação com o metanol, na presença de um catalisador básico, tem grande demanda na produção industrial do termoplástico poliestireno [69].

Sobre catalisadores ácidos, a alquilação de aromáticos ocorre em posição *orto* ou *para* do anel benzênico, enquanto que sobre catalisadores básicos a alquilação ocorre na cadeia lateral do tolueno (grupo metila). Quando se emprega zeólita faujasita trocada com céσιο como catalisador, o tolueno sofre alquilação lateral com o metanol produzindo estireno [64,70]. Nesta reação o metanol é desidrogenado sobre os sítios básicos a formaldeído (Equação 2.11), que é o reagente responsável pela alquilação do grupo metila do tolueno (Equação 2.12). Na Equação 2.13 o estireno é hidrogenado a etilbenzeno com o

hidrogênio produzido na Equação 2.11. Esta reação, portanto, gera uma mistura de etilbenzeno e estireno. Os sítios básicos do catalisador promovem a abstração de um próton do grupo metilênico do tolueno formando um intermediário carbânium [71].

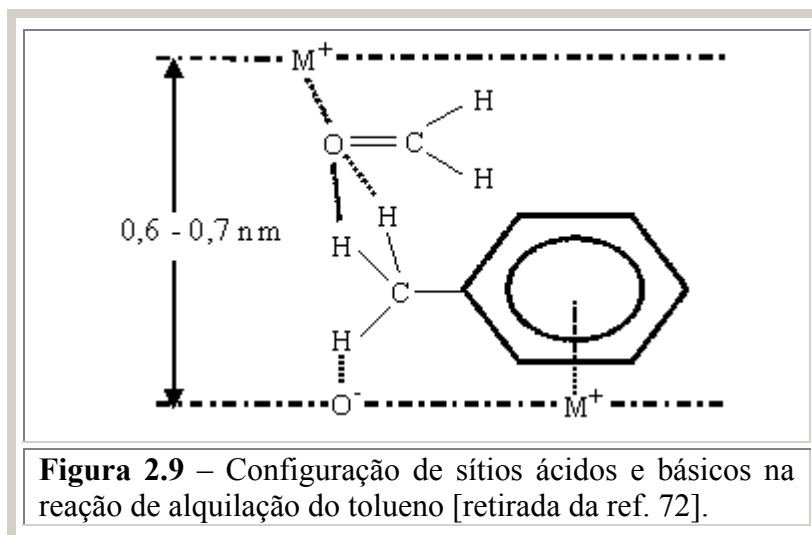


Uma das reações mais estudadas na avaliação da basicidade e da acidez de catalisadores sólidos é a desidrogenação / desidratação de álcoois. Quando se emprega o isopropanol os produtos formados, a acetona e o propeno, provêm exclusivamente da reação de desidrogenação e desidratação, respectivamente, sendo que os sítios básicos são responsáveis pela primeira e os sítios ácidos pela segunda reação. Na desidrogenação do isopropanol (Equação 2.14) a 425 °C Hathaway e Davis [30] verificaram que, para uma mesma conversão, a seletividade à acetona aumenta com a basicidade dos catalisadores empregados, ou seja,  $\text{MgO} > \text{Cs-FAU}_{\text{impregnada}} > \text{Cs-FAU}_{\text{trocada}}$ . Em um outro trabalho [71], envolvendo a alquilação do tolueno com metanol, os mesmos autores observaram que, apesar da maior atividade do óxido de magnésio na reação de desidrogenação, não ocorreu alquilação lateral do tolueno. Este fato mostra que outros fatores, além da presença de sítios básicos, são importantes na alquilação desse composto. Na reação de desidrogenação, a maior basicidade do catalisador MgO facilita a abstração protônica na formação do intermediário  $\text{H}_3\text{C}(\text{CO}^-)\text{CH}_3$ , aumentando a sua atividade.



Por que as zeólitas são mais ativas que o MgO na alquilação da cadeia lateral do tolueno? Há dois possíveis fatores para explicar este comportamento [72]. O primeiro está relacionado com os sítios ácidos  $\text{M}^+$  das zeólitas, que ao interagirem com o formaldeído inibem a sua decomposição a CO e  $\text{H}_2$ . O segundo fator, sugerido por cálculos quânticos, está

relacionado com o estado de transição bimolecular (Figura 2.9). Nesse modelo, o grupo metila do tolueno é adsorvido em um sítio básico da zeólita e o anel aromático interage com um sítio ácido. O formaldeído, por outro lado, é ativado por um sítio ácido em uma posição oposta ao complexo tolueno/zeólita. Na apresentação da Figura 2.9, a distância entre o par ácido-base, que ativa o tolueno, e o sítio ácido, que ativa o intermediário formaldeído, está em torno de 0,6-0,7 nm, correspondendo aproximadamente às dimensões dos poros da zeólita faujasita. A importância desta configuração particular dos sítios ácidos e básicos que é fornecida pela zeólita faujasita, explica a maior atividade das faujasitas trocadas com cátions alcalinos, em comparação aos outros catalisadores não zeolíticos [73].



**Figura 2.9** – Configuração de sítios ácidos e básicos na reação de alquilação do tolueno [retirada da ref. 72].

## CAPÍTULO III

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Obtenção dos catalisadores

##### 3.1.1 – Obtenção da peneira molecular FAU contendo cátions alquilamônio

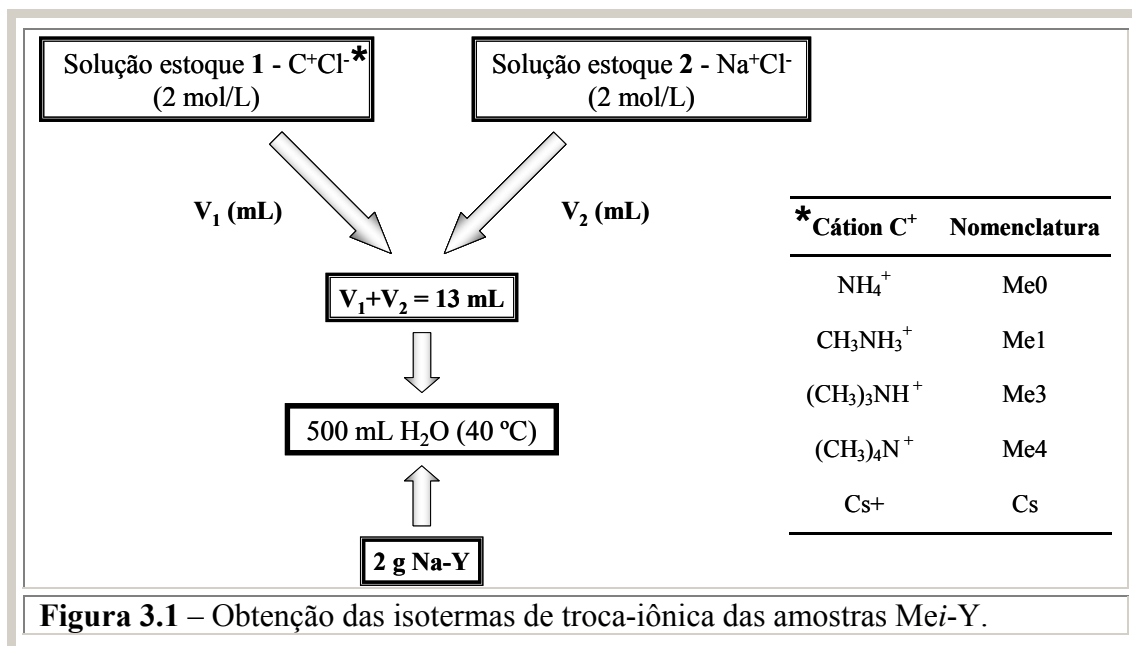
Na obtenção das zeólitas contendo cátion alquilamônio empregaram-se as zeólitas faujasita na forma sódica NaY – Si/Al 2,5 (fabricada pela empresa Zeolyst) e NaX – Si/Al 1,4 (Aldrich).

##### Obtenção das isotermas de troca iônica

Para a obtenção das isotermas a 40 °C tomou-se como base procedimentos descritos por Colella [74]. Utilizou-se uma solução com diferentes proporções de  $C^+Cl^-$  (onde  $C^+$  corresponde aos cátions metilamônio  $(Me)_iNH_{4-i}^+$ , Figura 3.1) e de NaCl. O céσιο foi utilizado como comparação. Os cloretos usados foram fabricados pela Synth ( $i = 0,98\%$ ), Fluka ( $i = 1$  e  $3 > 98\%$ ) e Aldrich ( $i = 4, > 97\%$ ).

A concentração da solução desses sais foi mantida constante (isotônica) em 0,05 mol/L, por adição da quantidade de NaCl necessária. A massa de zeólita empregada (2 g) resultou em uma proporção de cátions totais  $(C^+ + Na^+) / Al$  rede igual a 4. Foi determinado por termogravimetria que 2 g de zeólita Na-Y contém 0,5 g de H<sub>2</sub>O (25 % em massa). Portanto, a massa de zeólita que foi considerada nos cálculos foi de 1,5 g. Para a determinação dos pontos de máxima troca iônica ( $S_0 = 1,0$ ) foram realizadas três trocas consecutivas com uma solução do cátion correspondente a uma concentração de 0,5 mol/L. Cada ponto experimental da isoterma corresponde a um novo procedimento de troca iônica. Apesar dos ensaios preliminares mostrarem que após um período de 50 min a troca iônica atinge o equilíbrio, as isotermas foram determinadas com um período de 6 h.

O grau de troca iônica foi determinado por análise química, em duplicata, dos elementos Na e Al presentes no sólido.



**Tabela 3.1** – Volume de solução estoque adicionada a 500 mL de H<sub>2</sub>O deionizada, para se obter a solução inicial (S<sub>0</sub>) na qual se realizou a troca iônica.

S <sub>0</sub> = C <sup>+</sup> /(Na <sup>+</sup> +C <sup>+</sup> )	V <sub>1</sub> – C <sup>+</sup> Cl. (mL)	V <sub>2</sub> – Na <sup>+</sup> Cl. (mL)	V <sub>1</sub> +V <sub>2</sub> (mL)
0,1	1,3	11,7	13
0,2	2,6	10,4	13
0,4	5,2	7,8	13
0,6	7,8	5,2	13
0,8	10,4	2,6	13

### 3.1.2 - Síntese da peneira molecular Me4-FAU

A zeólita Me4-FAU também foi preparada por síntese, para comparação com a zeólita Me4-FAU obtida por troca iônica. Seguiu-se o método de Aiello e Barrer [75] sem agitação\*. A amostra foi preparada a partir da sílica aerosil 380 m<sup>2</sup>/g, da alumina Alcoa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), do

\* A planilha utilizada neste método está apresentada no apêndice A.



hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e do hidróxido de sódio. A composição molar do meio reacional foi:



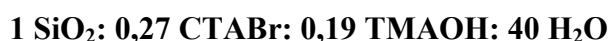
Primeiramente, dissolveram-se 18,06 g de TMAOH·5H<sub>2</sub>O (Aldrich) e 2,39 g de NaOH em 80,63 g de água deionizada. Em seguida manteve-se a mistura sob agitação até a obtenção de uma solução límpida. Adicionou-se lentamente 0,86 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alcoa) e após 15 min 8,98 g de sílica, agitando-se a solução por mais 2 h. O tratamento hidrotérmico foi realizado em autoclaves sob pressão autógena a 80 °C, por 14 dias e sem agitação. Se for empregada agitação a estrutura zeolítica EAB é formada. Finalmente a amostra foi filtrada, lavada várias vezes com água deionizada e seca a 60 °C por 24 h.

### 3.1.3 - Síntese da peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41

Dois métodos de síntese foram estudados: o método proposto por Cheng *et al.* (Método A) e o método proposto por Grün *et al.* (Método B)\*.

**Método A:** Este método baseia-se no trabalho de Cheng *et al.* [76]. As vantagens deste método são: (a) a utilização de uma fonte de sílica de baixo custo; (b) a peneira molecular por ser sintetizada a uma temperatura de 150 °C deve apresentar maior estabilidade. As desvantagens são: (a) a fonte de sílica é de difícil solubilização, necessitando-se de um período de envelhecimento para a dissolução das partículas; (b) temperatura de síntese mais alta; (c) este método forma partículas de SiMCM-41 com geometrias aleatórias e com distribuição de tamanho bastante larga.

A amostra foi preparada a partir da sílica aerosil, do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e do hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). A composição molar do meio reacional foi:



---

\* As planilhas utilizadas nestes métodos estão apresentadas no apêndice A.

Primeiramente, dissolveram-se 9,2 g de TMAOH·5H<sub>2</sub>O (Aldrich) e 26,3 g de CTABr (Vetec) em 188,3 g de água deionizada. Em seguida manteve-se a mistura sob agitação a 60 °C até a obtenção de uma solução límpida. Após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente, adicionou-se 16,1 g da fonte de sílica, agitando-se a solução por mais 2 h. A amostra foi envelhecida por 24 h sem agitação antes de seguir para o tratamento térmico, que foi realizado em autoclaves sob pressão autógena a 150 °C e por 2 dias. Finalmente a amostra foi filtrada, lavada várias vezes com água deionizada e seca a 60 °C por 24 h. O rendimento de sólido ficou próximo de 10 % em relação à massa do gel.

**Método B:** Este método baseia-se no trabalho de Grün *et al.* [77]. As vantagens deste método são: (a) alto grau de organização dos mesoporos; (b) a obtenção da SiMCM-41 a temperatura ambiente após a adição da fonte de sílica; (c) este método forma partículas de SiMCM-41 esféricas e com distribuição de tamanho estreita. As desvantagens são: (a) alto custo dos reagentes (em particular a fonte de sílica) e (b) a utilização de hidróxido de amônio, que exige maior cuidado na manipulação por ser bastante volátil.

A amostra foi preparada a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), do hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e utilizando-se uma mistura etanol-água como solvente. A composição molar do meio reacional foi:



Primeiramente, dissolveram-se 3,7 g de CTABr em 69,4 g de água deionizada, 25,6 g de uma solução de amônia (25 %, Mallinckrodt) e 37,8 g de etanol absoluto. A solução foi agitada por 15 min e na sequência 7,1 g de TEOS (Aldrich) foram adicionados. Após 2 h sob agitação o precipitado foi filtrado, lavado várias vezes com água deionizada e seco a 60 °C por 24 h.

### **3.1.4 – Tratamento térmico para a remoção do direcionador de estrutura $CTA^+$**

A fim de comparar com a  $[CTA^+]Si-MCM-41$ , o surfactante ocluído nos poros foi removido por calcinação sob fluxo de oxigênio, utilizando-se uma rampa de aquecimento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $520\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo mantida nesta temperatura por 6 h. A vazão de gás utilizada na calcinação das amostras de  $[CTA^+]Si-MCM-41$  foi de  $60\text{ mL}/g_{\text{cat}}\cdot\text{min}$ .

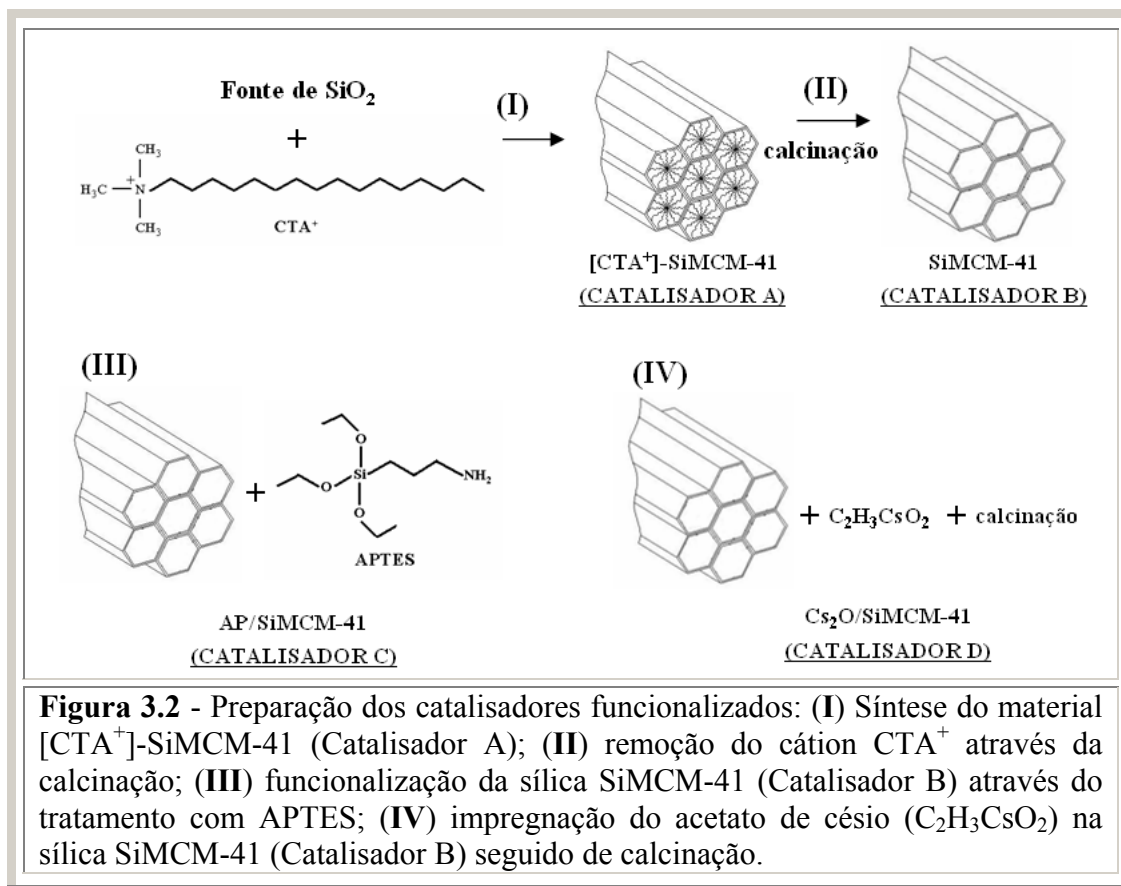
### **3.1.5 – Troca iônica do cátion $CTA^+$ na $[CTA^+]-SiMCM-41$**

Parte dos cátions  $CTA^+$  da peneira molecular  $[CTA^+]Si-MCM-41$  (obtida pelo método A) foram trocados, mantendo-se o pH constante com solução de ácido clorídrico ( $0,1\text{ mol/L}$ ). Uma suspensão contendo  $1,5\text{ g}$  de  $[CTA^+]Si-MCM-41$  em  $200\text{ mL}$  de água deionizada, com ou sem uma solução  $0,5\text{ mol/L}$  de  $TMACl$  ou  $NaCl$  foi tratada com solução diluída de  $HCl$ . Durante a troca, o pH foi mantido constante em  $7,0$  pela contínua adição do ácido. O consumo de prótons/g de sólido foi obtido registrando-se o volume de ácido consumido ao longo do tempo.

### **3.1.6 – Funcionalização da peneira molecular $SiMCM-41$**

O material calcinado  $SiMCM-41$  (obtido pelo método B) foi modificado por funcionalização, conforme esquema descrito na Figura 3.2. O material  $AP/SiMCM-41$  (catalisador C) foi obtido tratando-se o material  $SiMCM-41$  com 3-aminopropil-ortosilicato de trietila (APTES, Figura 3.2 (III)). As etapas seguidas foram:  $4\text{ g}$  de  $SiMCM-41$  foi seco sob vácuo ( $< 5 \times 10^{-2}\text{ bar}$ ) a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h e imediatamente adicionado a  $40\text{ g}$  de tolueno seco. A esta suspensão,  $1,33\text{ g}$  ( $6,0\text{ mmol}$ ) de APTES (Fluka, 96 %) foram adicionados e a mistura foi agitada sob refluxo por 3 h. Ao final deste tempo o tolueno e o etanol gerado durante a funcionalização foram destilados sob vácuo obtendo-se o material  $AP/SiMCM-41$  (a sigla AP refere-se ao grupo aminopropil). Já o material  $Cs_2O/SiMCM-41$  (catalisador D, Figura 3.2) foi obtido por impregnação incipiente de  $4\text{ g}$  de  $SiMCM-41$  com  $10\text{ mL}$  de uma solução

0,6 mol/L de acetato de césio (CsOAc, Strem Chemical 99,9 %). A mistura CsOAc/SiMCM-41 foi seca em temperatura ambiente e calcinada a 500 °C por 4 h.



## 3.2 – Caracterização

### 3.2.1 – Análise química

A composição química global das amostras contendo sódio e alumínio foi determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (porcentagem em massa) foram determinados em um equipamento Elementar Vario EL. As análises foram feitas em duplicata.

A abertura das amostras de zeólita foi realizada pesando-se uma massa de aproximadamente 100 mg de amostra em um copo de teflon. A solubilização foi realizada suspendendo a zeólita em 1 mL de água deionizada, adicionando-se 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado (Merck) e 1 mL de ácido fluorídrico (Merck), nesta mesma ordem. Esta mistura foi

levada a aquecimento em banho de areia a 130 °C, onde ocorre a eliminação total do silício na forma de SiF<sub>4</sub> e do excesso de ácido fluorídrico não reagido. O ácido sulfúrico adicionado evita a perda de alumínio na forma AlF<sub>3</sub>. Após um período de no máximo 24 h, observou-se um precipitado branco constituído de sulfato de alumínio e sulfato de sódio. Este precipitado foi dissolvido em água deionizada e transferido para um balão volumétrico de 100 mL.

### 3.2.2 – *Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP-CO<sub>2</sub>)*

As análises de dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (DTP) foram realizadas em um TPDRO Thermo Finnigan modelo 1100. A análise foi iniciada com o pré-tratamento *in situ* de cerca de 1,0 g de cada amostra a 300 °C durante 1 h sob fluxo de hélio (20 mL/min). Em seguida foi realizada a adsorção de CO<sub>2</sub>. O excesso de gás fisissorvido foi removido através de um fluxo de hélio (20 mL/min) a 80 °C até que a resposta do detector de condutividade térmica permanecesse constante. A partir desse momento a amostra foi aquecida a 10 °C/min sob fluxo de hélio (25 mL/min) até 600 °C. Com o intuito de obter espectros que pudessem ser comparados, o sinal dos espectros de DTP foi dividido pela massa exata de amostra.

### 3.2.3 – *Difração de raios-X*

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro D 5000 (Siemens), utilizando-se o método do pó, no intervalo  $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ; com radiação CuK $\alpha$  (40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,5 °/min. Para a determinação do parâmetro cúbico de cela unitária ( $a_0$ )\* das faujasitas, utilizou-se 15 % em massa de silício elementar como padrão interno misturado fisicamente com a amostra. Os picos referentes à reflexão dos planos (220), (311), (331), (440), (533), (642) e (664) foram avaliados na determinação do parâmetro  $a_0$ . Os padrões de difração de raios-X a ângulos pequenos foram obtidos no intervalo  $1,4^\circ < 2\theta < 10^\circ$  com velocidade de 0,6°/min.

---

\* O método de cálculo utilizado na determinação dos parâmetros  $a_0$  está apresentado no apêndice B.

### 3.2.4 – Difração de raios-X com aquecimento *in situ*

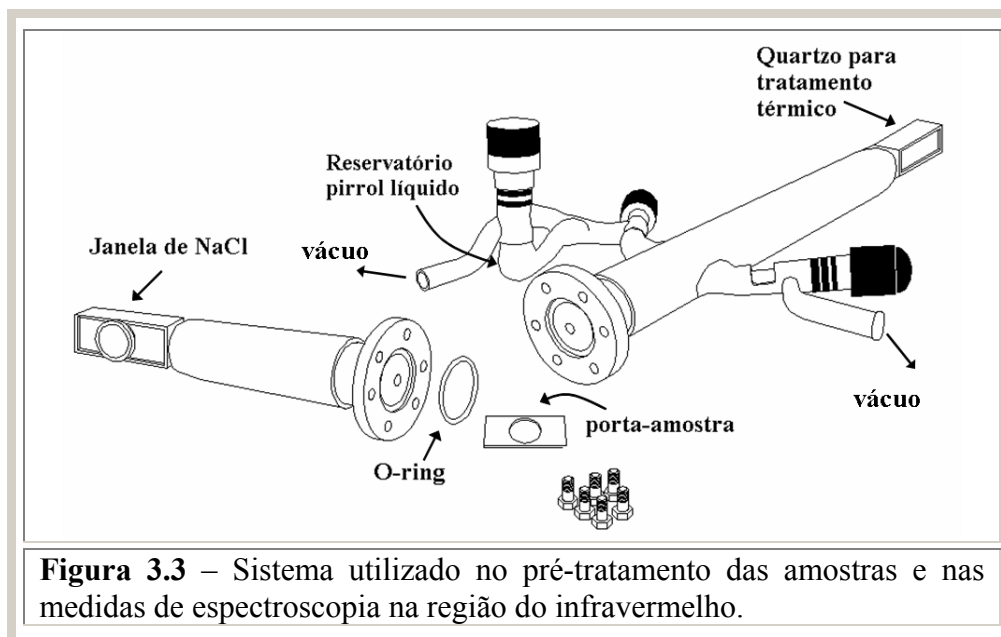
Os difratogramas de raios-X, das zeólitas FAU, com aquecimento *in situ* foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando-se o método do pó, no intervalo  $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ; com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 30 mA), filtro de níquel e velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ . Para o aquecimento foi utilizado um acessório da Shimadzu, modelo HA101, mantido em ar. As amostras foram aquecidas a uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e mantidas na temperatura de análise por 15 min antes do início da aquisição dos difratogramas.

### 3.2.5 – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

Os experimentos de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizados em um analisador esférico VSW HA-100 com fonte de  $\text{AlK}\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ), sob uma pressão inferior a  $10^{-8}$  mbar. Efeitos de carregamento foram corrigidos pelo deslocamento linear do espectro de forma que o sinal do C1s tivesse uma energia de ligação igual a 284,6 eV. Os espectros, de alta resolução, foram obtidos com energias constantes de passo de 44 eV, as quais produziram uma largura a meia altura de 1,8 eV para a linha do  $\text{Au}(4f_{7/2})$ .

### 3.2.6 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV) – adsorção de pirrol como molécula sonda

Os espectros na região do infravermelho (IV) com transformada de Fourier foram coletados em um espectrofotômetro Bomem Michelson MB-102, na região de 2400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  em modo de transmissão. As medidas com adsorção de pirrol foram realizadas em amostras prensadas (pastilhas com 25 mg de amostra pura). As pastilhas foram tratadas a  $150^\circ\text{C}$  por 12 h sob vácuo (pressão  $< 6 \times 10^{-5}$  Bar) para a dessorção de água fisissorvida, em um sistema especialmente construído para tratamento térmico e medidas no equipamento de infravermelho (Figura 3.3). Após o início da adsorção do pirrol, deixou-se a amostra 2 h em contato com o vapor de pirrol antes de iniciar o tratamento térmico para a sua dessorção em diferentes temperaturas.



### 3.2.7 – Fisissorção de nitrogênio – Volume de microporos e área específica

As medidas de fisissorção de nitrogênio foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido usando-se um equipamento da Quantachrome Co. (Nova-1200). Antes da análise, 50 mg de amostra foram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 120 °C por 2 h. O volume de microporos específico foi determinado utilizando-se o método t-plot [78]. As áreas específicas dos materiais mesoporosos foram estimadas utilizando-se a equação de BET (para  $P/P_0 < 0,3$ ) [79], e os diâmetros de poros foram determinados pelo método de BJH [80].

### 3.2.8 – Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de determinar a morfologia e tamanho médio de partículas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30, operando a 30 KV, com resolução de 2 nm.

### 3.2.9 – Ressonância magnética nuclear (RMN) – $^{29}\text{Si}$

As análises de  $^{29}\text{Si}$ -RMN foram realizadas em um espectrômetro da VARIAN unit INOVA operando a 79,5 MHz e 400 MHz para o  $^{29}\text{Si}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente. A rotação em torno do ângulo mágico (MAS, Magic-angle spinning) de 5 kHz foi utilizada em todos os experimentos. Com o intuito de obter um espectro mais quantitativo, a excitação dos núcleos

de  $^{29}\text{Si}$  por polarização cruzada (CP, “*cross-polarization*”) foi realizada em rampa (ramp CP/MAS) [81]. Os espectros CP/MAS em rampa foram obtidos com um tempo de contato de 5 ms em intervalos de 2 s. Os experimentos desacoplados do  $^{29}\text{Si}$  (DP, “*decoupled polarization*”) foram feitos com um tempo de contato de 5 ms, com pulso de excitação de  $\pi/2$  em intervalos de 30 s.

### 3.2.10 – Ressonância magnética nuclear (RMN) – $^1\text{H}$

As análises de  $^1\text{H}$ -RMN foram realizadas em um espectrômetro da BRUKER DSX 500 operando a 10 kHz. Os experimentos foram realizados com um tempo de contato de 5 ms, com pulso de excitação de  $\pi/2$  em intervalos de 0,85 s. Para a remoção de água adsorvida, as amostras foram tratadas sob vácuo (pressão  $< 5 \times 10^{-4}$  bar) a 150 °C e cuidadosamente transferidas para os rotores de RMN em uma câmara inerte (*glove box*). Para amostras de zeólita Y, o tratamento térmico para a remoção de água foi de 5 h, entretanto para a zeólita X, que é mais higroscópica, um período de 12 h foi necessário para remover toda a água.

### 3.2.11 – Termogravimetria

As medidas termogravimétricas foram realizadas em um aparelho da TA Instruments (SDT 2960), empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma vazão de nitrogênio (amostras FAU) ou ar (amostras SiMCM-41) de 40 mL/min. Esta análise foi aplicada principalmente para avaliar a remoção do composto orgânico e sua interação com a estrutura do material.

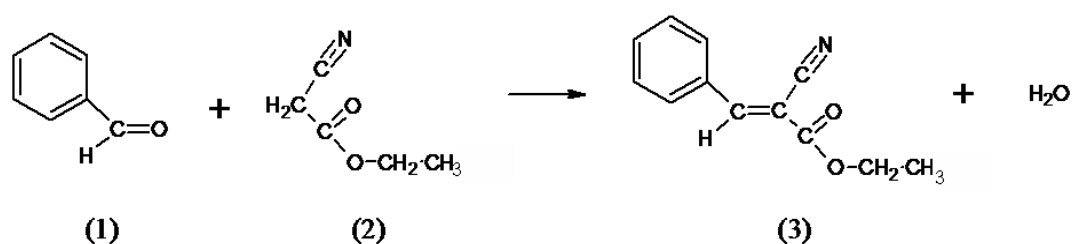
## 3.3 – Reações de condensação – (1) Knoevenagel e (2) Claisen-Schmidt

As reações de condensação (Reações 1 e 2) foram realizadas com ou sem o uso de tolueno como solvente. As reações foram conduzidas em dois sistemas reacionais diferentes **A** e **B**, apresentados nas Figura 3.4 e 3.5, respectivamente. O sistema do tipo A permite que seis reações sejam conduzidas ao mesmo tempo, submetidas às mesmas condições de agitação, temperatura e tempo de reação e, portanto, diminuindo significativamente os desvios

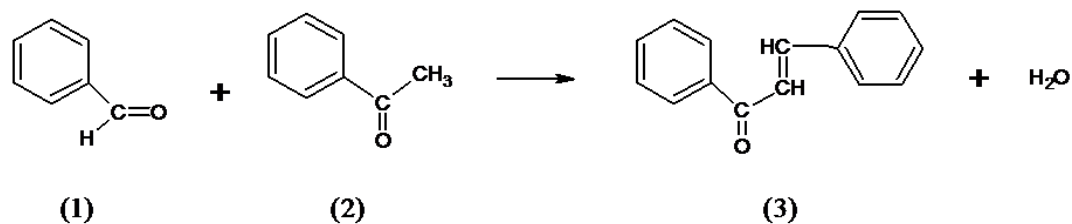


experimentais. A desvantagem desse sistema é que o volume de cada reator está limitado a 1 mL não sendo possível retirar alíquotas intermediárias. O sistema do tipo **B** permite somente o teste de um catalisador por vez, no entanto, alíquotas podem ser retiradas ao longo do tempo.

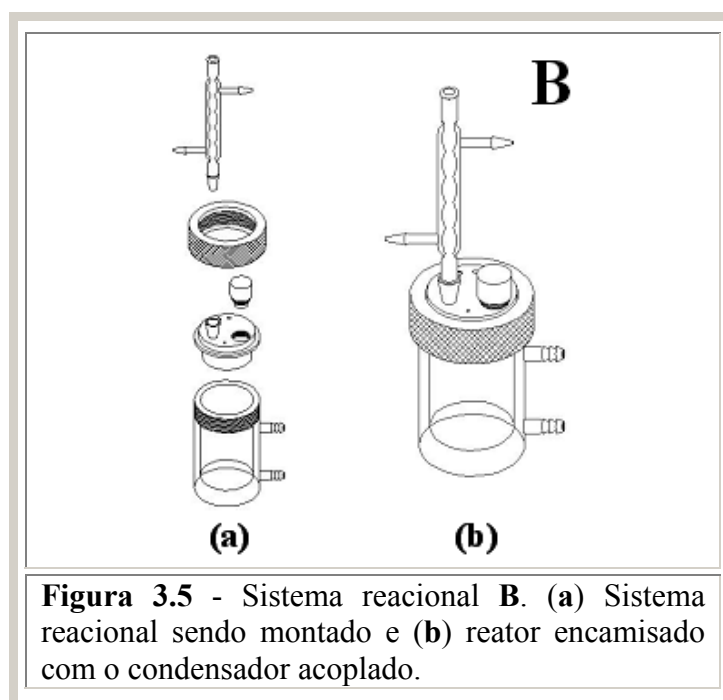
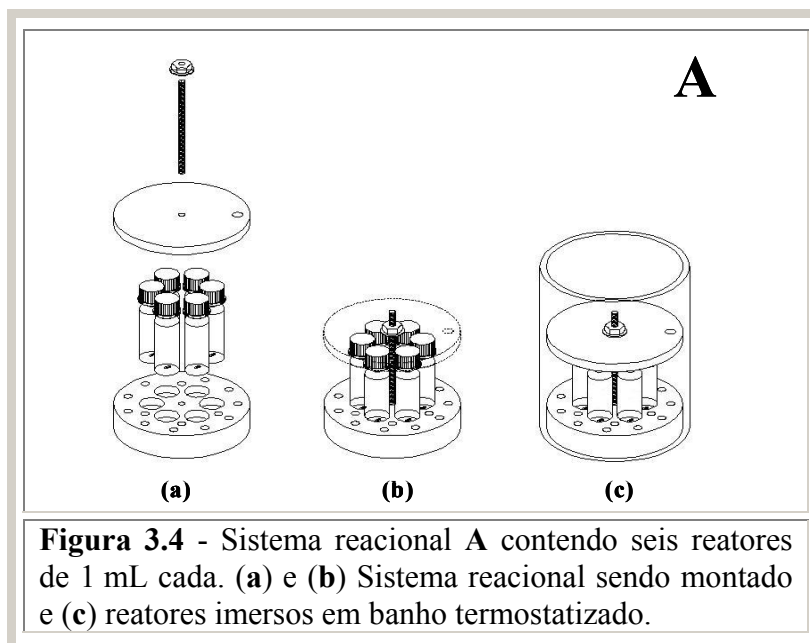
Em todos os experimentos foi empregada a razão estequiométrica 1:1 entre os reagentes (1) benzaldeído e (2) cianoacetato de etila ou acetofenona, descritos nas reações 1 e 2. O início da reação ( $t = 0$ ) foi assumido quando o sistema reacional **A** foi mergulhado em um banho contendo glicerina aquecida na temperatura desejada, ou quando o catalisador foi adicionado aos reagentes previamente aquecidos no caso do sistema reacional **B** (reator encamisado). A temperatura de reação variou de 10 a 100 °C, selecionada nos testes preliminares e com a finalidade de avaliar a atividade dos diferentes catalisadores, uma vez que entre eles a atividade catalítica foi bastante diferente. Por exemplo, resultados preliminares mostraram que o catalisador  $[CTA^+]Si-MCM-41$  foi bastante ativo, mesmo empregando temperaturas próximas da ambiente. No entanto, nesta faixa de temperatura os catalisadores *Mei-Y* apresentaram baixa conversão dos reagentes, sendo necessário empregar a temperatura de 100 °C para que eles pudessem ser comparados.



(Reação 1)



(Reação 2)



A seguir são descritos dois procedimentos típicos utilizados na condensação de Knoevenagel:

(1) Peneira molecular Na-Y contendo cátions alquilamônio (Me<sub>1</sub>): A condensação de Knoevenagel sem o uso de solvente foi realizada no sistema reacional A empregando-se uma solução equimolar contendo benzaldeído (4,8 mmol, composto (1)) e cianoacetato de etila (4,8 mmol, composto (2)), a qual foi adicionada 20 mg de catalisador (1,9 % em massa com

base na massa dos reagentes). A mistura reacional foi agitada por 3 h a uma temperatura controlada de 100 °C.

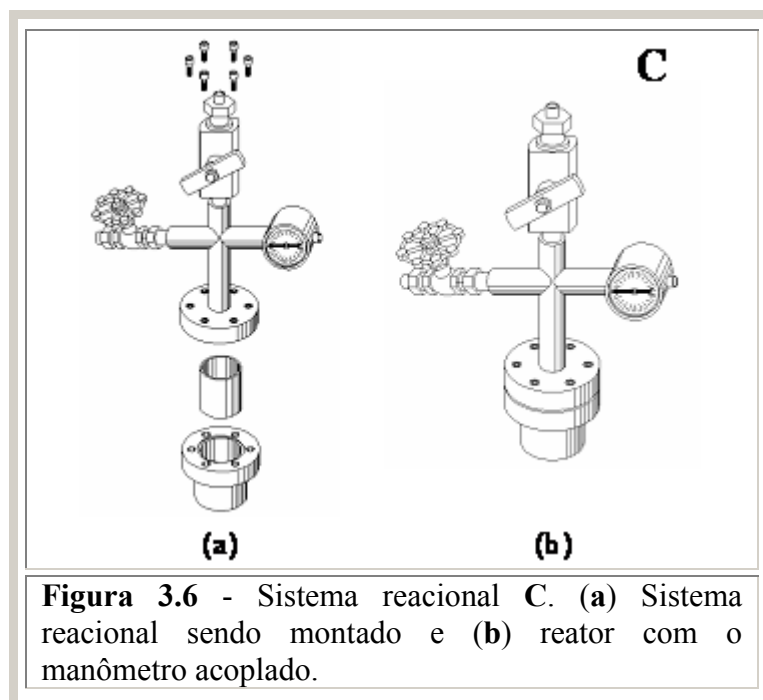
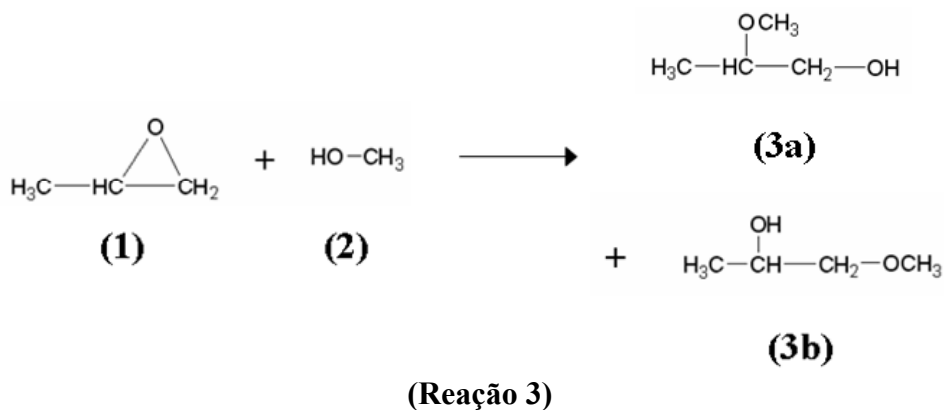
(2) Peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]Si-MCM-41: A condensação de Knoevenagel com o uso de tolueno foi conduzida no sistema reacional **B** em um meio reacional de 20,0 mL, mantendo a concentração inicial de reagentes em 0,5 mol/L da seguinte maneira: 1,07 g (10 mmol) de benzaldeído (Acros), 1,14 g (10 mmol) de cianoacetato de etila (Acros) e 15,42 g (17,9 mL) de tolueno (Merck) como solvente. A reação foi conduzida no intervalo de temperaturas entre 10 °C e 50 °C. Assim que o meio reacional atingiu a temperatura desejada, foi adicionado 1 g de catalisador (45 % em massa com base na massa dos reagentes). Depois de 6 h de reação o catalisador foi recuperado para análise e reuso, por centrifugação e lavagem com benzeno, para a remoção dos produtos adsorvidos.

As análises quantitativas foram realizadas por cromatografia gasosa em um cromatógrafo VARIAN modelo 3400, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar HP-1 de 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e filme com espessura de 1 µm. Para separação dos reagentes e do produto da condensação (composto (3), reações (1) e (2)), a coluna foi mantida nas seguintes condições: 140 °C por 12 min e 230 °C por 15 min. Hélio foi utilizado como gás de arraste. Os tempos de retenção dos reagentes e produto estão indicados no apêndice B. Neste mesmo apêndice é apresentado um cromatograma típico para estas reações.

### **3.4 – Reação de adição do óxido de propileno com metanol**

A reação do óxido de propileno com o metanol (reação (3)) foi realizada em um reator de 55 mL do tipo Parr. A razão mol de metanol / mol de óxido de propileno foi de 5:1 (15 g de metanol e 5,42 g de óxido de propileno). A água adsorvida nas amostras de zeólitas, mesmo que em pequena quantidade, poderia reagir com o óxido de propileno e, portanto, interferir na análise cromatográfica, pois outros compostos seriam gerados. Para evitar este

problema, todas as amostras foram previamente tratadas sob vácuo (pressão  $< 5 \times 10^{-4}$  bar) a 150 °C por 2 h e imediatamente adicionados ao meio reacional. A reação foi conduzida a 140 °C por 5 h e após este período, o reator foi resfriado em um banho contendo gelo e o catalisador separado da fase líquida por centrifugação. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo da HP série 6890 equipado com uma coluna capilar FS-SE54 (60 m) e detector de ionização por chama. Para separação dos reagentes e do produto da reação de adição (reação (3)), a coluna foi mantida a 250 °C. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste. Os tempos de retenção dos reagentes e produto estão indicados no apêndice C. Neste mesmo apêndice é apresentado um cromatograma típico para esta reação.



**Figura 3.6** - Sistema reacional C. (a) Sistema reacional sendo montado e (b) reator com o manômetro acoplado.

### 3.5 – Testes de reuso na condensação de Knoevenagel

Para os testes de reuso as reações foram feitas em série seguindo os mesmos procedimentos descritos no item 3.3. A cada ciclo de uso do catalisador, a amostra foi separada e lavada com três porções de benzeno (no caso do catalisador [CTA<sup>+</sup>]Si-MCM-41) ou acetona (no caso dos catalisadores *Mei-Y* e *Mei-X*).

### 3.6 – Cálculos de conversão e seletividade

A conversão (X%) e a seletividade (S%) nas reações de condensação foram calculadas segundo as expressões abaixo:

$$X(\%) = \frac{\text{mol de benzaldeído inicial} - \text{mol de benzaldeído final}}{\text{mol de benzaldeído inicial}} \cdot 100$$

$$S(\%) = \frac{\text{mol de produto}}{\text{mol de benzaldeído inicial} - \text{mol de benzaldeído final}} \cdot 100$$

As reações de condensação de Knoevenagel e de Claisen-Schmidt são excelentes reações modelo, pois não ocorre a formação de subprodutos, possibilitando a avaliação adequada da basicidade dos catalisadores. A seletividade nas reações de condensação esteve sempre próxima a 100 % (98 – 100 %), possivelmente como consequência da baixa temperatura utilizada nas reações, o que pode ter evitado a formação de possíveis subprodutos.

A conversão do óxido de propileno (X%, reagente limitante) e a seletividade (S%) na reação de adição do óxido de propileno (PrO) com metanol foram calculadas segundo as expressões abaixo:

$$X(\%) = \frac{\text{mol de óxido de propileno inicial} - \text{mol de óxido de propileno final}}{\text{mol de óxido de propileno inicial}} \cdot 100$$

$$S(\%) = \frac{\sum \text{CE} \times \text{mol de produto}}{\text{mol de óxido de propileno inicial} - \text{mol de óxido de propileno final}} \cdot 100,$$

onde CE é o coeficiente estequiométrico, por exemplo CE = 1 quando o composto CH<sub>3</sub>(PrO)H é formado ou igual a 2 quando o composto CH<sub>3</sub>(PrO)<sub>2</sub>H é formado.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### *Capítulo 4*

**Zeólitas faujasita Me<sub>i</sub>-FAU obtidas por troca iônica**

### *Capítulo 5*

**Zeólita faujasita Me<sub>4</sub>-FAU e peneiras moleculares tal como sintetizadas**

### *Capítulo 6*

**Peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41**

### *Capítulo 7*

**Peneiras moleculares SiMCM-41 contendo diferentes sítios básicos**

## CAPÍTULO IV

### 4 – Zeólitas faujasita Me<sub>i</sub>-FAU obtidas por troca iônica

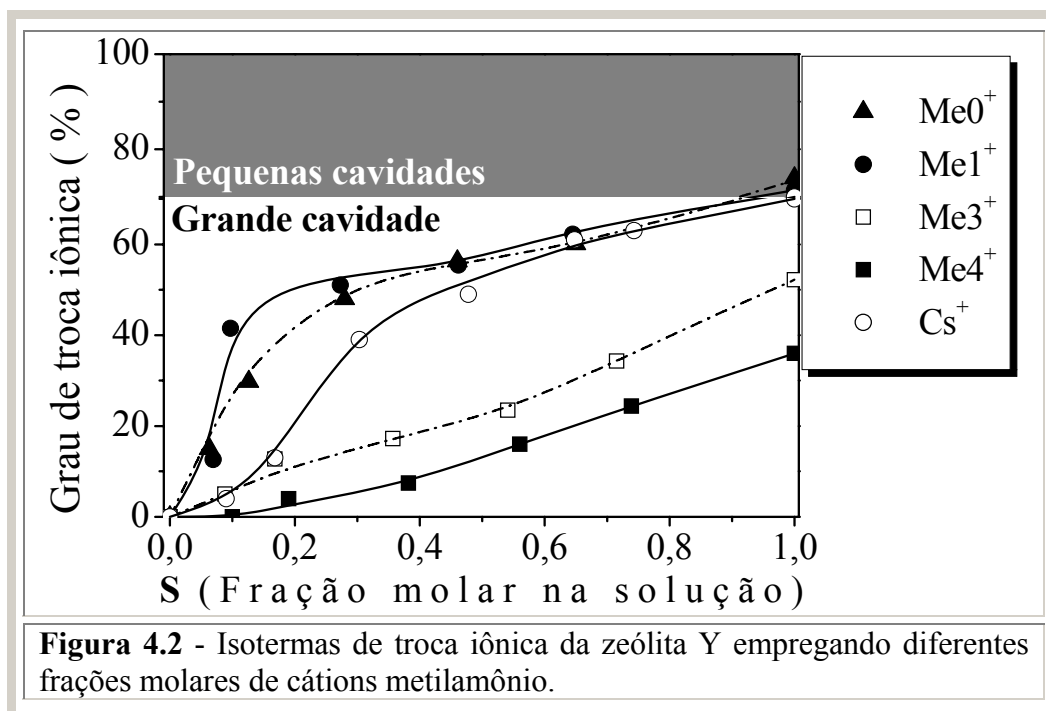
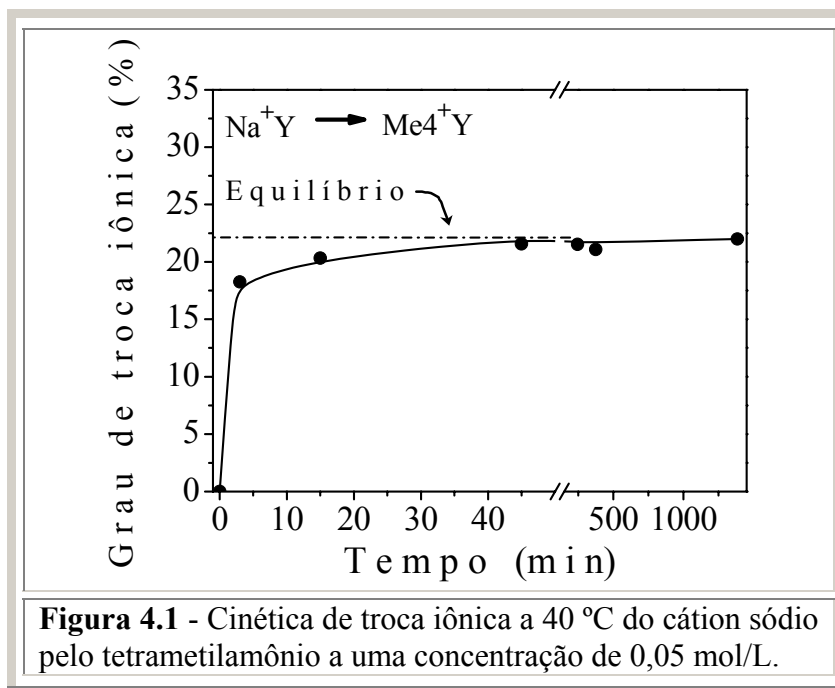
Na nomenclatura adotada para identificar as amostras, Me<sub>i</sub>-FAU (zeólitas Y ou X), os índices “i” representam o número de grupos metila presentes no composto metilamônio (CH<sub>3</sub>)<sub>i</sub>NH<sub>4-i</sub><sup>+</sup>.

#### 4.1 – Resultados de troca-iônica: Zeólita Y (Si/Al = 2,5)

A Figura 4.1 mostra o grau de troca iônica do cátion sódio pelo tetrametilamônio, Me<sub>4</sub><sup>+</sup> em função do tempo. A partir desta figura, é possível notar que, apesar de o cátion Me<sub>4</sub><sup>+</sup> ser bastante volumoso, a cinética de troca iônica atinge o equilíbrio químico rapidamente, *i.e.* em 50 min. Em um outro trabalho com cátions alquilamônio, empregando a zeólita natural clinoptilonita (estrutura HEU), Barrer *et al.* [12] mostraram que a difusão intracristalina não é a etapa limitante durante a troca iônica em zeólitas. Segundo os autores, a etapa controladora está relacionada com a difusão inter-partícula e através do fino filme que envolve cada partícula [12]. Portanto, o equilíbrio da cinética de troca pode ser atingido ainda mais rapidamente se for empregada uma agitação maior.

Para a determinação das isotermas de troca iônica dos pares Na-Me<sub>0</sub>, Na-Me<sub>1</sub>, Na-Me<sub>3</sub>, Na-Me<sub>4</sub> e Na-Cs foi acompanhado o comportamento de um total de trinta suspensões com diferentes composições dos cátions Na<sup>+</sup>-Me<sub>i</sub><sup>+</sup>, e cujos resultados são mostrados na Figura 4.2. Na abscissa deste gráfico (eixo x) está representada a fração S (razão molar C<sup>+</sup> / (C<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup>)) em equilíbrio, na fase líquida, do cátion a ser incorporado na zeólita (Me<sub>i</sub><sup>+</sup>) e na ordenada (eixo y), o grau de troca iônica em porcentagem, após um período de 6 h de troca. O grau de troca iônica (%TI) foi calculado com base na quantidade do sódio residual: %TI = [1 – (mol Na / mol Al)] × 100. Os valores de porcentagem de troca iônica

para  $S = 1$  (determinados por três trocas iônicas consecutivas de uma solução concentrada de  $Mei^+$ ) representam o grau máximo de troca. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.1.



A Tabela 4.1 mostra que, apesar do volume de alguns cátions permitir uma troca iônica de 100 %, nenhum dos cátions utilizados foi capaz de trocar todo o sódio inicialmente presente na zeólita. Comportamento similar, empregando os pares iônicos Na-Rb e Na-Cs,



também foi observado por outros pesquisadores [82]. Esta limitação é atribuída a dois impedimentos estéricos que podem ocorrer simultaneamente, dependendo do volume do cátion. O primeiro é devido à inacessibilidade dos cátions volumosos aos prismas hexagonais e às cavidades sodalita, restringindo a troca iônica à supercavidade. O segundo impedimento está relacionado com a falta de espaço entre os cátions mais volumosos (Me3 e Me4), por apresentarem diâmetro cinético maior que a distância entre dois átomos de alumínio vizinhos (veja Figura 4.3).

**Tabela 4.1** - Estimativa do volume dos cátions,  $V_c$ , e da máxima porcentagem de troca iônica para as zeólitas Y.

Cátion	$V_c \times 10^{-3}$ (nm <sup>3</sup> )	$V_{OC}^a$ (cm <sup>3</sup> /g)	% de troca esperada <sup>b</sup>	% de troca observada <sup>c</sup>	$a_0 - D$ (nm) <sup>d</sup>	$a_0 - H$ (nm) <sup>e</sup>
Na	3,6	0,010	...	...	2,4685	...
K	10,0	0,028	100	100	2,4696	2,4705
Me0	13,6	0,036	100	74	2,4716 <sup>f</sup>	2,4723
Cs	20,2	0,053	100	70	2,4697	2,4705
Me1	49	0,128	100	71	2,4698	2,4699
Me3	129	0,337	73,9	52	2,4713	2,4732
Me4	175	0,457	54,5	35	2,4738	2,4730

a.  $V_{OC}$  = Volume Ocupado pelo Cátion considerando-se 100 % de troca iônica [referências 11,12].

b. Considerando-se o volume de microporos de 0,250 cm<sup>3</sup>/g da zeólita, % de troca esperada =  $(0,250/V_{OC}) \times 100$ .

c. Máximo grau de troca iônica (para  $S = 1$  na Figura 4.2).

d. D = amostras desidratadas.

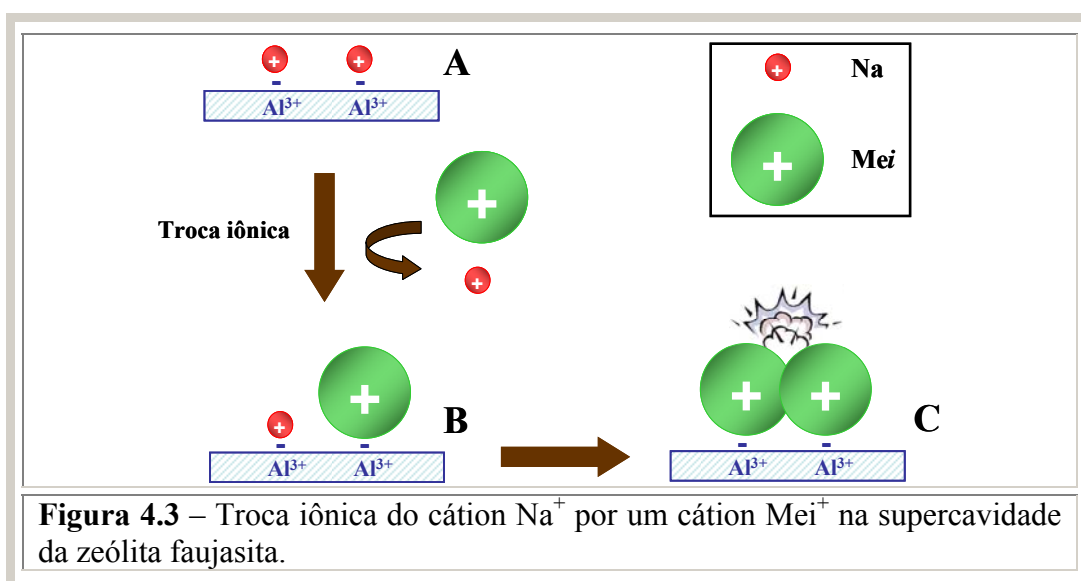
e. H = amostras mantidas em uma atmosfera contendo 50 % de umidade (dessecador contendo solução saturada de CaCl<sub>2</sub>).

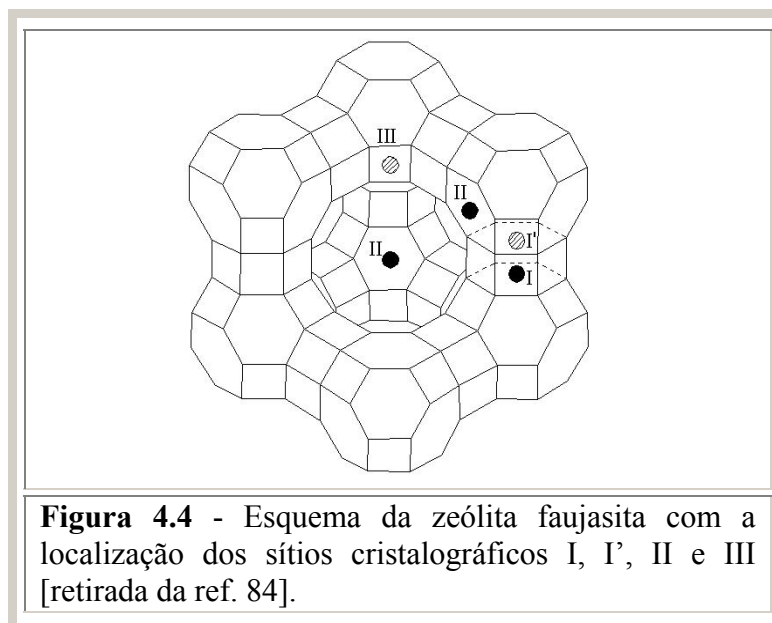
f. Para a amostra Me0-Y com 41 % de TI,  $a_0$  é igual a 2,4682 nm.

A distribuição dos cátions de compensação, em uma faujasita com alto teor de alumínio, segue as posições cristalográficas indicadas na Figura 4.4 [83,84]. O sódio pode ocupar os sítios I, localizados no interior dos prismas hexagonais, que conectam as cavidades

sodalitas. Os sítios I' estão no interior da cavidade sodalita, com a face voltada para os prismas hexagonais. Os sítios II estão localizados em alguma posição do anel de seis membros da cavidade sodalita, voltados para a supercavidade. E os sítios III, que também estão na supercavidade, próximos aos anéis de quatro membros da cavidade sodalita.

Os sítios do tipo I representam aproximadamente 17 % dos átomos de alumínio presentes nesta zeólita [84]. Já os sítios I', II, e III correspondem a 13, 20 e 50 % dos sítios de troca iônica, respectivamente. Estes resultados, obtidos a partir de dados cristalográficos e modelos teóricos, fornecem, portanto, uma justificativa para os resultados de troca iônica obtidos com os cátions metilamônio e mostrados na Tabela 4.1. Os resultados desta tabela também mostram que a máxima porcentagem de troca obtida para os cátions com volume intermediário (Cs, Me0 e Me1) está de acordo com as observações feitas por Olson [83], em que a proporção de íons sódio localizados na supercavidade era de aproximadamente 70 %. Uma vez que o cátion amônio ( $\text{Me0}^+$ ) trocou 74 % dos cátions sódio (4 % a mais do que esperado para a supercavidade), é possível supor que 4 % da troca-iônica ocorreu nas pequenas cavidades. Na Figura 4.2 estão mostradas estas duas regiões de troca iônica: uma referente à troca na supercavidade (região clara – 70 %) e outra referente à troca nas pequenas cavidades (região escura – 30 %).





Considerando-se a forma das isotermas apresentadas na Figura 4.2, podem ser feitas algumas observações relacionadas ao mecanismo de troca iônica. As isotermas correspondentes aos cátions  $Me0^+$  e  $Me1^+$  apresentam a forma típica de uma curva de adsorção de Langmuir. Isotermas de troca iônica deste tipo são um indicativo de uma forte interação entre o cátion e a rede zeolítica. Isotermas de Langmuir são ditas como seletivas, pois uma pequena quantidade do cátion em solução (baixo valor de  $S$ ) resulta em uma grande quantidade do cátion trocado na zeólita.

Para o cátion céσιο a isoterma com forma sigmoideal evidencia que a superfície zeolítica apresenta dois tipos de sítios, um seletivo e outro não seletivo ao céσιο. A seletividade ou não dos sítios zeolíticos à incorporação de cátions depende, essencialmente, do resultado global de dois efeitos opostos entre si: (1) a energia livre de hidratação dos cátions em competição (neste caso,  $Na^+$  e  $Cs^+$ ) e (2) a interação eletrostática dos cátions com a estrutura. Até o valor de  $S = 0,2$  (Figura 4.2), em que há um ponto de inflexão, o cátion céσιο apresenta uma troca iônica não seletiva. Após este valor, a troca é seletiva. Tendo em vista o que foi discutido na Figura 4.4, sobre a posição dos sítios de troca, este resultado pode indicar, portanto que os cátions céσιο estão inicialmente se localizando nos sítios do tipo II

(20 % dos sítios). Os outros 51 % dos cátions restantes ocupariam os sítios III, somente após o aumento da fração molar  $S$  do céσιο em solução.

A mudança na seletividade de troca iônica do cátion céσιο pode estar relacionada com o seu grau de hidratação. Quanto maior o raio efetivo do cátion compensando a carga negativa da zeólita, menor a sua interação com a estrutura. Devem-se considerar ainda os resultados de Olson [83] para a faujasita, de que os sítios de troca apresentam maior ou menor acessibilidade, dependendo da sua localização e do ângulo de ligação dos tetraedros O-T-O. Quando a concentração de céσιο é baixa ( $S < 0,2$ ), ele está fortemente hidratado e não consegue competir com o sódio que está compensando a carga da rede, mesmo que este esteja parcialmente hidratado. À medida que a concentração do céσιο na fase líquida aumenta ( $S > 0,2$ ) o seu raio iônico hidratado tende a diminuir, e passa a ter condições mais favoráveis para competir com o sódio [83]. Por este motivo, a troca do céσιο não é seletiva para baixas frações molares, mas passa a ser para altas frações. Como apresentado na Tabela 4.2, este cátion apresenta um raio iônico de 0,169 nm e, quando hidratado, um raio de 0,329 nm, ou seja, uma diferença de 95 %. Esta diferença significativa, entre o raio hidratado e não hidratado do céσιο é o que causa a mudança na seletividade para maiores concentrações desse cátion. Coincidentemente, a fração molar dos sítios de compensação na faujasita do tipo II é de 0,2, em relação ao número total de sítios (Figura 4.4), sugerindo que inicialmente o cátion céσιο tende a ocupar esses sítios. O motivo deste comportamento possivelmente seja porque estes sítios são mais acessíveis, por estarem localizados em faces hexagonais, enquanto que os demais estão em uma face quadrada.

Em trabalho anterior, Sherry [85] mostrou que a troca iônica do sódio pelo céσιο em zeólita faujasita é seletiva independente de sua fração molar  $S$  em solução, ou seja, diferente da forma sigmoideal encontrada neste trabalho. Uma vez que o teor de alumínio empregado aqui é aproximadamente o mesmo do trabalho de Sherry ( $Si/Al = 2,5$ ), a explicação para a

diferença pode ser devida à concentração dos cátions na solução utilizada por este autor (0,1 mol/L ao invés de 0,05 mol/L), resultando em maior força iônica.

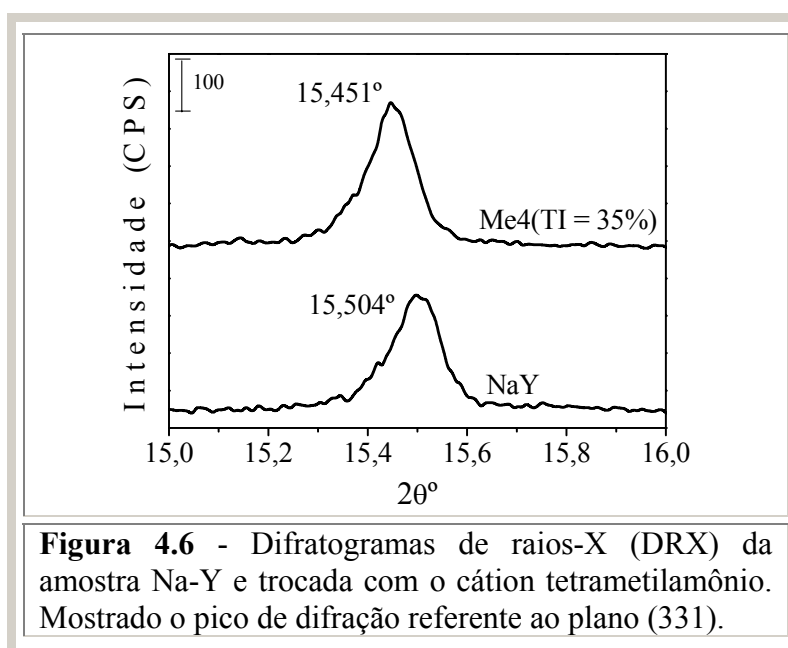
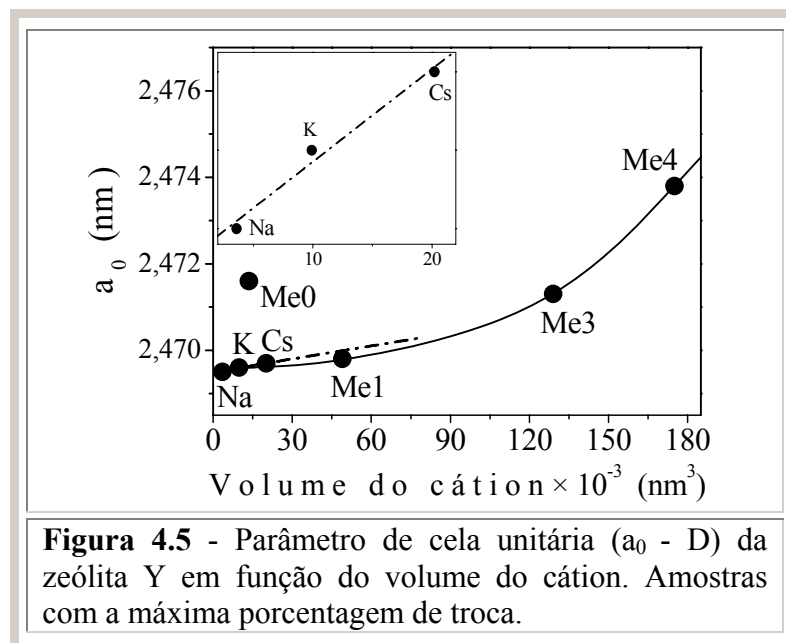
Os cátions  $\text{Me}^{3+}$  e  $\text{Me}^{4+}$ , de maior raio e com geometria mais esférica que o cátion  $\text{Me}^{1+}$ , apresentam uma isoterma não seletiva (Figura 4.2), por terem uma menor atração eletrostática com a zeólita. Esses cátions não apresentam mudança na seletividade com o grau de troca, como discutido para o cátion céσιο, pois eles são menos hidrofílicos e não apresentam diferenças significativas entre o raio hidratado e não hidratado (veja exemplo para o cátion  $\text{Me}^{4+}$  na Tabela 4.2).

**Tabela 4.2** - Diferença observada entre os raios do cátion hidratado e não hidratado do Na, Cs e  $\text{Me}^{4+}$  [86].

Cátion	Raio (nm)	Raio Hidratado (nm)	$\Delta$ Raio (%) <sup>a</sup>
Na	0,095	0,358	277
Cs	0,169	0,329	95
$\text{Me}^{4+}$	0,347	0,367	5

a. Diferença observada entre os raios do cátion hidratado e não hidratado.

A Figura 4.5 mostra o parâmetro de célula unitária ( $a_0 - D$ ; valores também apresentados na Tabela 4.1) da zeólita faujasita desidratada, que apresenta uma correlação linear em função do volume do cátion alcalino. Para as amostras com máximo teor de troca dos cátions  $\text{Me}^{i+}$ , no entanto, a troca por um cátion metilamônio causou um aumento acentuado no valor de  $a_0$ . A distribuição destes cátions, ao longo das partículas da zeólita, deve ser homogênea, uma vez que os valores da largura a meia altura das duas curvas da Figura 4.6 apresentam o mesmo valor de  $0,7^\circ$  [87]. As amostras de zeólitas hidratadas que foram mantidas em uma atmosfera contendo 50 % de umidade antes da realização da análise de difração de raios-X, apresentaram geralmente um valor de  $a_0$  maior (Tabela 4.1). A estrutura zeolítica parece, portanto, comportar-se como uma esponja, que aumenta o seu tamanho quando úmida, para acomodar moléculas de água em seu interior.



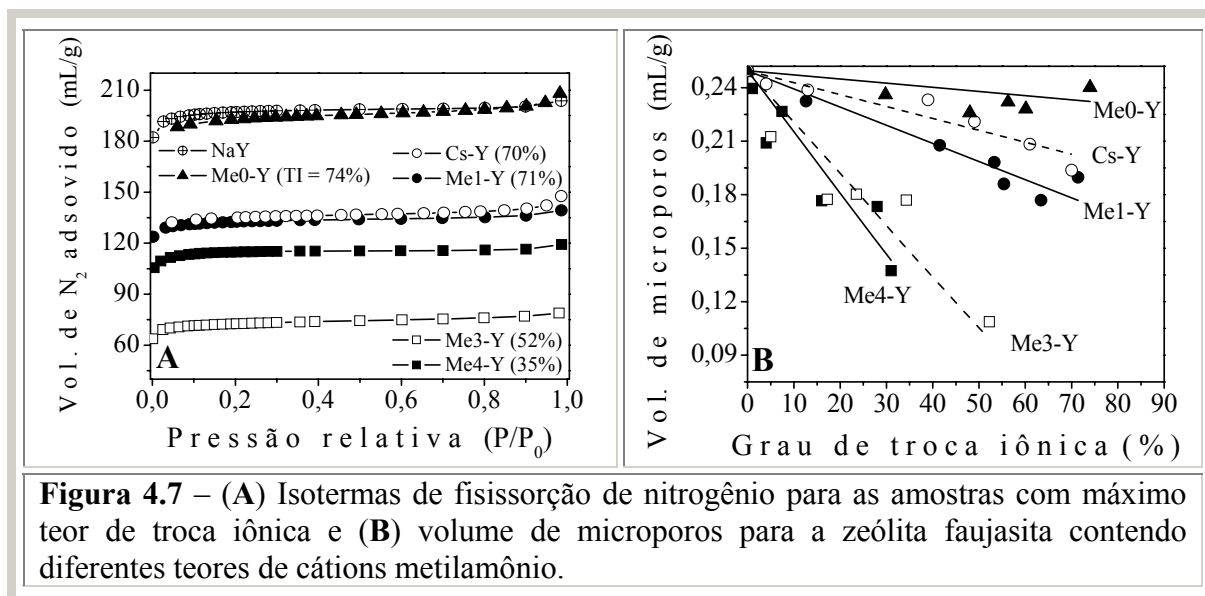
Um resultado não esperado para o valor de  $a_0$  foi obtido para a faujasita trocada com o cátion amônio (Me0), na Figura 4.5. O valor de  $a_0$  para esta amostra, que foi de 2,4716 nm, é muito maior do que para as amostras contendo os cátions Cs e Me1, não apresentando o comportamento linear dos outros cátions. Como mencionado anteriormente, 4 % da troca iônica corresponde à troca do cátion amônio nas cavidades sodalita. Isto pode ser uma explicação para o alto valor de  $a_0$  desta amostra, porque para acomodar uma quantidade do cátion amônio, mesmo que pequena, a cavidade sodalita deve se expandir. Quando uma

amostra contendo 41 % de troca foi avaliada por DRX, o valor de  $a_0$  caiu para 2,4682 nm, que é próximo da amostra de partida Na-Y.

A Figura 4.7A mostra as isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras com máximo teor de troca iônica e a Figura 4.7B os volumes de microporos. Todas as amostras apresentaram isoterma de fisissorção típica de material microporoso. Como resultado da presença do cátion metilamônio  $Me^+$ , o volume de microporos decresce linearmente com o grau de troca (Figura 4.7A). Comportamento similar foi encontrado por Romero *et al.* [88] em zeólitas faujasita contendo céσιο.

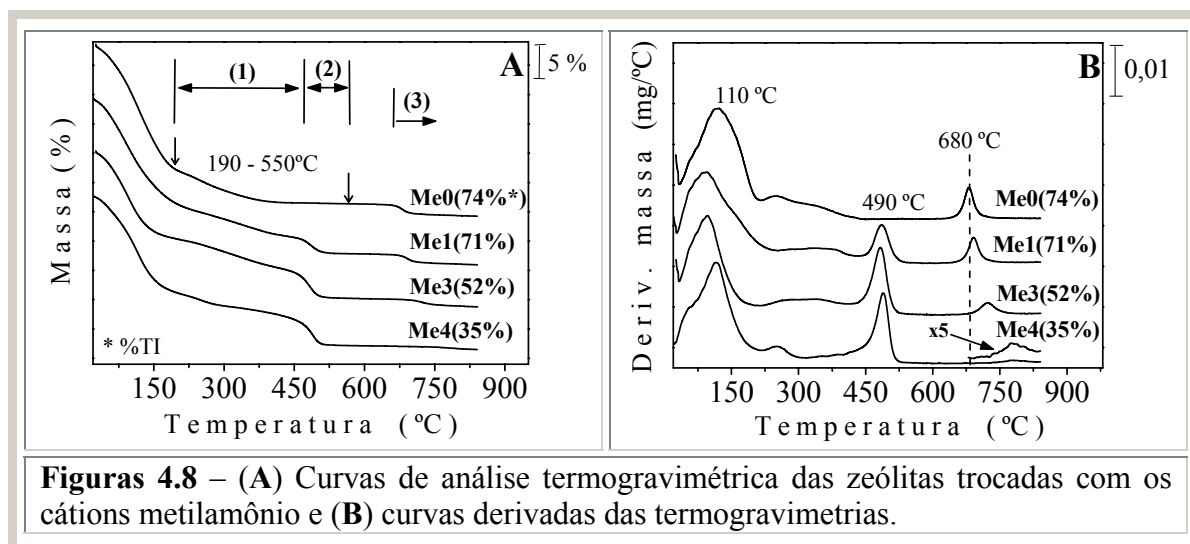
Na Figura 4.7B pode ser notado também que para o mesmo grau de troca iônica, as amostras contendo o cátion mais volumoso,  $Me^{4+}$ , apresentam o menor volume de microporos. Adicionalmente, pode-se observar que a amostra Me3-Y (%TI = 52) foi a que apresentou o menor volume de microporos entre todas. Uma explicação para este resultado pode ser dada baseada em uma observação feita anteriormente: o cátion  $Me^{3+}$  é menos volumoso que o cátion  $Me^{4+}$  e, portanto, os cátions  $Me^{3+}$  ocupam sítios de alumínio vizinhos com maior frequência em comparação com o cátion  $Me^{4+}$ . Como consequência, o máximo grau de troca para o cátion  $Me^{3+}$  é maior (Tabela 4.1) e o volume de microporos disponível é menor.

As Figuras 4.8A e B mostram os termogramas das amostras contendo diferentes cátions metilamônio, que podem ser divididos em duas etapas de decomposição dos cátions, compreendidas entre as seguintes faixas de temperatura [89]: (1) de 190 a 440 °C, com máximo em 250 °C e (2) de 440 a 550 °C, com máximo em 490 °C. Como reportado por Kresnawahjuesa *et al.* [89], a primeira faixa de temperatura corresponde a decomposição parcial do cátion, com a liberação de amônia ( $i = 0$ ) ou aminas ( $i \geq 1$ ) (Etapa 1 na Tabela 4.3), e a segunda faixa está relacionada à liberação de olefinas (Etapa 2). Adicionalmente, nas Figuras 4.7A e B pode ser observado uma perda de massa acima de 680 °C, que é atribuída à reação de desidroxilação (Etapa 3) [89].



**Figura 4.7 – (A)** Isotermas de fisissorção de nitrogênio para as amostras com máximo teor de troca iônica e **(B)** volume de microporos para a zeólita faujasita contendo diferentes teores de cátions metilamônio.

Considerando-se a perda de massa total nas faixas de temperatura (1) e (2), de 190 °C a 550 °C, e a quantidade de sódio presente nas amostras, encontrou-se uma razão calculada de  $(Na^+ + Mei^+)/Al$  em torno de um (Tabela 4.4), indicando que os cátions orgânicos incorporados no sólido estão presentes em sítios de compensação de carga e não como cloretos ocluídos ( $Mei^+Cl^-$ ).



**Figuras 4.8 – (A)** Curvas de análise termogravimétrica das zeólitas trocadas com os cátions metilamônio e **(B)** curvas derivadas das termogravimetrias.

Na faixa de temperatura 3, acima de 680 °C, observou-se uma perda de massa proporcional a quantidade de cátion orgânico presente (Figuras 4.8A e 4.9), e isto se deve à perda de água [90] (etapa 3, Tabela 4.3). Para a amostra Me0-Y contendo a maior quantidade de cátion (em mol) por grama de zeólita, foi observada a maior perda de massa (1,90 %). Por



outro lado, a amostra Me4-Y (%TI = 35), com maior teor de sódio (Tabela 4.4), teve a menor perda de massa de somente 0,41 %. Como apresentado também na Figura 4.9, baixos teores de troca levam a um aumento na temperatura de desidroxilação. Isto confirma que nas amostras Me3-Y (%TI = 52) e Me4-Y (%TI = 35) os cátions estão mais distantes entre si do que nas amostras Me0-Y (%TI = 74) e Me1-Y (%TI = 71).

**Tabela 4.3** - Reações que ocorrem durante a decomposição dos cátions [89] (Z = zeólita).

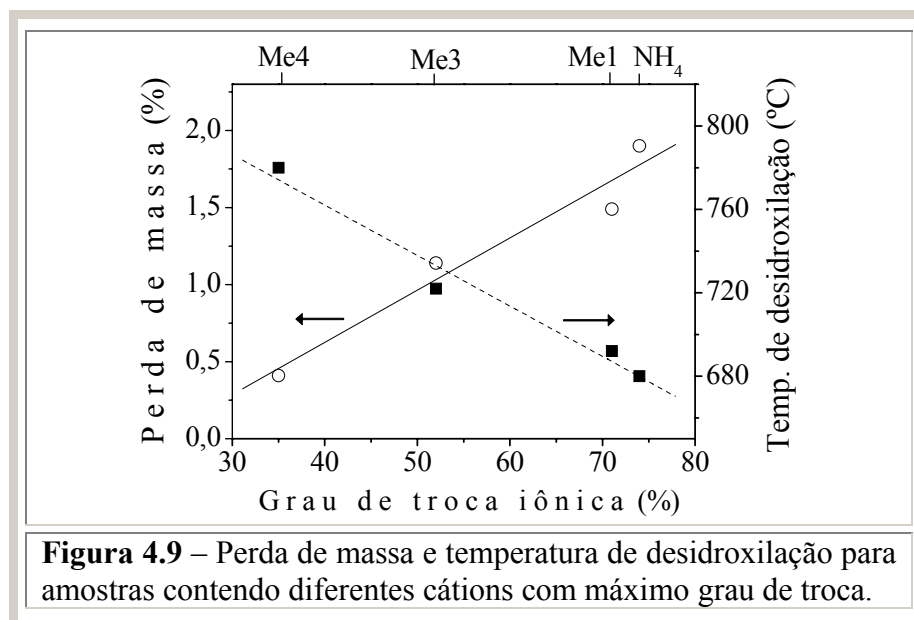
Reações	Etapas
$(\text{CH}_3)_i\text{NH}_{4-i}\text{-O-Z} \rightarrow (\text{CH}_3)_{i-1}\text{NH}_{4-i} + \text{CH}_3\text{-O-Z}$	(1)
$\text{CH}_3\text{-O-Z} \rightarrow \text{CH}_2\bullet + \text{HOZ}$	(2)
$n\text{CH}_2\bullet \rightarrow \text{olefinas}$	
	(3)

Kresnawahjuesa *et al.* [89] sugerem que a perda de massa na segunda faixa de temperatura (entre 440 e 550 °C) corresponde à formação de um radical  $\text{CH}_2\bullet$  para cada cátion metilamônio. Por outro lado, a Tabela 4.4 mostra que o grau de troca dos cátions diminui com o aumento do seu volume. Conseqüentemente, se a Etapa 2 na Tabela 4.3 está correta, a perda de massa nessa faixa de temperatura deveria diminuir da mesma maneira. Entretanto isto não é observado na Tabela 4.4, indicando que outras reações desconhecidas, não propostas por esses autores, devem estar ocorrendo também na decomposição dos cátions orgânicos. A formação do radical  $\text{CH}_2\bullet$ , proposta por Kresnawahjuesa *et al.* [89], é bastante questionável, pois este radical apresentaria uma estabilidade muito baixa. Na etapa 3 da Tabela 4.3, a espécie extra rede  $\text{AlOH}^{2+}$  é provavelmente convertida à alumina, pois a temperatura em que ocorre a desidroxilação é muito alta.

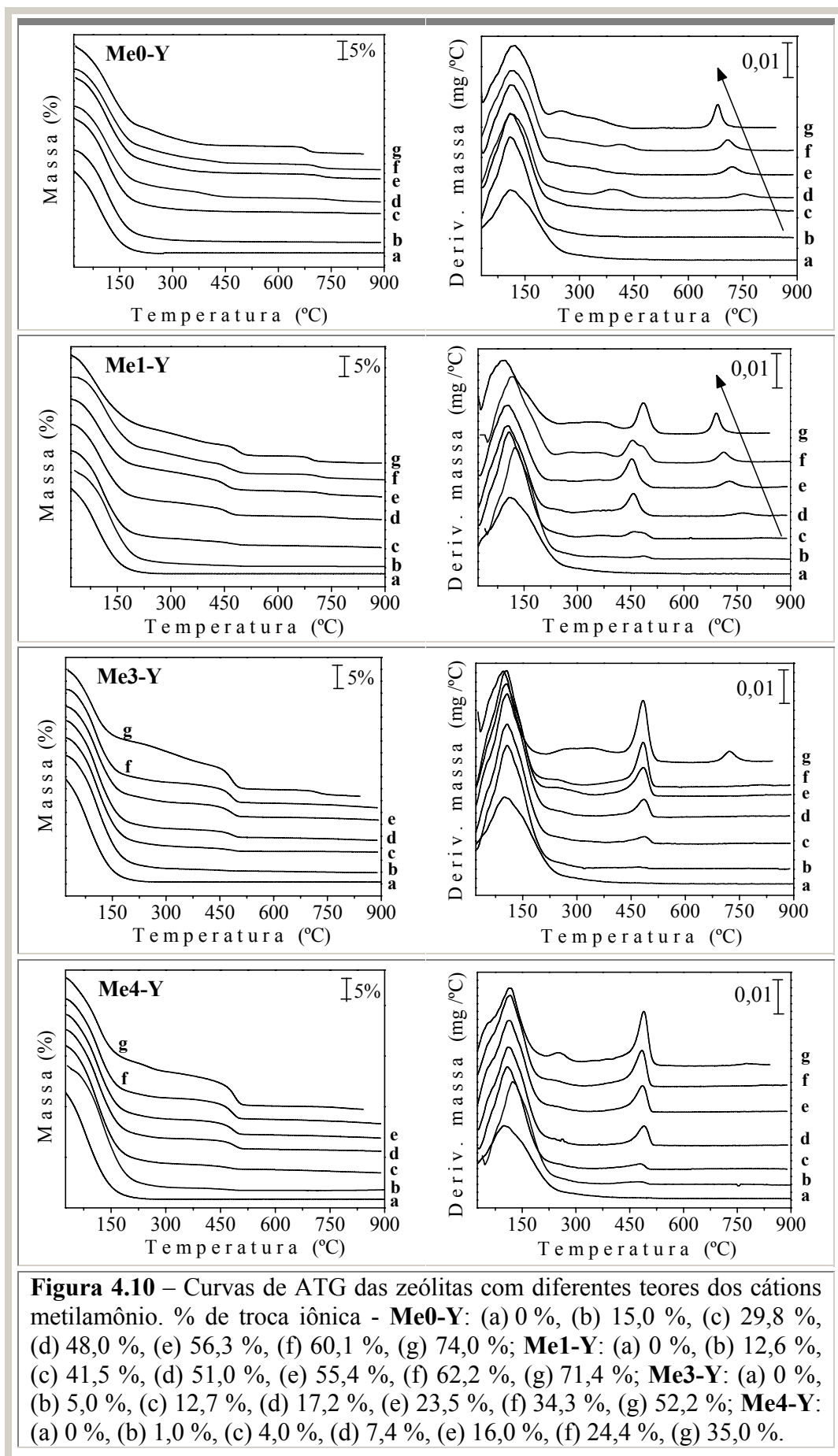
**Tabela 4.4** - Perda de massa e cálculo da razão cátion / Al, determinado por análise química e por termogravimetria.

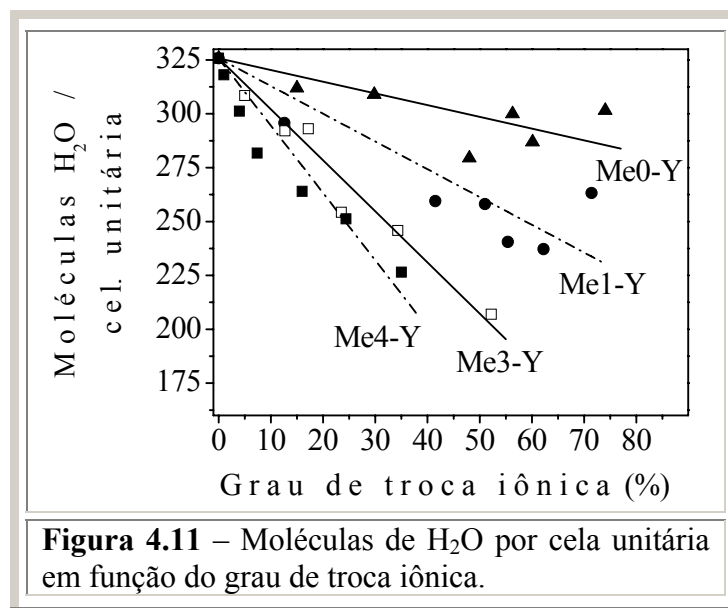
Cátion (% troca)	$\Delta_1$ % mássica <sup>a</sup> (190-550 °C)	$\Delta_2$ % mássica <sup>b</sup> (440-550 °C)	Razão $\text{Na}^+/\text{Al}^c$	Razão $\text{Mei}^+/\text{Al}^d$	Razão $(\text{Na}^+ + \text{Mei}^+)/\text{Al}$
Me0(74)	5,9	0	0,26	0,75	1,01
Me1(71)	9,5	2,7	0,29	0,71	1,00
Me3(52)	10,5	4,5	0,48	0,55	1,03
Me4(35)	9,8	5,0	0,65	0,33	0,98

a. Etapa 1 (Figura 4.8A); b. Etapa 2; c. Determinado por análise química e d. por ATG (considerando perda de massa na faixa de 190 °C a 550 °C = etapa 1 + etapa 2).



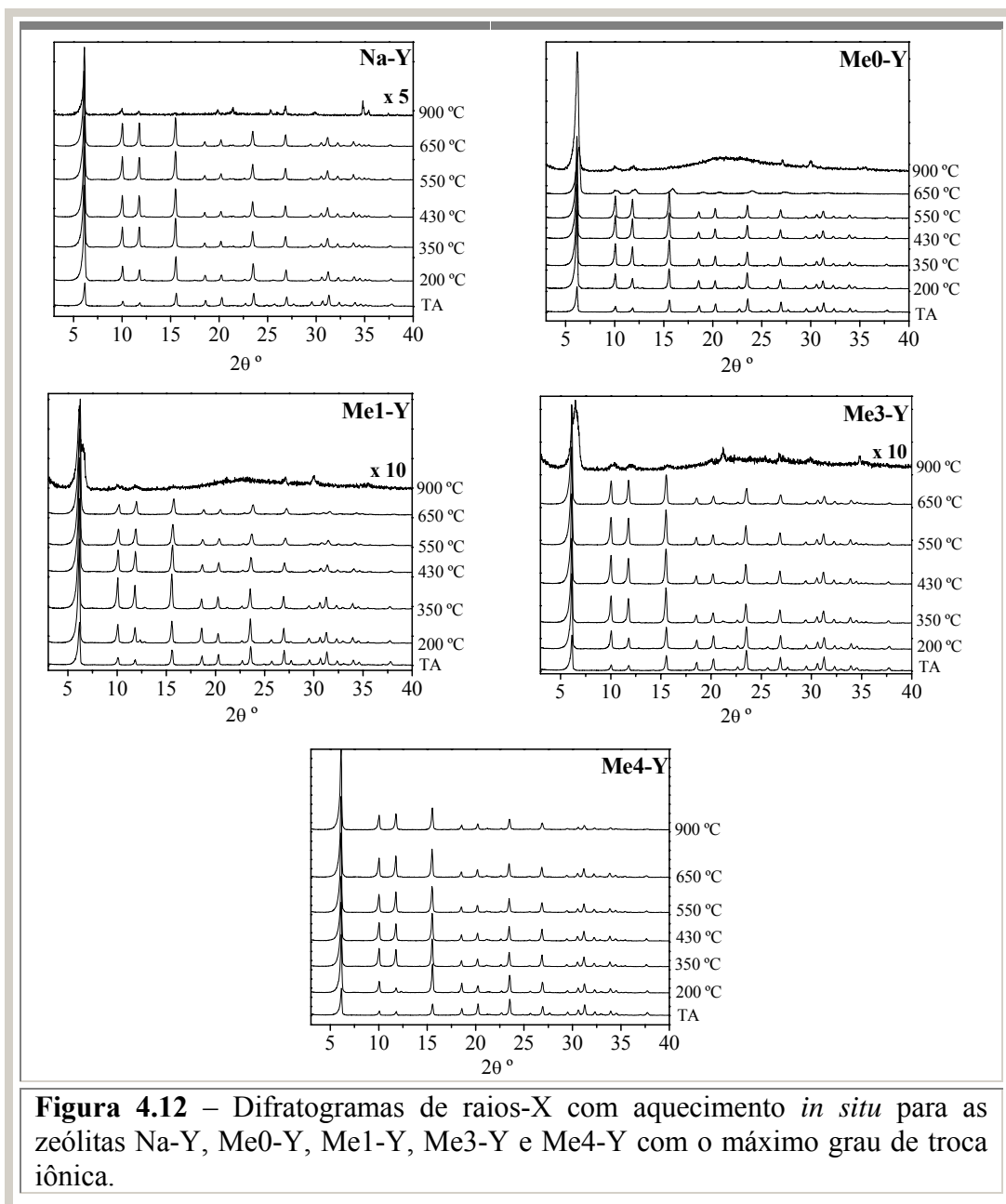
A Figura 4.10 mostra os termogramas de todas as amostras  $\text{Mei-Y}$ , contendo os diferentes cátions  $\text{Mei}^+$ . O comportamento de todos estes termogramas é idêntico ao que está descrito na Figura 4.8. Considerando-se a perda de massa na faixa da temperatura ambiente até 190 °C estimou-se a quantidade de água presente nas diferentes amostras e os resultados, que estão mostrados na Figura 4.11, são semelhantes às curvas de volume de microporos em função do grau de troca iônica das amostras  $\text{Mei-Y}$  (Figura 4.7B). A quantidade de água presente nas amostras decresce linearmente com o grau de troca iônica e, quanto maior o cátion  $\text{Mei}^+$  menor a quantidade de moléculas de água.



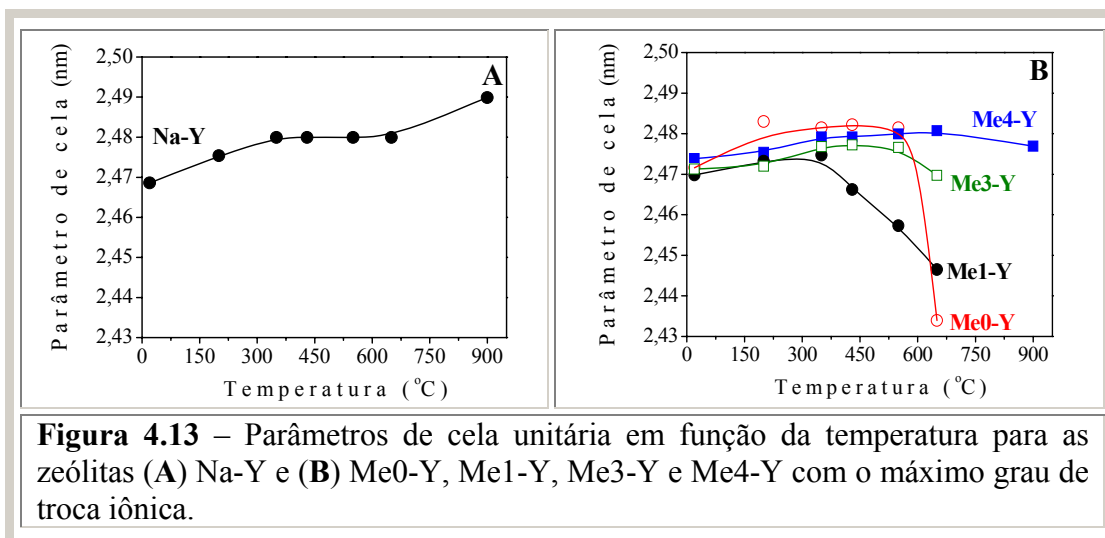


**Figura 4.11** – Moléculas de H<sub>2</sub>O por cela unitária em função do grau de troca iônica.

A Figura 4.12 mostra os difratogramas com aquecimento *in situ* das amostras Na-Y, Me0-Y, Me1-Y, Me3-Y e Me4-Y com o máximo grau de troca iônica. Estes experimentos foram realizados, em complementação aos resultados de termogravimetria, com o objetivo de avaliar o que ocorre com a estrutura do material com a decomposição do cátion metilamônio. Até a temperatura de 650 °C a estrutura FAU é mantida, entretanto a 900 °C para a maioria das amostras ocorre o colapso da zeólita. Os parâmetros de cela unitária ( $a_0$ ) dessas amostras foram avaliados e estão apresentados na Figura 4.13. Para a zeólita Na-Y (Figura 4.13A), o parâmetro ( $a_0$ ) aumenta com o aumento da temperatura e a explicação é a maior vibração da estrutura. Para as zeólitas Me $i$ -Y (Figura 4.13B) os parâmetros de cela unitária  $a_0$  também aumentam, entretanto somente até a temperatura de aproximadamente 400 °C. Após esta temperatura há um decréscimo no valor de  $a_0$ , que depende do grau de troca iônica dos cátions Me $i$ <sup>+</sup>. Para a zeólita Me0-Y (74% de troca) o valor de  $a_0$  variou muito mais do que na zeólita Me4-Y (35% de troca). Esta variação está relacionada com a ruptura da estrutura zeolítica, conforme descrito na Tabela 4.3, etapa 3. O comprimento médio da ligação Si-O é de 0,162 nm e da ligação Al-O é de 0,175 nm. Portanto, quando ocorre a desaluminização e conseqüente ruptura da estrutura, o parâmetro  $a_0$  diminui.



**Figura 4.12** – Difrátogramas de raios-X com aquecimento *in situ* para as zeólitas Na-Y, Me0-Y, Me1-Y, Me3-Y e Me4-Y com o máximo grau de troca iônica.



**Figura 4.13** – Parâmetros de célula unitária em função da temperatura para as zeólitas (A) Na-Y e (B) Me0-Y, Me1-Y, Me3-Y e Me4-Y com o máximo grau de troca iônica.

#### 4.2 – Resultados de troca-iônica: Zeólita X (Si/Al = 1,4)

A Tabela 4.5 mostra os resultados de troca iônica das amostras de zeólitas X com os cátions metilamônio  $Mei^+$ . Assim como ocorreu na troca iônica com a zeólita Y, esta tabela também mostra que apesar do volume de alguns cátions permitir uma troca iônica de 100 %, nenhum dos cátions utilizados foi capaz de trocar todo o sódio inicialmente presente na zeólita. As mesmas limitações existentes na zeólita Y também se aplicam a zeólita X. Entretanto, o impedimento estérico, relacionado com a falta de espaço entre os cátions mais volumosos que apresentam diâmetro cinético maior que a distância entre dois átomos de alumínio vizinhos (veja a Figura 4.3), é mais acentuado na zeólita X. A Figura 4.14A ilustra claramente este fenômeno indicando que o limite máximo de troca iônica cai ao aumentar-se a densidade de alumínio de rede. A Figura 4.14B mostra a relação mol de cátion / g de zeólita para os cátions  $Mei^+$  nas zeólitas Y e X.

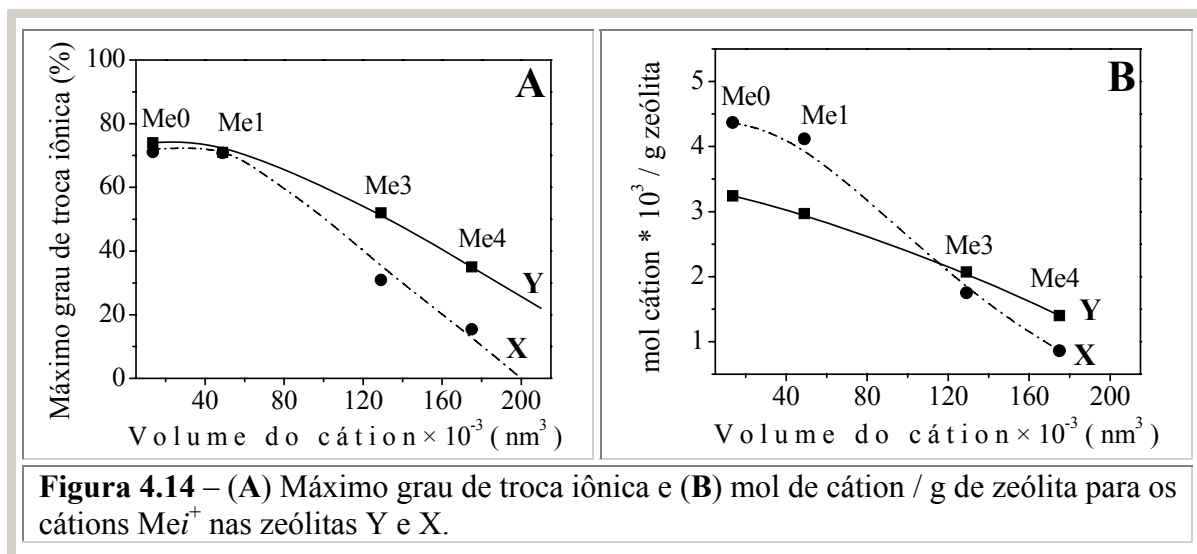
**Tabela 4.5** - Estimativa do volume dos cátions,  $V_c$ , e da máxima porcentagem de troca iônica para as zeólitas X.

Cátion	$V_c \times 10^{-3}$ ( $nm^3$ )	$V_{oc}^a$ ( $cm^3/g$ )	% de troca esperada <sup>b</sup>	% de troca observada <sup>c</sup>	Vol. microporos ( $mL/g$ )
Na	3,6	0,013	...	...	0,25
Me0	13,6	0,050	100	71	...
Cs	20,2	0,074	100	70	0,11
Me1	49	0,179	100	71	0,12
Me3	129	0,471	73,9	31	...
Me4	175	0,639	54,5	15	0,17

a. Volume ocupado pelo cátion considerando-se 100 % de troca iônica [referências 11,12].

b. Considerando-se o volume de microporos de  $0,250 cm^3/g$  da zeólita, % de troca esperada =  $(0,250/V_{oc}) \times 100$ .

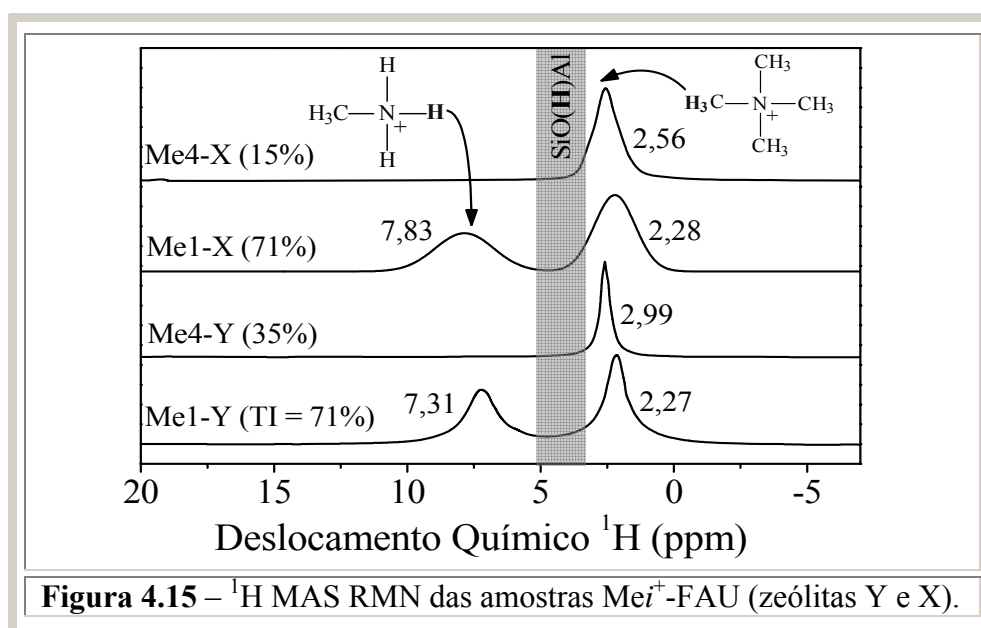
c. Máximo grau de troca iônica.



### 4.3 – Zeólitas Y e X: Composição química detalhada

Os valores de troca iônica apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.5 foram obtidos com base no teor de sódio residual nas zeólitas Y e X, respectivamente. Com o intuito de confirmar estes resultados, a quantidade total de cátions  $Me_1^+$  e  $Me_4^+$  foi determinada realizando-se medidas de análise elementar de C, H e N (veja Tabela 4.6). Tendo em vista que a razão  $(Na^+ + Me_i^+)/Al$  está aproximadamente em torno de um, sugere-se que somente os cátions  $Na^+$  e  $Me_i^+$  estão presentes em sítios de compensação. Esta razão molar foi, entretanto, um pouco abaixo de um para as amostras de  $Me_i^+$ -X, o que pode ser interpretado baseando-se em erros experimentais aleatórios, que se devem aos procedimentos analíticos para a determinação de muitos elementos (Na, Al, C, H e N). Todavia, fica a dúvida se outro cátion, como por exemplo, um próton, pudesse estar presente e conseqüentemente não se somar ao balanço de cátions descrito na Tabela 4.6. O próton poderia surgir durante o processo de troca iônica através da reação de hidrólise:  $Me_i^+ \text{-FAU} + H_2O \rightarrow Me_iOH + H^+ \text{-FAU}$ . Os cátions  $Me_i^+$  apresentam uma relação carga/raio menor do que os cátions de metais alcalinos e por este motivo interagem mais fracamente com a estrutura aniônica da zeólita FAU. Esta interação mais fraca poderia facilitar a hidrólise. Assim sendo, realizaram-se medidas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para verificar a ocorrência ou não da hidrólise durante a troca iônica. A Figura 4.15

ilustra os espectros de  $^1\text{H}$  MAS RMN das amostras  $\text{Mei}^+$ -FAU e a Tabela 4.7 a posição dos picos de ressonância. Picos referentes à presença dos grupos ( $-\text{CH}_3$ ) e ( $\text{H}_3\text{N}-$ ) são observados. As amostras Me1-Y e Me1-X apresentaram dois picos na região de 7,5 e 2,2 ppm, que são atribuídos a átomos de hidrogênio ligados a átomos de nitrogênio e carbono, respectivamente. A área abaixo destes dois picos apresentou uma relação de 1:1, que corresponde à composição química do cátion  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Por outro lado, as amostras Me4-Y e Me4-X apresentaram apenas um sinal em 2,95 e 2,56 ppm, respectivamente, que corresponde ao átomo de hidrogênio ligado ao grupo metila [91,92]. As amostras  $\text{Mei}^+$ -FAU não apresentaram nenhum sinal na região de 3 a 5 ppm, que é atribuído ao próton em sítios de compensação ( $-\text{SiO}(\text{H})\text{Al}-$ ), revelando desta forma que os cátions  $\text{Na}^+ + \text{Mei}^+$  estão presentes em sítios de compensação nas zeólitas Y e X. As posições dos picos de ressonância para os espectros de carbono ( $^{13}\text{C}$  MAS RMN) também estão apresentados na Tabela 4.7 e estão próximos a 20 e 54 ppm, para os cátions  $\text{Me1}^+$  e  $\text{Me4}^+$ , respectivamente. A tendência de deslocamento dos picos de ressonância de 20 ppm, do grupo metila no cátion  $\text{Me1}^+$ , para 54 ppm, do grupo metila no cátion  $\text{Me4}^+$ , está de acordo com os diferentes ambientes químicos dos átomos de carbono [92,93].





## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Tabela 4.6** – Composição detalhada de algumas amostras de zeólitas Me<sub>i</sub>-FAU.

Cátion	Zeólita	C (m/m %)	H (m/m %)	N (m/m %)	C/N Razão molar	Na <sup>+</sup> /Al Razão molar	Me <sub>i</sub> <sup>+</sup> /Al <sup>a</sup> Razão molar	(Na <sup>+</sup> + Me <sub>i</sub> <sup>+</sup> )/Al
Me1 <sup>+</sup>	Y	3,08	3,57	3,21	1,1	0,29	0,73	1,02
	X	3,22	4,04	3,80	1,0	0,29	0,65	0,94
Me4 <sup>+</sup>	Y	5,32	3,18	1,63	3,8	0,65	0,36	1,01
	X	2,99	3,31	0,83	4,2	0,85	0,13	0,98

a. Me<sub>i</sub><sup>+</sup>: cátion metilamônio (Me1<sup>+</sup> ou Me4<sup>+</sup>)

**Tabela 4.7** – Posição dos picos de <sup>1</sup>H MAS RMN e <sup>13</sup>C MAS RMN.

Item	Amostra (%TI)	Cátion metilamônio		Zeólita	
		-CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	H <sub>3</sub> N-	-SiOH (1-2 ppm)	-SiO(H)Al- (3-5 ppm)
1	Me1-Y (71 %)	2,27 (20,87)	7,31	nd <sup>b</sup>	nd
2	Me4-Y (35 %)	2,99 (54,67)	...	nd	nd
3	Me1-X (71 %)	2,28 (20,68)	7,83	nd	nd
4	Me4-X (15 %)	2,56 (54,17)	...	nd	nd

a. em parêntesis está indicada a posição do pico de carbono, obtida a partir de <sup>13</sup>C MAS RMN.

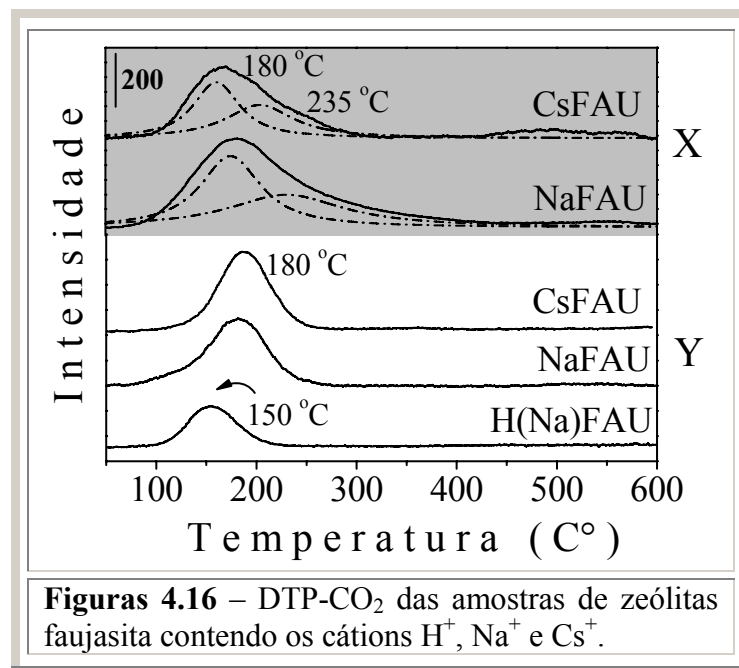
b. nd – sinal não detectado

#### 4.4 – Caracterização da basicidade dos catalisadores FAU

##### 4.4.1 – DTP de CO<sub>2</sub>

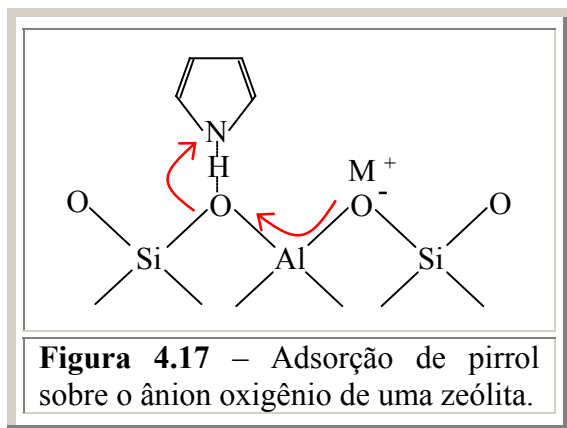
A basicidade das zeólitas Y e X contendo os cátions H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e Cs<sup>+</sup> foi determinada por DTP de CO<sub>2</sub> (Figura 4.16). A quantidade dessorvida CO<sub>2</sub> e a temperatura de máxima dessorção são critérios para a avaliação da concentração e força dos sítios básicos, respectivamente. Para a amostra H-Y a temperatura de dessorção foi de 150 °C e para as amostras Na-Y e Cs-Y foi de 180 °C, indicando a existência de sítios básicos de menor força na amostra contendo H<sup>+</sup>. Por outro lado, as amostras de zeólita X apresentaram um aumento evidente na quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvida e o aparecimento de um pico de dessorção referente a um sítio de maior força (pico em 235 °C). Adicionalmente, a Figura 4.16 mostra que o cátion céσιο não alterou consideravelmente o perfil de dessorção do CO<sub>2</sub> em comparação com as amostras na forma sódica Na-Y e Na-X, o que sugere que o céσιο não influencia significativamente na basicidade da zeólita. No caso das amostras Na-X e Na-Y, o perfil de dessorção foi decomposto em dois picos em 180 °C (pico 1) e em 235 °C (pico 2). Para a amostra Na-X, a área sob os picos 1 e 2 corresponde a 59 e 41 % da área total, respectivamente. Por outro lado, para a amostra Cs-X, a área sob os picos 1 e 2 corresponde a 51 e 49 %, respectivamente, mostrando que para esta zeólita a presença do céσιο causa um pequeno aumento no número de sítios básicos mais fortes. Para a amostra Cs-X, há também o surgimento de um pequeno sinal em torno de 500 °C.

A técnica de DTP de CO<sub>2</sub> aplicada às amostras de zeólitas Na-FAU e Cs-FAU é bastante conhecida e intensamente discutida na literatura [64], mas não pôde ser aplicada às amostras Me<sub>i</sub>-FAU, pois elas não podem ser aquecidas até a temperatura necessária para que ocorra a dessorção de CO<sub>2</sub> sem ocorrer a decomposição do cátion Me<sub>i</sub><sup>+</sup>.



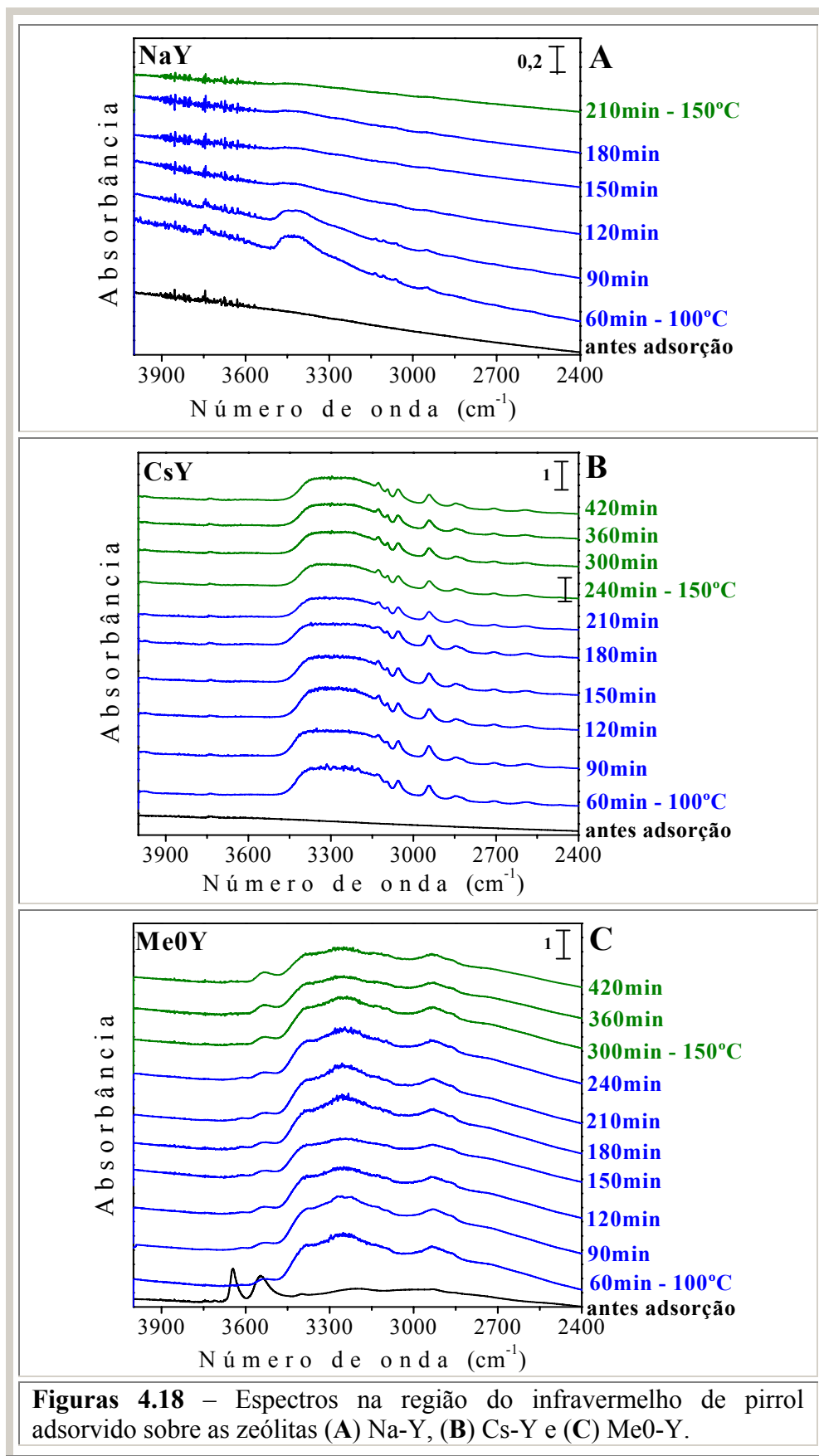
#### 4.4.2 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV): adsorção de pirrol

O pirrol é uma molécula com hidrogênio ácido e pode, portanto interagir com espécies básicas (Figura 4.17). O deslocamento do estiramento  $\nu$  (NH), medido por espectroscopia na região do infravermelho (IV), fornece informações sobre a basicidade dos ânions oxigênio



presentes na rede zeolítica. Barthomeuf [15] estudou a adsorção de pirrol sobre zeólitas MOR contendo diferentes cátions de metais alcalinos, e o deslocamento  $\Delta\nu$  (NH) correlacionou-se bem com a basicidade esperada para as amostras. O número de onda da vibração  $\nu$  (NH) decresceu quando a carga negativa sobre o ânion oxigênio aumentou.

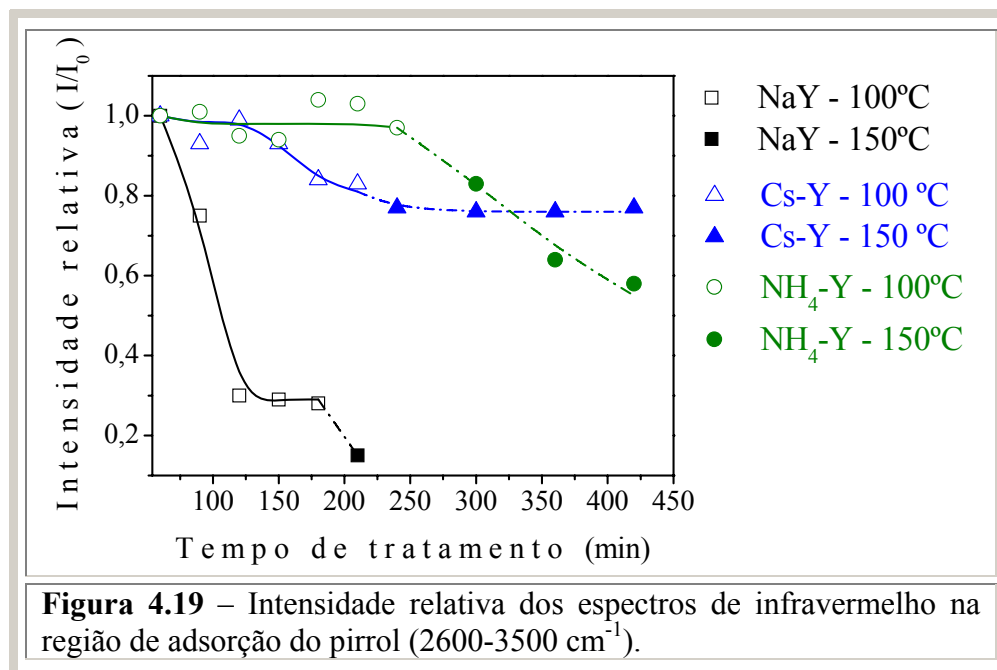
A Figura 4.18 mostra os espectros de IV para as amostras Na-Y, Cs-Y e Me0-Y, a 100 °C e 150 °C e a diferentes intervalos de tratamento térmico. Diferentemente do que foi obtido com a técnica de DTP-CO<sub>2</sub>, a amostra Na-Y apresentou um comportamento bastante diferente da amostra Cs-Y na adsorção de pirrol, *i.e.* a 150 °C praticamente todo o pirrol é desorvido da amostra Na-Y.



Na amostra Me0-Y (Figura 4.18C, antes da adsorção) observam-se dois sinais de baixa intensidade em torno de  $3600\text{ cm}^{-1}$  que são devido a sítios ácidos H-Y. Eles devem ter surgido durante o tratamento sob ultravácuo ( $\text{NH}_4\text{-Y} \rightarrow \text{H-Y} + \text{NH}_3$ ) para a remoção de água fisissorvida.

A Figura 4.19 mostra a intensidade relativa da máxima intensidade dos picos apresentados nos espectros da Figura 4.18. Através dessa figura pode-se analisar a facilidade com que o pirrol adsorvido nas zeólitas Na-Y, Cs-Y e Me0-Y pode ser dessorvido. Quando maior a basicidade da amostra maior é a dificuldade de dessorção do pirrol. Verifica-se nesta situação a maior basicidade da amostra Cs-Y em comparação com a amostra Na-Y. Mesmo a  $150\text{ °C}$  não foi possível dessorver uma quantidade maior de pirrol da zeólita Cs-Y. A amostra Me0-Y apresentou um comportamento diferenciado: a  $100\text{ °C}$  o pirrol está mais fortemente adsorvido do que sobre a amostra Cs-Y, mas a  $150\text{ °C}$  ocorre o inverso. Nesta tese, os experimentos de catálise foram realizados a temperaturas inferiores a  $140\text{ °C}$ , sugerindo que nestas condições a amostra Me0-Y deve ser mais básica que a amostra Cs-Y. Este resultado é bastante importante, porque se o catalisador Me0-Y for mais ativo que o Cs-Y isto representa um progresso em catálise básica por zeólitas, visto que o céσιο é um cátion de custo bem mais elevado que o amônio. Foi realizada uma busca ampla na literatura e não se encontrou qualquer relato sobre a aplicação de zeólitas Me0-Y em catálise básica.

Os valores de intensidade relativa apresentados na Figura 4.19 devem ser analisados com cautela, pois o fator de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) muda na interação do pirrol com o sítio básico. Desta forma, os resultados de intensidade relativa devem ser comparados considerando-se que pode haver uma pequena variação nestes valores.



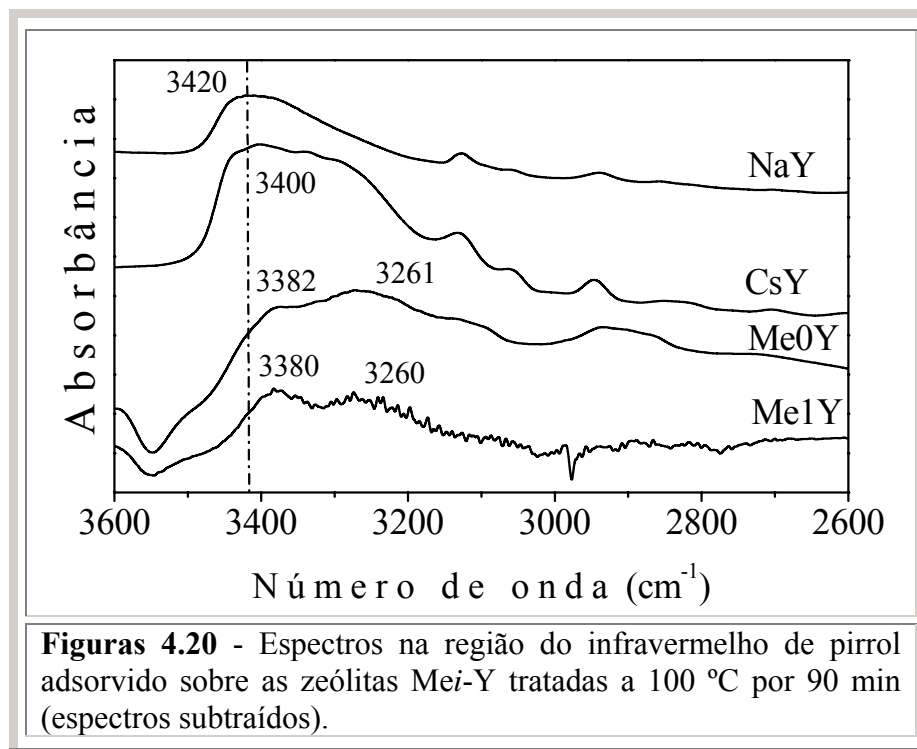
As amostras Me<sub>i</sub>-Y contendo cátions metilamônio também foram analisadas por esta técnica, entretanto os resultados não puderam ser completamente avaliados. Na faixa de número de onda de 3450-3000 cm<sup>-1</sup>, no qual se detecta o estiramento  $\nu$  (NH) do pirrol, as amostras Me<sub>i</sub>-Y apresentaram picos muito intensos que são referentes aos estiramentos  $\nu$  (NH) e  $\nu$  (CH) dos cátions Me<sub>i</sub><sup>+</sup>. Uma alternativa analisada foi a subtração dos espectros, ou seja, após a adsorção do pirrol subtraiu-se o espectro referente as amostras de zeólita sem pirrol adsorvido. A Figura 4.20 mostra estes espectros. Contudo, somente a amostra Me1-Y pode ser avaliada, pois além do problema da sobreposição dos sinais, a amostra Me3-Y, após a adsorção de pirrol apresentaram sinais de absorção na faixa 3600-3000 cm<sup>-1</sup> muito forte e conseqüentemente os sinais saturaram. A subtração, portanto não pode ser realizada. Após a adsorção de pirrol as amostras Me1-Y e Me3-Y apresentaram uma coloração amarelada bastante intensa, em comparação com a amostra Cs-Y. E posteriormente ao tratamento a 100 °C a amostra Me3-Y ficou escura.

Sabe-se que o pirrol apresenta algumas limitações como molécula sonda na avaliação da basicidade de sólidos e a principal está relacionada com a possibilidade de dissociação da ligação N-H na superfície e conseqüente polimerização do pirrol [94]. Isto deve ter ocorrido

sobre a amostra Me3-Y que apresenta maior basicidade, levando a polimerização do pirrol e conseqüentemente à saturação do espectro. Quando a amostra Me1-Y, com pirrol adsorvido, foi aquecida acima de 100 °C observou-se também o escurecimento da amostra.

A potencialidade da adsorção de pirrol na identificação de diferentes sítios básicos em uma mesma zeólita foi explorada por Huang e Kaliaguine [95]. Eles consideraram que a banda do estiramento  $\nu$  (NH) é larga (Figura 4.20) devido à existência de diferentes sítios de adsorção, com forças básicas distintas, decorrentes da presença de dois cátions de compensação: o sódio residual e o cátion introduzido pela troca iônica. Através da decomposição das bandas, verificou-se a existência de duas bandas  $\nu$  (NH) associadas aos dois tipos de cátions presentes nas amostras, o que sugere que a força básica varia de sítio para sítio, sendo os sítios básicos influenciados diferentemente por cada tipo de cátion presente em sua vizinhança.

A Figura 4.20 mostra o deslocamento da banda referente ao estiramento  $\nu$  (NH) do pirrol de  $3420\text{ cm}^{-1}$  (para a amostra Na-Y) para  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Cs-Y), indicando que o pirrol está mais fortemente adsorvido sobre a zeólita Cs-Y. Para as amostras Me0-Y e Me1-Y, este deslocamento do estiramento  $\nu$  (NH) é maior e observa-se nitidamente a existência das duas bandas  $\nu$  (NH) associadas aos dois tipos de cátions. Na amostra Me1-Y, a banda referente ao pirrol adsorvido na vizinhança dos cátions  $\text{Na}^+$  também deslocou ( $3380\text{ cm}^{-1}$ ) em comparação com a amostra Na-Y mostrando que o cátion  $\text{Me1}^+$  influencia não somente a sua vizinhança, mas toda a estrutura zeolítica.



#### 4.4.3 – XPS de O1s

Com o intuito de obter informação sobre os sítios básicos presentes nas amostras Mei-Y utilizou-se a técnica de XPS. A aplicação da técnica de XPS para a caracterização de zeólitas e de outras peneiras moleculares vem sendo utilizada há muito tempo por muitos pesquisadores para obter informações tais como: (1) estado de oxidação dos elementos químicos presentes na peneira molecular, (2) carga eletrônica localizada sobre os elementos químicos e (3) ionicidade das ligações químicas [96,97]. Os primeiros trabalhos de XPS em zeólitas foram realizados para verificar a composição química da superfície dos cristais para em seguida comparar com a composição global do sólido. Descobriu-se que a razão atômica entre os elementos Si e Al, na superfície do sólido em função da razão atômica global, é uma função linear para zeólitas que não sofreram tratamentos térmicos. Para a zeólita Y utilizada neste estudo a razão Si/Al determinada por XPS esteve sempre em torno de 3, que é um valor próximo de 2,5 e que foi determinado por análise química.

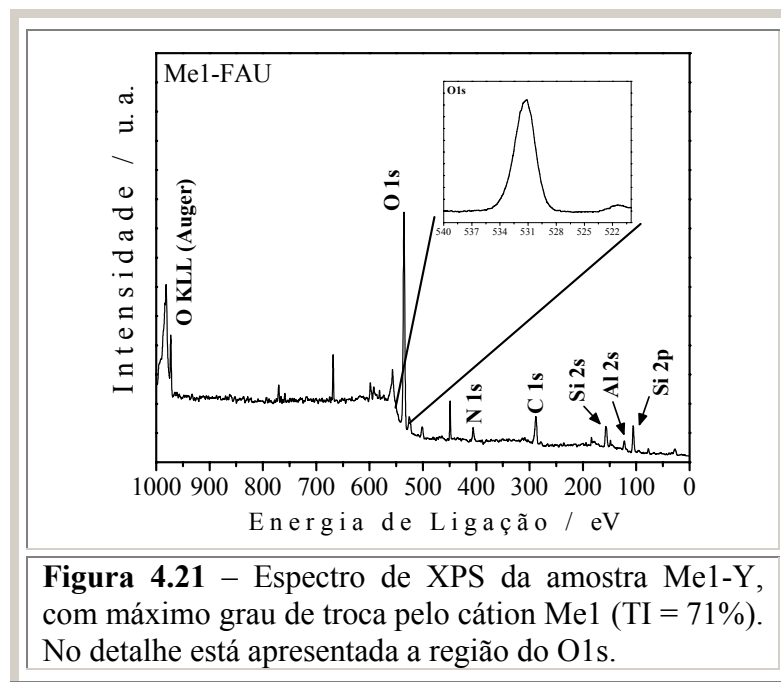
A energia de ligação (BE - “*Binding Energy*” do inglês) dos elétrons aos átomos de diversos elementos químicos (Si, Al, Na, O etc.) foi medida por XPS para várias estruturas



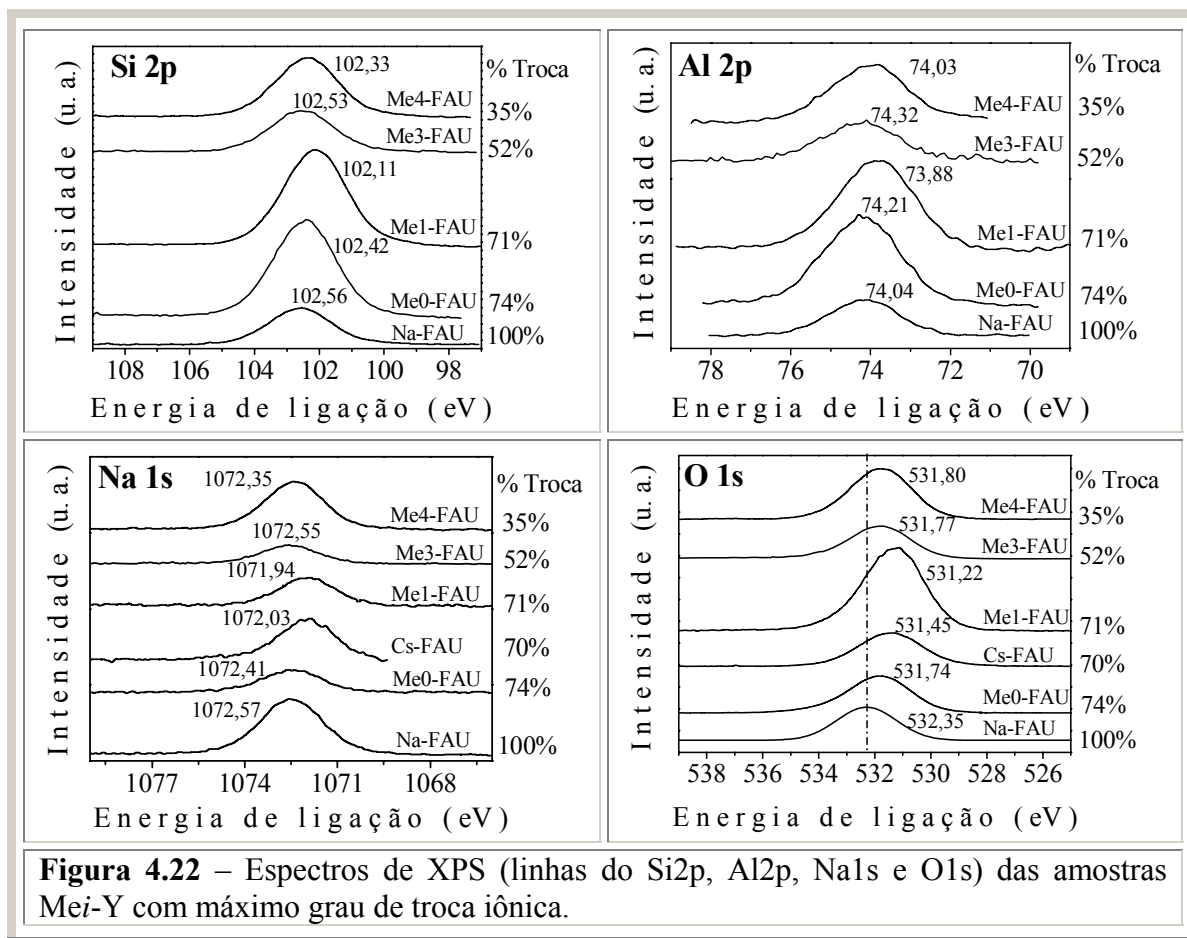
zeolíticas (principalmente LTA, FAU, MOR e MFI), em diferentes razões atômicas de Si/Al e contendo diversos cátions compensadores de carga [95]. Foi observado que as energias de ligação se deslocam progressivamente com a razão Si/Al, isto é, a energia de ligação (BE) é maior quanto maior for a razão Si/Al. A explicação para este deslocamento está relacionada com as diferenças entre as ligações Si-O e Al-O. Por exemplo, a ligação Si-O na sílica tem um caráter covalente maior do que na ligação Al-O na alumina [96,97].

Com relação à caracterização da basicidade de peneiras moleculares, a técnica de XPS é bastante utilizada. A energia de ligação para o átomo de oxigênio BE-O1s indica, indiretamente, a força básica do oxigênio. Com a diminuição da energia de ligação a capacidade de doação do par de elétrons, localizados sobre o átomo de oxigênio, é maior (*i.e.* maior força básica). Para as zeólitas A (estrutura LTA), Y e X a energia de ligação da linha 1s do átomo de oxigênio (O1s) diminui quanto mais átomos de alumínio estiverem presentes na estrutura zeolítica ( $A < X < Y$ ). Da mesma forma, verificou-se que a energia de ligação também diminui quando cátions de menor eletronegatividade estão compensando carga na zeólita [96,97].

Na Figura 4.21 está apresentado um espectro de XPS completo para a amostra Me1-Y, com máximo grau de troca iônica pelo cátion monometilamônio. No detalhe desta figura está apresentada a região do O1s. Desde que os níveis de energia para a emissão dos fotoelétrons são quantizados, os fotoelétrons apresentam uma distribuição discreta de energia. Isto significa que para a linha do Si2p a energia de ligação sempre terá um valor próximo a 102 eV e para a linha do O1s um valor próximo a 531,5 eV. Sendo assim, os picos devido à presença de Si, Al e O, por exemplo, são facilmente atribuídos apenas consultando uma das diversas tabelas, disponíveis na literatura, com os valores das energias de ligação.

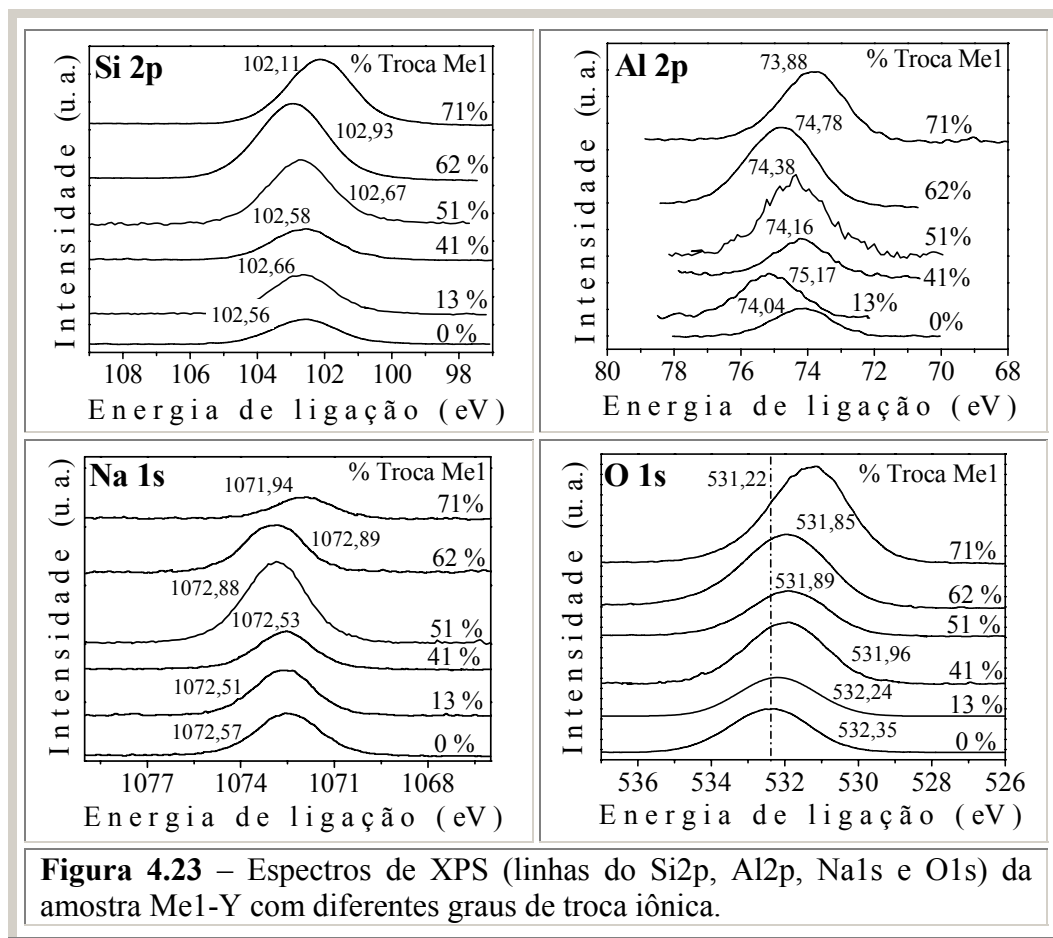


Foram variados dois parâmetros dos catalisadores Me1-Y, os quais foram verificados pela técnica de XPS: (1) amostras Me1-Y contendo o máximo teor de troca dos cátions  $\text{Me1}^+$  e (2) amostras Me1-Y com diferentes teores de troca pelo cátion monometilamônio. A Figura 4.22 e a Tabela 4.8 mostram os espectros de XPS para as linhas dos elementos Si 2p, Al 2p, Na 1s e O 1s e os valores das energias de ligação, respectivamente, das amostras de zeólitas Me1-Y com máximo grau de troca iônica. A Figura 4.23 e a Tabela 4.9 mostram os espectros de XPS para as linhas dos elementos Si 2p, Al 2p, Na 1s e O 1s e os valores das energias de ligação, respectivamente, das amostras de zeólitas Me1-Y com diferentes teores dos cátions  $\text{Me1}^+$ . Todas as linhas de energia apresentaram deslocamento do espectro com a variação do cátion compensador. Por exemplo, comparando-se as amostras Na-Y e Me1-Y (Tabela 4.8) as energias de ligação para o Si2p, Al2p, Na1s e O1s deslocaram, respectivamente, de 102,6; 74,0; 1072,6; 532,3 para 102,1; 73,9; 1071,9; 531,2. Igualmente observou-se uma mudança na energia de ligação quando se variou o teor do cátion  $\text{Me1}^+$  (Tabela 4.9).



**Tabela 4.8** – Energias de ligação BE-O1s para as amostras Mei-Y com o máximo grau de troca iônica.

Amostra	Grau de troca (%)	Energia de ligação (eV)			
		Si 2p	Al 2p	Na 1s	O 1s
Na-Y	100	102,6	74,0	1072,6	532,3
Me0-Y	74	102,4	74,2	1072,4	531,7
Cs-Y	70	...	...	1072,0	531,4
Me1-Y	71	102,1	73,9	1071,9	531,2
Me3-Y	52	102,5	74,3	1072,5	531,8
Me4-Y	35	102,3	74,0	1072,3	531,8

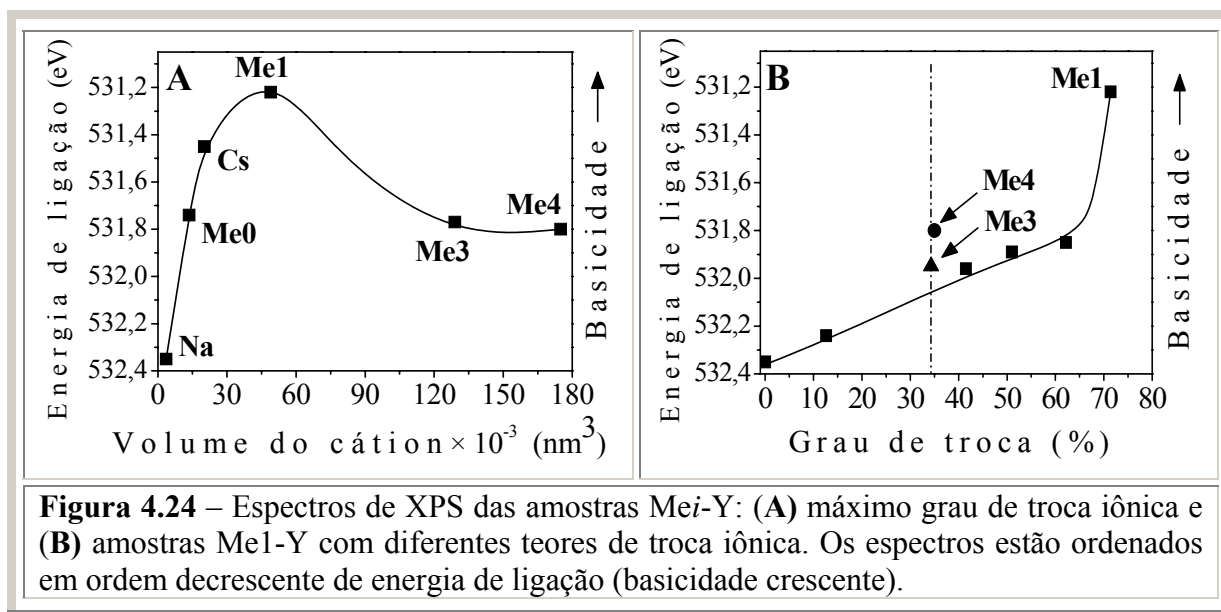


**Tabela 4.9** – Energias de ligação BE-O1s para a amostra Mel-Y com diferentes graus de troca iônica.

Amostra	Grau de troca (%)	Energia de ligação (eV)			
		Si 2p	Al 2p	Na 1s	O 1s
Mel-Y	0	102,6	74,0	1072,6	532,3
Mel-Y	13	102,7	75,2	1072,5	532,2
Mel-Y	41	102,6	74,2	1072,5	532,0
Mel-Y	51	102,7	74,4	1072,9	531,9
Mel-Y	62	102,9	74,8	1072,9	531,8
Mel-Y	71	102,1	73,9	1071,9	531,2

Apesar dos valores de BE sofrerem deslocamento para todos os elementos químicos, o deslocamento da energia de ligação referente ao átomo de oxigênio (BE-O1s) foi a variável

utilizada, pois a basicidade da peneira molecular deve-se aos elétrons localizados sobre este átomo. Os valores de BE para a linha de O1s estão apresentados na Figura 4.24, que descreve a variação da energia de ligação em função do volume do cátion  $Mei^+$  (figura A) e em função do grau de troca iônica para as amostras Me1-Y (figura B).



**Figura 4.24** – Espectros de XPS das amostras Mei-Y: (A) máximo grau de troca iônica e (B) amostras Me1-Y com diferentes teores de troca iônica. Os espectros estão ordenados em ordem decrescente de energia de ligação (basicidade crescente).

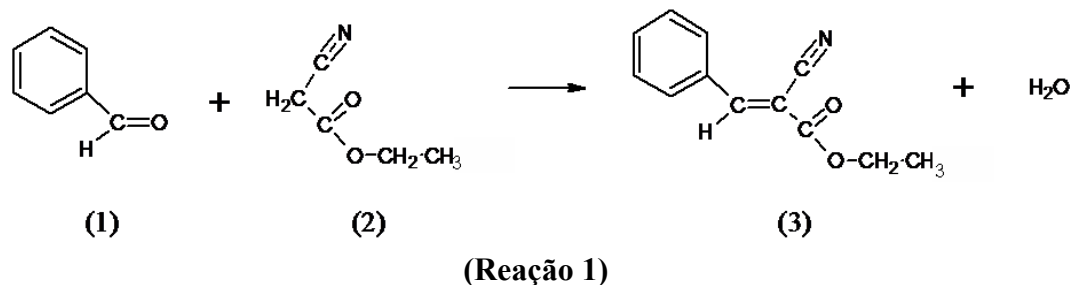
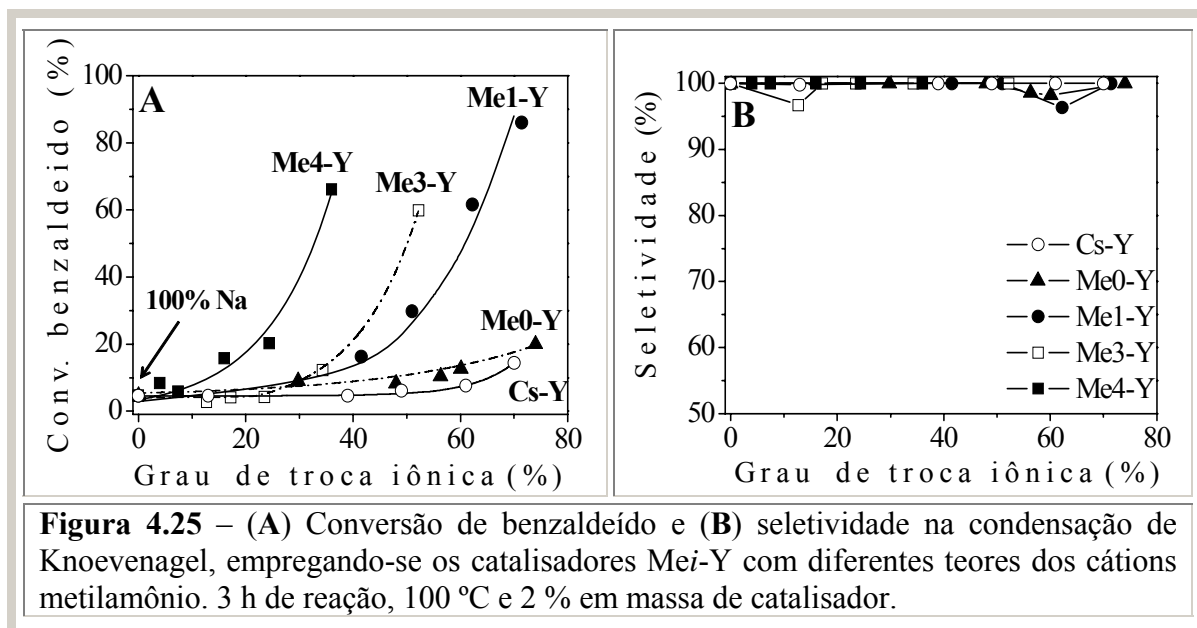
O formato das linhas de O1s (Figuras 4.22 e 4.23, distribuição Gaussiana) indica a presença de apenas uma espécie de oxigênio, atribuída ao oxigênio pertencente à rede cristalina da zeólita faujasita [96]. De fato, as técnicas de ressonância magnética nuclear e análise química elementar revelaram que nenhum outro cátion ou contaminante está presente nessas amostras. Quando o cátion  $Me1^+$  está presente na zeólita Y a energia de ligação BE-O1s atinge o seu menor valor (531,2 eV na Figura 4.24A), o que leva a entender que o catalisador Me1-Y deve apresentar maior basicidade em comparação com o catalisador Cs-Y (ambos com o mesmo grau de troca iônica). Isto é atribuído à menor eletronegatividade do cátion  $Me1^+$  em comparação com o cátion  $Cs^+$ . Já a amostra Me4-Y (%TI = 35) apresentou um maior valor de BE-O1s (531,8 eV) como decorrência da menor troca iônica obtida com este cátion mais volumoso.

Ao trocarem-se os cátions  $Na^+$  pelos cátions  $Me1^+$  a energia de ligação BE-O1s, referente à amostra Me1-Y, diminuiu linearmente até 62 % de troca iônica (Figura 4.24B).

Entretanto, a partir deste valor houve uma diminuição bastante acentuada para 531,22 eV. Este comportamento está provavelmente relacionado à distorção das ligações da rede zeolítica, em decorrência da substituição dos cátions da supercavidade da zeólita Y. Em trabalho anterior, Okamoto *et al.* [98] mostraram que para a zeólita Cs-Y com diferentes teores de troca iônica esta relação é linear. A zeólita Cs-Y, ao contrário da zeólita Me1-Y, apresentou uma menor expansão de rede, como indicado pelo parâmetro de cela unitária, o que ajuda a confirmar a hipótese de que a distorção nas ligações T-O-T aumenta a basicidade do ânion oxigênio (maior contribuição do orbital *p*). A Figura 4.24B também mostra que quando se compara o mesmo grau de troca iônica (35 %), os cátions Me<sup>3+</sup> e Me<sup>4+</sup> apresentaram comportamento esperado para a seqüência de basicidade, *i.e.* Me<sup>4+</sup>-Y > Me<sup>3+</sup>-Y > Me1-Y.

#### 4.5 - Atividade catalítica: condensação de Knoevenagel e de Claisen-Schmidt

A Figura 4.25 mostra a atividade dos catalisadores Me<sub>*i*</sub>-Y na condensação de Knoevenagel (reação 1), entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila a 100 °C. Para o mesmo grau de troca iônica do sódio, por exemplo 35 %, a conversão aumenta de acordo com o volume do cátion, *i.e.* Me<sub>0</sub>-Y < Me<sub>1</sub>-Y < Me<sub>3</sub>-Y < Me<sub>4</sub>-Y. Diferente do que ocorre com o volume de microporos, que decresce linearmente com a troca do Na<sup>+</sup> pelo cátion Me<sub>*i*</sub><sup>+</sup>, a conversão cresce acentuadamente. Resultados semelhantes foram obtidos por Borgna *et al.* [99], que estudando a alquilação lateral do tolueno sobre a zeólita Cs-Y não observaram relação linear entre a troca iônica pelo cátion Cs<sup>+</sup> e a atividade catalítica. Para os catalisadores Me<sub>*i*</sub>-Y, esperava-se que a curva “conversão de benzaldeído em função do grau de troca iônica” apresentasse um máximo, pois apesar do aumento da basicidade, o volume de microporos diminui continuamente com a troca iônica.



Um resultado bastante positivo foi a maior atividade da amostra contendo o cátion amônio Me<sub>0</sub>-Y, que apresentou um rendimento de 20 % contra o valor de 13 % observado para a amostra contendo céσιο. Não foram encontrados relatos na literatura sobre o emprego de zeólitas contendo cátion amônio em catálise básica, mas como o volume deste cátion é menor do que do céσιο era esperado que a conversão na reação de condensação seguisse o mesmo comportamento. De acordo com as observações feitas por Barthomeuf [10] a força básica de uma zeólita depende não somente da acidez do cátion compensando carga, mas também do comprimento das ligações T-O-T (onde T é Al ou Si). Como também mencionado no trabalho de Mortier [18], a basicidade da zeólita aumenta com o comprimento das ligações T-O-T, pois desta forma há uma diminuição na sobreposição dos orbitais fazendo com que a carga negativa esteja mais deslocada sobre os átomos de oxigênio. Portanto, para o cátion amônio, além de sua menor acidez, em comparação com o sódio, a expansão da célula

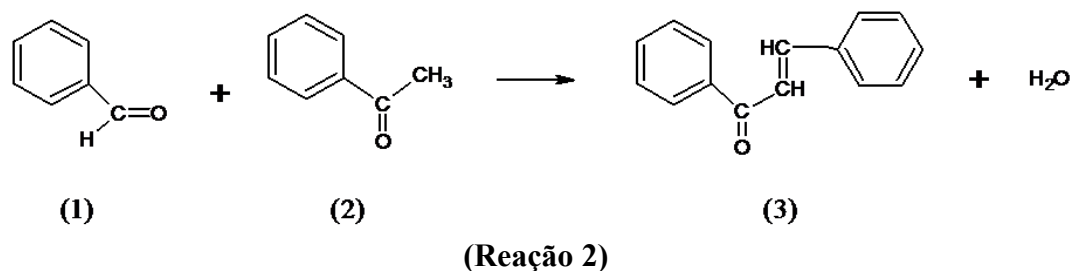
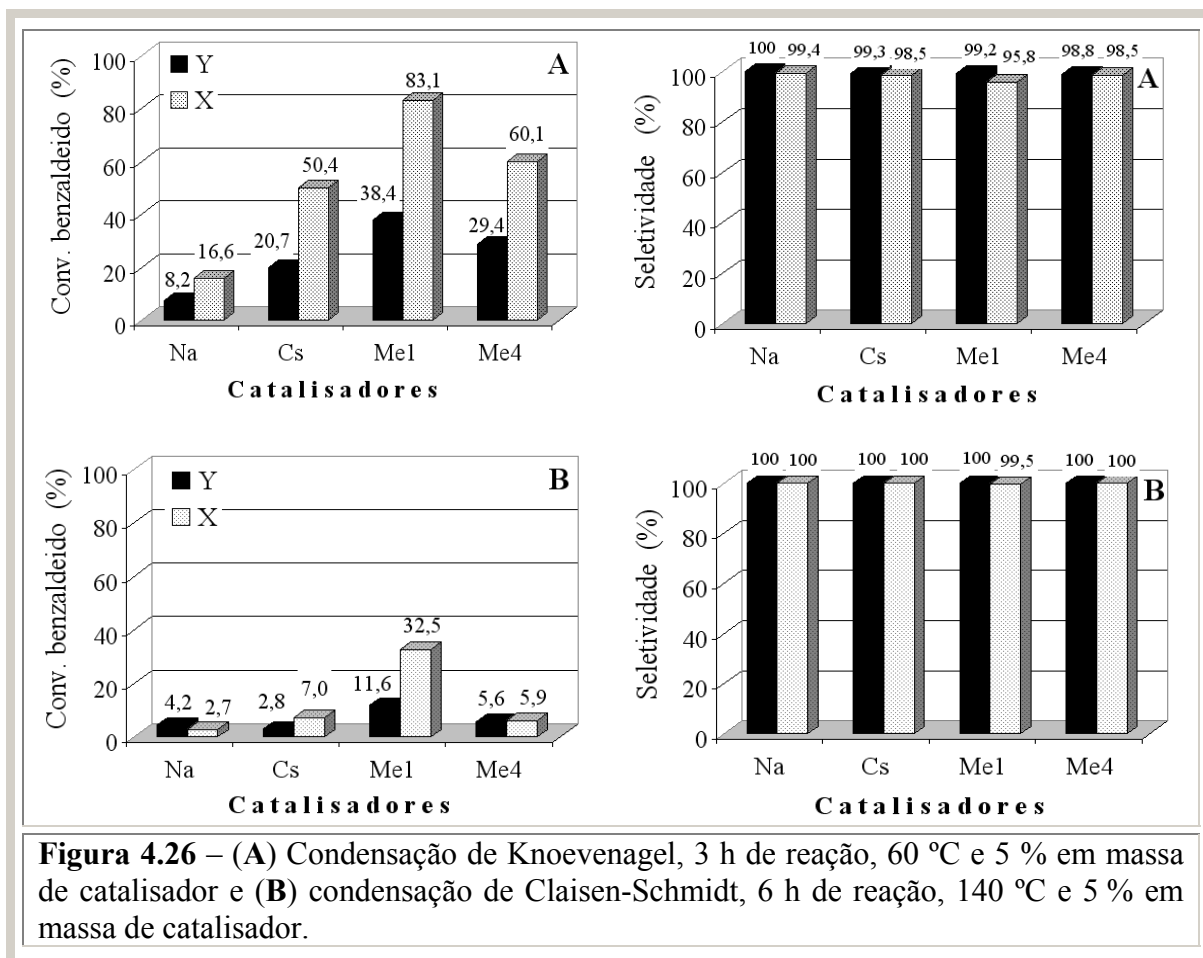
unitária para 2,4716 nm (Figura 4.5) deve ter contribuído no rendimento de 20 %, contra os 13 % observados para o catalisador contendo céσιο. Similarmente, os rendimentos de 60 % e de 66 % para as amostras Me3-Y (%TI = 52) e Me4-Y (%TI = 35), respectivamente, podem ser devido também, em parte, à expansão da célula unitária, uma vez que essas amostras apresentam volume de microporos bastante reduzido. A maior basicidade da amostra Me0-Y em comparação com a amostra Cs-Y pode ser devido também a maior polarizabilidade do cátion Me0<sup>+</sup>, que contém quatro ligações covalentes N-H.

A Figura 4.26 mostra a atividade de vários catalisadores FAU (Y e X), com máximo grau de troca pelos cátions Cs<sup>+</sup>, Me1<sup>+</sup> e Me4<sup>+</sup>, na condensação de Knoevenagel (Figura 4.26A) e de Claisen-Schmidt (Figura 4.26B, reação 2). Quando benzaldeído e cianoacetato de etila foram utilizados como substratos foram obtidas as maiores conversões (Figura 4.26A), em comparação com o uso de acetofenona como composto metilênico (Figura 4.26B).

Com o intuito de investigar o desempenho dos catalisadores Me<sub>i</sub>-FAU em reações que exijam sítios básicos mais fortes, escolheu-se a reação de condensação de Claisen-Schmidt. Nesta reação, apenas 2,7 % do produto foi obtido utilizando-se o catalisador Na-X, mas 32,5 % foi obtido na presença do catalisador Me1-X. O tratamento da amostra de zeólita X com o cátion Me1<sup>+</sup>, assim como ocorreu com a zeólita Y, causou um aumento bastante pronunciado na atividade tanto na condensação de Knoevenagel como na de Claisen-Schmidt. A zeólita X apresentou sempre maior atividade do que a zeólita Y, independente do cátion de compensação.

A seletividade nas duas reações de condensação esteve sempre próxima de 100 %. Nem álcool benzílico ou ácido benzóico foram detectados, o que mostra que a reação de Cannizaro não ocorreu nas condições experimentais utilizadas.

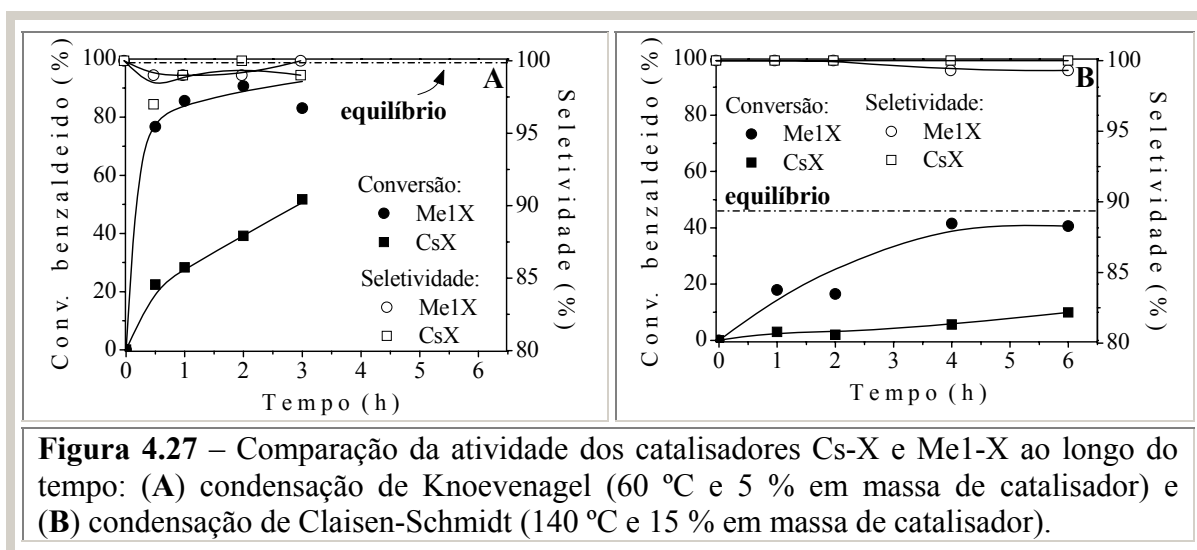




Apesar da presença de cátions metilamônio, que são volumosos em comparação com a dimensão dos poros da zeólita faujasita, uma conversão significativa dos reagentes foi observada. Na condensação de Claisen-Schmidt o produto da reação contém dois anéis benzênico, por isso uma conversão bastante baixa era esperada. A conversão do benzaldeído sendo assim deveria ocorrer na superfície externa dos cristais zeolíticos resultando em baixa conversão. Um resultado discutido na literatura pode ajudar a entender o que ocorre na reação de Claisen-Schmidt empregando os catalisadores Me<sub>i</sub>-Y e Me<sub>i</sub>-X: a alquilação do naftaleno

com propileno sobre a zeólita H-FAU [100,101]. Os resultados dos experimentos envolvendo estes reagentes forneceram resultados surpreendentes, pois eles indicavam seletividade na formação de naftalenos alquilados de alta massa molecular [100]. Esta contradição entre os resultados obtidos e os esperados foi explicada considerando-se que a alquilação, e as reações que também acompanham esta reação, devam ocorrer em algum lugar próximo da entrada dos poros da zeólita faujasita [101]. Portanto, na condensação de Claisen-Schmidt é bastante provável que a reação ocorra de certa forma na entrada dos poros, onde os reagentes podem ter acesso a um número maior de sítios ativos em comparação com a superfície externa dos cristais, justificando a conversão de 32,5 % de benzaldeído observada sobre o catalisador Me1-X.

A Figura 4.27 mostra o efeito do tempo de reação na formação dos produtos das reações de condensação sobre os catalisadores Cs-X e Me1-X. Na condensação de Knoevenagel a conversão de benzaldeído atingiu 83,1 % sobre o catalisador Me1-X e 50,6 % sobre Cs-X após 3 h de reação. Por outro lado, na condensação de Claisen-Schmidt a conversão de benzaldeído foi de 40,6 % e 9,9 % sobre os catalisadores Me1-X e Cs-X, respectivamente, após 6 h de reação. A seletividade não mudou para o tempo de reação e esteve sempre em torno de 99-100 %.



#### 4.5.1 – Reuso na reação de condensação de Knoevenagel

O reuso de catalisadores é importante para determinar a sua viabilidade em processos contínuos. Isto foi feito empregando os catalisadores Me1-Y e Me1-X na condensação de Knoevenagel. Após cada ciclo de reação, que foi realizada nos frascos para cromatografia (veja a Figura 3.3), seguiram-se as seguintes etapas: (1) centrifugação da mistura reacional contendo o catalisador, (2) remoção cuidadosa da mistura reacional com uma pipeta de Pasteur, mantendo todo o catalisador no fundo do reator, (3) adição de acetona, agitação e centrifugação, (4) remoção da acetona de lavagem com uma pipeta de Pasteur, (5) repetição desta etapa de lavagem por mais duas vezes e (6) deixar secar a acetona a temperatura ambiente. Os resultados de reuso dos catalisadores estão descritos na Tabela 4.10 e demonstram a reprodutibilidade do reuso: praticamente a conversão manteve-se constante em cada ciclo (em torno de 39 % para a amostra Me1-Y e 83 % para a amostra Me1-X). A seletividade também se manteve constante.

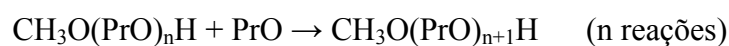
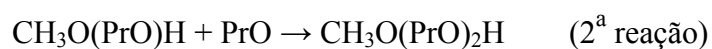
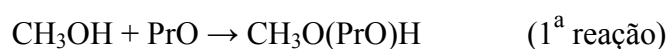
Apesar do bom desempenho dos catalisadores Me1-FAU em reações de condensação a principal restrição deles está relacionada com a baixa estabilidade térmica, que como mostrado pela termogravimetria, não ultrapassa 190 °C. Os catalisadores a base de céσιο, ao contrário, podem ser empregados em reações que exijam temperaturas maiores.

**Tabela 4.10** – Catalisadores Me1-Y e Me1-X utilizados quatro vezes na condensação de Knoevenagel (3 h, 60 °C, 5 % em massa de catalisador).

Ciclos	Me1Y (TI = 71%)		Me1X (TI = 71%)	
	Conversão de benzaldeído (%)	Seletividade (%)	Conversão de benzaldeído (%)	Seletividade (%)
1	38	99	83	96
2	40	100	83	98
3	39	100	83	99
4	36	100	85	99

#### 4.6 - Atividade catalítica: reação de adição do óxido de propileno com metanol

A metanólise do óxido de propileno (PrO) pode ser descrita conforme a seqüência de reações mostrada no Esquema 4.1. As condições reacionais desejadas são aquelas que favorecem a formação do éter metílico do mono-propileno glicol (MPGME – do inglês “*monopropylene glycol methyl ether*” ou CH<sub>3</sub>O(PrO)H), que é uma mistura dos isômeros 1-metoxi-2-propanol (1M2P) e 2-metoxi-1-propanol (2M1P). Durante a realização dos experimentos, os resultados de cromatografia mostraram que o grau de oligomerização da reação (**n**, no Esquema 4.1) esteve sempre abaixo de dois ( $n \leq 2$ ), limitado pelos poros e cavidades das zeólitas que impediram a formação de compostos mais volumosos. Algumas análises foram feitas por até 60 min (o último pico que foi detectado no cromatograma – 25 min de tempo de retenção – foi atribuído ao DPGME ou CH<sub>3</sub>O(PrO)<sub>2</sub>H) para confirmar a ausência de um maior grau de oligomerização ( $n > 2$ ). Entretanto, a soma da seletividade para todos os produtos detectados pela cromatografia não totalizou 100 % (esteve entre 70 e 95 %), sugerindo que parte dos reagentes ou produtos ficou retida no catalisador, provavelmente como oligômeros com  $n > 2$ . Reações subseqüentes com grau de oligomerização  $n > 2$  certamente iriam provocar a formação de uma mistura complexa com vários isômeros.



**Esquema 4.1** – Reações que ocorrem durante a alcoólise do óxido de propileno com metanol.

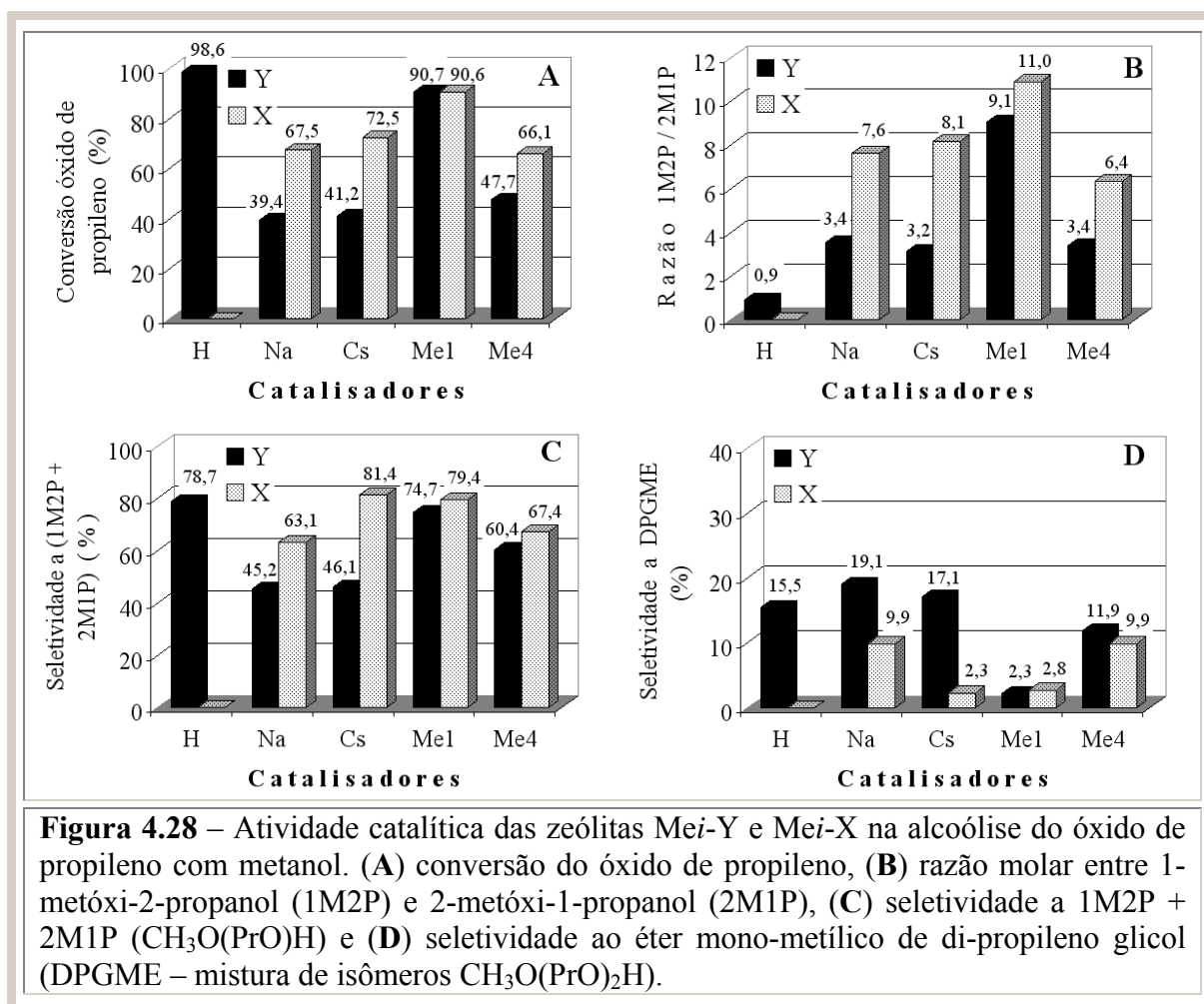
Em comparação com as reações de condensação, os catalisadores Me<sub>i</sub>-FAU tiveram um comportamento bastante similar na reação do óxido de propileno (PrO) com o metanol (Figura 4.28A). Por exemplo, os catalisadores Me<sub>1</sub>-FAU foram mais ativos que os catalisadores Cs-FAU na conversão do óxido de propileno. Sem catalisador algum, a

conversão foi de 34,7 %, que é quase perto do valor de 39,4 % obtido na presença da amostra Na-Y, mostrando que esta zeólita praticamente não tem sítios muito fortes para esta reação.

Com relação à seletividade entre os dois isômeros  $\text{CH}_3\text{O}(\text{PrO})\text{H}$  - 1M2P e 2M1P,  $n=1$  – sem a presença de catalisador, a razão molar 1M2P/2M1P foi de 1,4, *i.e.* uma quantidade quase equivalente de 1M2P e de 2M1P é formada. Mas a seletividade na formação de 1M2P e de 2M1P mostrou-se bastante dependente do catalisador (Figura 4.28B). E estes resultados podem ser interpretados com base na força relativa entre os pares conjugados ácido-base que estão presentes na zeólita: os catalisadores Mei-FAU mais ativos na conversão do óxido de propileno também são os mais seletivos ao isômero 1M2P (que é formado sobre os sítios básicos). Na presença da amostra Me1-X, o isômero 1M2P foi produzido seletivamente (Figura 4.28B, razão molar = 11,0), em decorrência da baixa acidez do cátion  $\text{Me1}^+$ , que não contribui na formação do isômero 2M1P. A amostra Na-Y apresentou uma razão 1M2P/2M1P igual a 3,4 e a amostra Na-X igual a 7,6. Apesar de ambas as amostras apresentarem apenas sódio em sua composição, a amostra Na-X foi a mais seletiva por ser a amostra com sítio básico mais forte. De forma geral, a atividade catalítica (conversão de PrO) e a seletividade ao isômero da primeira reação ( $n = 1$ ) não deve ser correlacionada somente com a basicidade do ânion oxigênio, mas a acidez do cátion também deve ser avaliada. Com a finalidade de confirmar esta tendência, uma zeólita ácida H-Y foi preparada pela decomposição térmica de uma amostra Me0-Y (contendo 74 % de troca iônica por um cátion amônio) e avaliada na alcoólise do óxido de propileno. A zeólita H-Y foi a mais ativa de todas com uma conversão de 98,6 %, entretanto a menos seletiva ao isômero 1M2P: uma razão 1M2P/2M1P de 0,9 foi observada (Figura 4.28B).

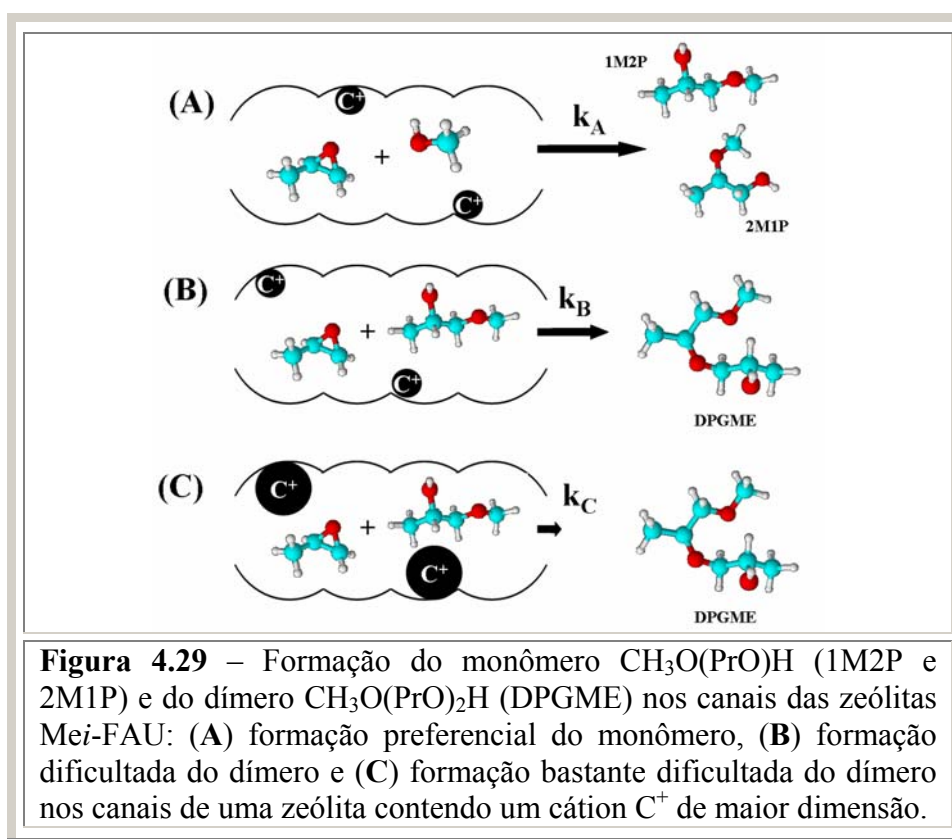
Em regra, durante a alcoólise do óxido de propileno, o éter mono-metílico de di-propileno glicol (DPGME ou  $\text{CH}_3\text{O}(\text{PrO})_2\text{H}$ ) também é formado e a sua quantidade aumenta com o avanço da reação. Entretanto, sobre as zeólitas Mei-FAU boa seletividade a

$\text{CH}_3\text{O}(\text{PrO})\text{H}$  foi obtida e a formação de produtos de maior massa molecular foi suprimida (Figuras 4.28C e D e esquema da Figura 4.29C). De fato, as medidas de volume de microporos sugerem o estreitamento dos poros/cavidades das zeólitas após a troca iônica com os cátions  $\text{Mei}^+$ , o que permite explicar a menor seletividade ao dímero  $\text{CH}_3\text{O}(\text{PrO})_2\text{H}$ . Particularmente com a zeólitas Me1-Y e Me1-X foi obtida a menor seletividade ao dímero.



O anel do óxido de propileno é aberto em função do ataque de um ânion metóxi ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ), que é formado na superfície das zeólitas. Para verificar a ocorrência ou não da lixiviação do cátion orgânico e se o ânion metóxi é formado no meio reacional como  $\text{Mei}^+\text{CH}_3\text{O}^-$ , as amostras Me1-Y e Me1-X foram tratadas em metanol a 140 °C simulando as mesmas condições na reação com o óxido de propileno. Em seguida o metanol, após este tratamento, foi analisado e não se encontrou sinais da presença de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (5 mL do metanol

utilizado foi diluído em 5 mL de água deionizada, e três gotas do indicador fenolftaleína foram adicionadas a esta solução e não se observou mudança na cor). Isto é uma prova da ausência de  $\text{Mei}^+\text{CH}_3\text{O}^-$  ou a concentração do ânion metóxi não foi alta o suficiente para causar a mudança de cor do indicador. As amostras Me1-Y e Me1-X, recuperadas após esse teste em branco, foram analisadas por termogravimetria e os resultados comparados com as amostras não utilizadas. Em ambos os casos houve a mesma perda de massa. Não ocorreu, portanto lixiviação dos cátions  $\text{Mei}^+$  e, conseqüentemente, não ocorreu reação em fase homogênea.



Foram realizados também testes a 140 °C do óxido de propileno com metanol sem catalisador e utilizando-se uma solução metanólica de KOH ( $\text{K}^+\text{CH}_3\text{O}^-$ ), 1 mmol/L. A conversão do óxido de propileno foi de 34,7 % e 49,9 %, respectivamente. Por outro lado, utilizando-se os catalisadores Me1-Y e Me1-X as conversões estiveram próximas de 90 %. Desta forma, se não há lixiviação dos cátions metilamônio e os catalisadores heterogêneos são mais ativos do que o homogêneo, a atividade catalítica empregando as zeólitas é de fato devido à fase heterogênea e os sítios ativos são os ânions oxigênio de rede.

## CAPÍTULO V

### 5 - Zeólita faujasita Me<sub>4</sub>-FAU e peneiras moleculares tal como sintetizadas

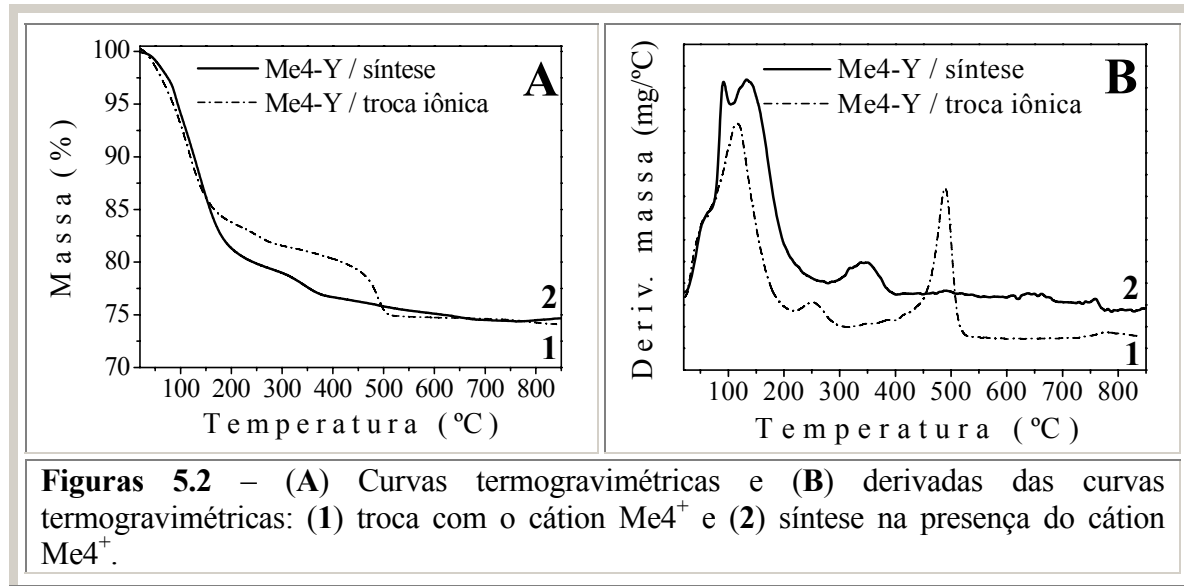
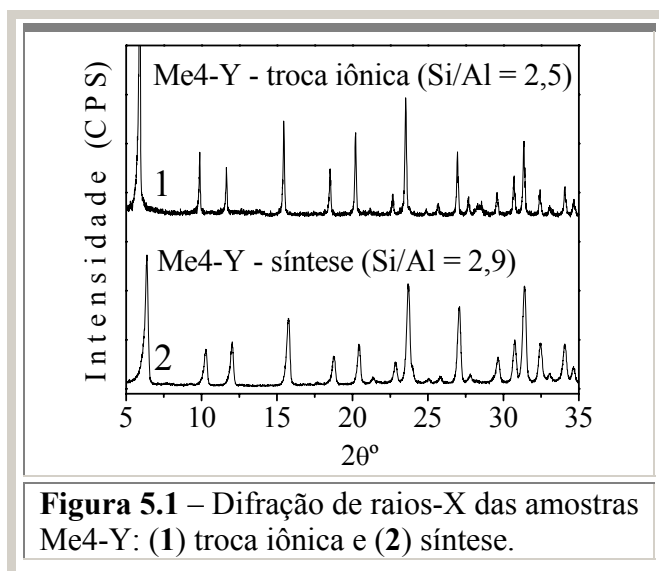
Neste capítulo são apresentados os resultados de síntese, caracterização e atividade catalítica da zeólita Me<sub>4</sub>-Y obtida por síntese. A principal vantagem seria a sua utilização sem haver a necessidade de realizar a etapa de troca iônica. As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram os resultados de caracterização para as amostras obtidas por troca iônica (amostra 1) e por síntese (amostra 2) utilizando-se as técnicas de difração de raios X, termogravimetria e ressonância magnética nuclear do núcleo de alumínio, respectivamente.

Os difratogramas confirmam a obtenção da estrutura FAU (Figura 5.1). Os termogramas mostram que as zeólitas contêm um teor aproximado dos cátions Me<sub>4</sub><sup>+</sup> (Figura 5.2), mas os perfis das derivadas das curvas termogravimétricas foram bem diferentes. A Figura 5.2B (curva 2) mostra que uma das etapas de decomposição foi eliminada. A explicação seria a posição que os cátions Me<sub>4</sub><sup>+</sup> ocupam nas cavidades dessas zeólitas, que depende do método de preparação utilizado. E, finalmente, os espectros <sup>27</sup>Al-RMN (Figura 5.3) mostram o alumínio em apenas um ambiente químico em torno de 60 ppm, que é devido ao alumínio em coordenação tetraédrica, ou seja, totalmente incorporado à rede zeolítica. Se houvesse alumínio extra rede dever-se-ia observar um outro sinal em torno de 0 ppm, característico de alumínio hexacoordenado.

As zeólitas Me<sub>4</sub>-Y obtidas por diferentes rotas apresentam praticamente as mesmas características. Entretanto, comparando-se a largura dos picos dos difratogramas, a amostra Me<sub>4</sub>-Y obtida por síntese apresentou picos de difração nitidamente mais largos, indicando que para esta amostra a zeólita deve apresentar cristais de menor dimensão. Como essas zeólitas apresentam um volume de microporos decrescente com a troca por cátions mais volumosos,



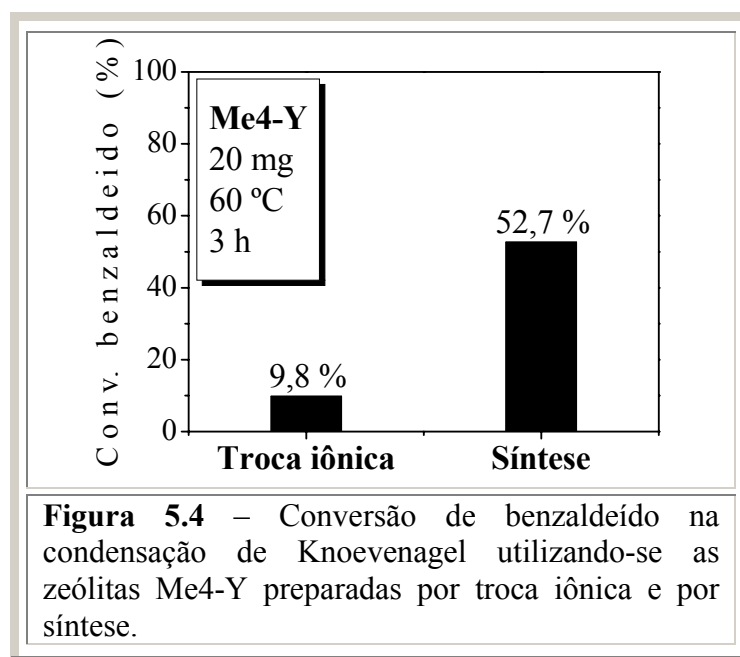
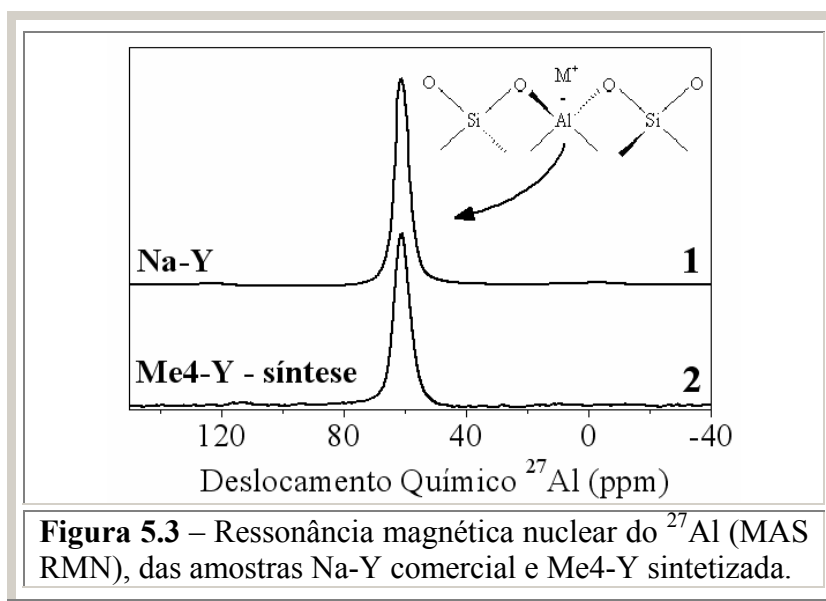
um cristal menor pode significar maior área externa e conseqüentemente maior atividade catalítica. Observando-se os difratogramas da Figura 5.1 nota-se que a amostra tal como sintetizada apresenta picos de difração mais largos, o que indica que esta amostra tem cristais menores.



A Figura 5.4 mostra os resultados na condensação de Knoevenagel empregando-se como catalisadores as zeólitas Me4-Y. O resultado é bastante curioso, pois mostra que a zeólita Me4-Y obtida por síntese apresentou uma atividade muito superior (52,7 % de conversão) do que a zeólita Me4-Y obtida por troca iônica (9,8 % de conversão). Esta diferença na atividade dos catalisadores pode ser devido a vários fatores, entre eles a

dimensão das partículas da zeólita FAU. Diminuindo-se o tamanho da partícula aumenta-se a sua área superficial e conseqüentemente a disponibilidade dos sítios para a reação.

Como a zeólita obtida por síntese apresentou o melhor resultado surgiu a seguinte questão: “*Todas as peneiras moleculares tal como sintetizadas apresentam sítios básicos?*”. Com o intuito de avaliar e entender melhor este comportamento, várias peneiras moleculares como sintetizadas foram avaliadas na condensação de Knoevenagel.



### 5.1 – Peneiras moleculares tal como sintetizadas

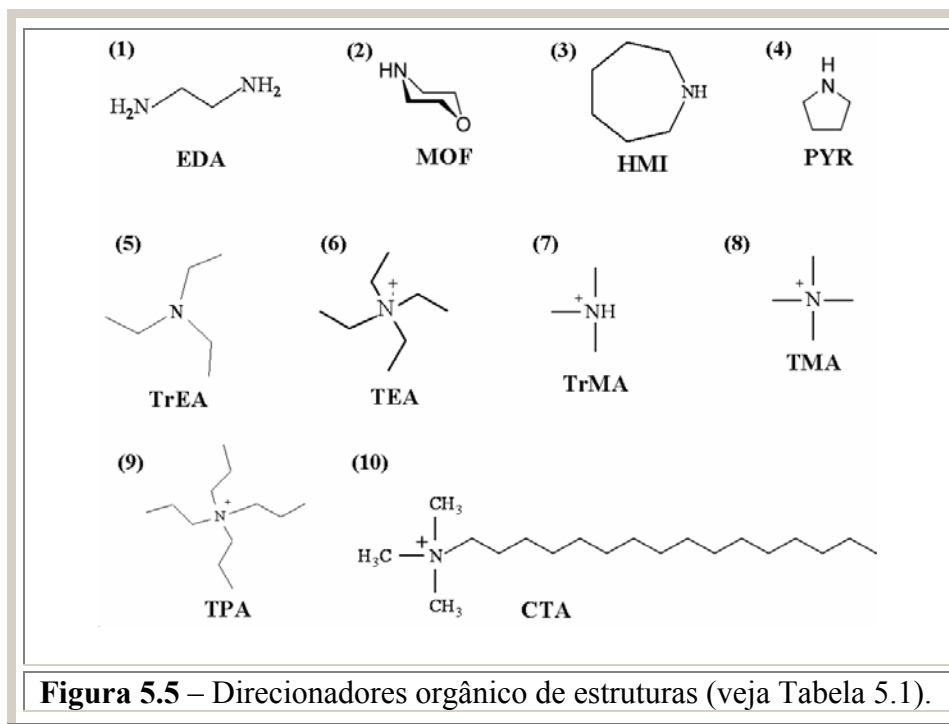
Ao todo foram avaliadas quinze peneiras moleculares tal como sintetizadas na condensação de Knoevenagel. Estas peneiras moleculares, obtidas de um trabalho anterior\*, contêm diferentes estruturas e teores de silício (razão Si/Al) e de direcionadores orgânicos de estrutura (DOE, cátions alquilamônio e aminas). A Figura 5.5 mostra dez direcionadores de estrutura empregados na síntese das quinze peneiras moleculares e a Tabela 5.1 mostra as estruturas que são geradas (indicadas com o código de três letras da **IZA** – *International Zeolite Association*). As amostras foram nomeadas de acordo com o direcionador orgânico de estrutura e os elementos presentes na estrutura da peneira molecular. Por exemplo, [TrEA]Si,Al-AFI (veja Figura 5.5 e Tabela 5.1) indica que a peneira molecular tem a estrutura AFI, contém Si e Al na estrutura e que foi obtida na presença de trietilamina TrEA.

Os difratogramas de raios-X das quinze peneiras moleculares estão mostrados na Figura 5.6. Os resultados de análise elementar e área BET, obtida por fisissorção de nitrogênio, estão apresentados na Tabela 5.2. Nesta tabela, as amostras foram ordenadas de acordo com o conteúdo decrescente de alumínio, coluna Al/(Al + T), onde T = Si e/ou P. Os difratogramas de todas as zeólitas (Figura 5.6A-C) foram cuidadosamente comparados com aqueles simulados [102] e eles confirmaram a estrutura esperada e também que todas as amostras são zeólitas com boa cristalinidade. Os materiais mesoporosos Si-MCM também apresentaram difratograma típico em baixo ângulo (Figura 5.6D). A amostra Si-MCM-41 apresentou três picos  $2\theta$  de difração correspondente aos planos (100), (110) e (200), atribuídos a um arranjo hexagonal. A amostra Si-MCM-48 apresentou oito picos  $2\theta$  de difração correspondente aos planos (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) e (431), atribuídos a um arranjo cúbico. A amostra Si-MCM-50 apresentou um pico de difração

---

\* As amostras utilizadas foram preparadas por Oliveira, A. C., conforme especificado no trabalho Oliveira A. C.; Martins, L.; Cardoso, D., *Microporous and Mesoporous Materials*, *in press*.

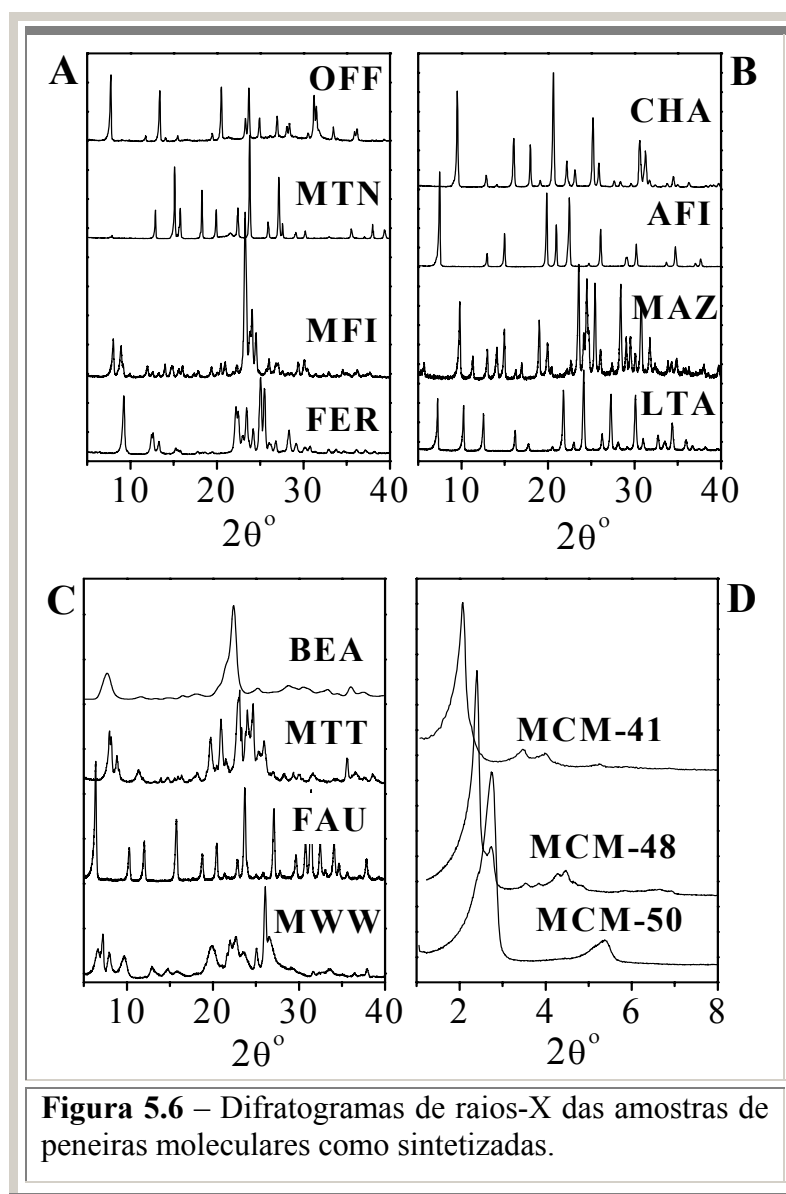
intenso correspondente ao plano (100) e um outro pico largo correspondente ao plano (200), característico deste material com arranjo lamelar.



**Tabela 5.1** - Direcionadores orgânico de estruturas (DOE), suas abreviações e as estruturas formadas. De 1 a 5: aminas e de 6 a 10: cátions alquilamônio.

N.º	DOE	Abreviações	Estrutura
1	Etilenodiamina	EDA	FER
2	Morfolina	MOF	CHA
3	Hexametilenoimina	HMI	MWW
4	Pirrolidina	PYR	MTT
5	Trietilamina	TrEA	AFI
6	Cátion tetraetilamônio	TEA <sup>+</sup>	BEA
7	Cátion trimetilamônio	TrMA <sup>+</sup>	MTN
8	Cátion tetrametilamônio	TMA <sup>+</sup>	MTN, OFF, LTA, MAZ, FAU
9	Cátion tetrapropilamônio	TPA <sup>+</sup>	MFI
10	Cátion cetiltrimetilamônio	CTA <sup>+</sup>	MCM-41, MCM-48, MCM-50

As amostras contêm entre 9 e 58 % em massa de direcionador orgânico ocluído, o que corresponde de 0,46 a 2,67 % em massa de nitrogênio. A razão mmol DOE/g, mostrada na Tabela 5.2, foi estimada com base na porcentagem mássica de nitrogênio. O teor de nitrogênio presente no sólido não teve relação com a composição da estrutura da peneira molecular. Durante a síntese das peneiras moleculares os tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$  ou  $P$ ) envolvem o direcionador de estrutura e provavelmente o seu teor final no sólido (mmol DOE/g) está relacionado com a dimensão dos poros da peneira molecular e a sua capacidade de enjaulá-los.



**Tabela 5.2.** Propriedades das diferentes peneiras moleculares.

n.º	Amostra	T/Al <sup>a</sup>	Al/(Al+T)	nitrogênio (m/m %)	mmol DOE/g <sup>b</sup>	DOE/Al	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>c</sup>
1	[TrEA]P,Al-AFI	1,2	0,45	1,08	0,85	0,11	1
2	[MOF]Si,P,Al-CHA	1,2	0,45	2,67	2,47	0,32	3
3	[TMA <sup>+</sup> ]Si,Al-LTA	1,4	0,42	0,56	0,53	0,08	12
4	[TMA <sup>+</sup> ]Si,Al-FAU	2,9	0,26	0,51	0,47	0,11	4
5	[TMA <sup>+</sup> ]Si,Al-OFF	3,4	0,23	0,48	0,41	0,11	10
6	[TMA <sup>+</sup> ]Si,Al-MAZ	3,8	0,21	1,07	0,91	0,26	20
7	[EDA]Si,Al-FER	5,2	0,16	0,46	0,21	0,08	10
8	[TEA <sup>+</sup> ]Si,Al-BEA	11,5	0,08	1,42	1,23	0,92	73
9	[HMI]Si,Al-MWW	15,6	0,06	2,40	2,28	2,27	20
10	[PYR]Si,Al-MTT	43,5	0,02	0,93	0,84	2,24	11
11	[TPA <sup>+</sup> ]Si-MFI	∞	0,00	1,16	1,07	∞	14
12	[TrMA <sup>+</sup> ,TMA <sup>+</sup> ]Si-MTN	∞	0,00	0,65	0,51	∞	2
13	[CTA <sup>+</sup> ]Si-MCM-41	∞	0,00	1,93	2,56	∞	1
14	[CTA <sup>+</sup> ]Si-MCM-48	∞	0,00	2,41	3,95	∞	3
15	[CTA <sup>+</sup> ]Si-MCM-50	∞	0,00	2,30	3,87	∞	13

**a.** Composição do sólido, calculada por análise elementar **b.** mmol de DOE (**d**irecionador **o**rgânico de **e**strutura) por grama de peneira molecular (AlO<sub>2</sub> + TO<sub>x</sub>), T = Si ou P. **c.** Amostras como sintetizadas.

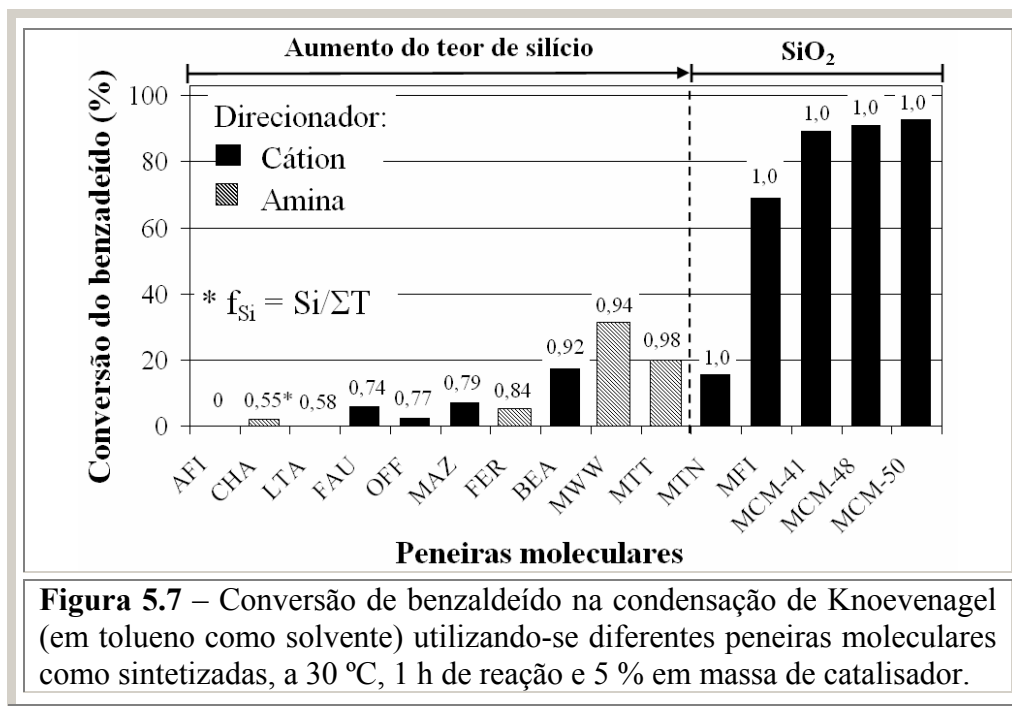
A área BET das amostras não foi maior do que  $73 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tabela 5.2). Na média a área BET apresentou um valor menor, em torno de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , como consequência do preenchimento dos poros pelos direcionadores de estrutura. Isto indica que a área BET corresponde à área externa dos aglomerados de peneiras moleculares.

A Figura 5.7 mostra a conversão do benzaldeído, na condensação de Knoevenagel, a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e 1 h de reação, utilizando-se as peneiras moleculares tal como sintetizadas. Sem o uso de catalisador não ocorreu a reação de condensação. Entretanto, empregando-se as peneiras moleculares, diferentes conversões foram obtidas (de 0 a 93 %). De acordo com a Figura 5.7, há uma relação entre o teor de silício ( $\text{Si}/(\Sigma\text{T})$ , onde  $\text{T} = \text{Al, Si and P}$ ) e a atividade catalítica. Quanto maior o teor de silício maior a atividade. As amostras silícicas foram aquelas com maior atividade. O desvio desta relação, para algumas peneiras moleculares (por exemplo, MTN e MTT), deve estar relacionado com o sistema de poros dessas zeólitas, que dificulta o acesso dos reagentes. Durante a reação de condensação foi observada somente a presença de um único produto nos cromatogramas e a seletividade calculada esteve entre 99 e 100 %, provavelmente favorecida pela baixa temperatura de reação.

Antes de serem utilizadas na reação de condensação, as peneiras moleculares foram extensivamente lavadas com água deionizada para remover qualquer resíduo de material orgânico solúvel, com o intuito de garantir que a atividade não fosse devido à presença de impurezas. Adicionalmente, os compostos orgânicos TPAOH, TEAOH, TMAOH, HMI, PYR, MOF (5 % em massa) foram avaliados como catalisadores nas mesmas condições e a conversão não foi superior a 3,1 %. Estes resultados sugerem, portanto, que a atividade descrita na Figura 5.7 provém do compósito orgânico-inorgânico e não dos direcionadores de estrutura.

Em um trabalho publicado anteriormente utilizando-se o material Si-MCM-41 como sintetizado, Kubota *et al.* [13] atribuíram esta alta atividade à presença de ânions siloxi  $\equiv\text{SiO}^-$  provenientes da interação com cátions  $\text{CTA}^+$ . O comportamento revelado pela Figura 5.7

sugere, portanto, que este ânion deve ser o principal responsável pela basicidade, pois quando a fração molar de silício é aumentada há um aumento na atividade.



Os direcionadores orgânicos de estrutura utilizados na obtenção das peneiras moleculares são não-catiônicos (aminas) ou catiônicos (Figura 5.5 e Tabela 5.1, compostos 1-5 e 6-10, respectivamente). Nas amostras sintetizadas com as amins, a basicidade poderia ser proveniente dos compostos orgânicos. Entretanto, as amins em meio aquoso podem ser protonadas formando espécies catiônicas. Neste caso, estes cátions estariam interagindo com espécies aniônicas, provavelmente  $\equiv\text{SiO}^-$ .

Koller *et al.* [103] utilizaram o cátion  $\text{TPA}^+$  como direcionador de estrutura durante a síntese de zeólitas MFI e ficou demonstrado que os grupos silóxi  $\equiv\text{SiO}^-$  estão presentes na zeólita e interagindo com os cátion  $\text{TPA}^+$ . Estes autores realizaram medidas de ressonância magnética nuclear do  $^{29}\text{Si}$  (RMN com e sem polarização cruzada  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ ) e os experimentos mostraram a existência de ligações de ponte de hidrogênio do tipo  $\text{SiO}^- \cdots \text{HOSi}$  em interação com os cátions  $\text{TPA}^+$ , direcionadores de estrutura [103]. Uma dúvida fundamental era se os cátions que compensam a carga negativa dos grupos  $\equiv\text{SiO}^-$  poderiam ser os cátions  $\text{Na}^+$ , também empregados



na síntese, ao invés dos cátions  $\text{TPA}^+$ . Entretanto, os experimentos de RMN mostraram o mesmo resultado quando se sintetizou a estrutura MFI contendo apenas silício\* e o cátion  $\text{TPA}^+$ , ou seja, sem a presença do cátion  $\text{Na}^+$ . A Figura 5.8 ilustra o papel do cátion direcionador  $\text{TPA}^+$ , que interage com os ânions  $\equiv\text{SiO}^-$  em solução e em seguida em um mecanismo cooperativo ocorre a nucleação dos aglomerado  $\text{SiO}^- \cdots \text{TPA}^+$ . De fato é conhecido na química de zeólitas que a interação de Van der Waals entre as espécies orgânicas - inorgânicas desempenha um papel fundamental na estabilização dos núcleos, levando à cristalização das zeólitas [104]. Este mecanismo é conhecido como “mão-na-luva” (*hand-in-the-glove*). A Figura 5.8 mostra também que não é somente o  $\equiv\text{SiO}^-$  terminal que interage com o  $\text{TPA}^+$ .

Durante o processo de nucleação as espécies orgânicas organizam os tetraedros  $\text{TO}_4^-$  (T pode ser Si ou Al) em uma geometria particular fornecendo os núcleos necessários para a formação de uma estrutura zeolítica única [105]. Estes relatos fornecem uma forte indicação de que os direcionadores orgânicos interagem com as espécies silícicas aniônicas [106]. Se durante a síntese da zeólita com estrutura MFI forem utilizadas quantidades apreciáveis de alumínio, então os cátions  $\text{TPA}^+$  podem interagir com o alumínio de rede, carregado negativamente. Entretanto, ainda assim existirão cátions  $\text{TPA}^+$  interagindo com os ânions de silício, pois geralmente a quantidade de direcionador utilizada na síntese é superior à quantidade de alumínio.

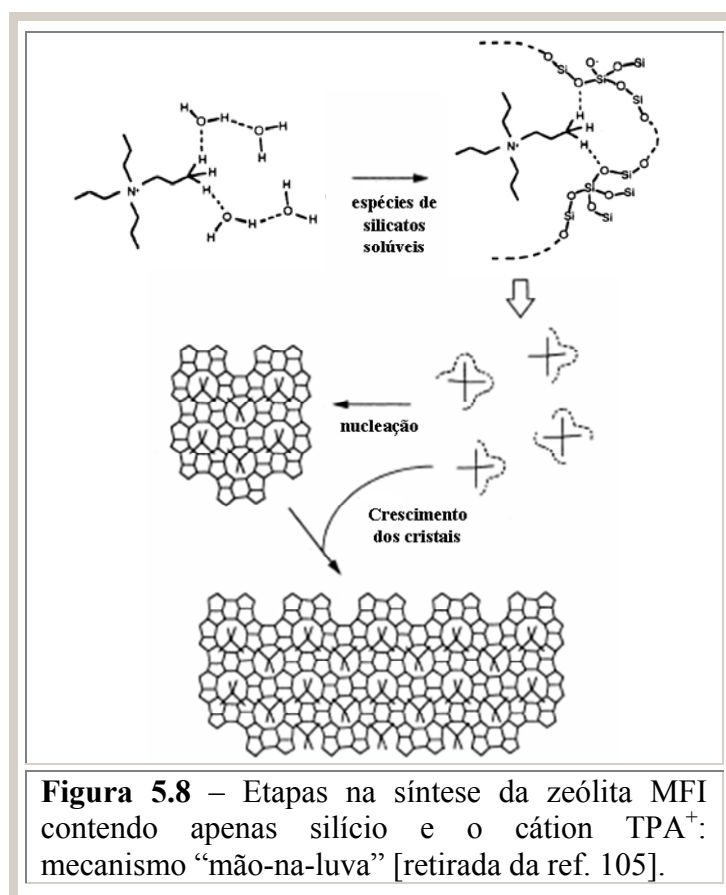
A interação entre espécies orgânica-inorgânica é importante na estabilização inicial da fase zeolítica e ainda fundamental na nucleação e cristalização de zeólitas. Esta é a comprovação de que as espécies orgânicas interagem com as espécies inorgânicas.

Com relação à razão molar Si/Al, Koller *et al.* [103] também estudaram zeólitas MFI com diferentes teores de silício e verificaram que aumentando o teor deste elemento a

---

\* A zeólita com estrutura MFI e contendo apenas silício é denominada “silicalita-1”. A zeólita com estrutura MFI e contendo silício e alumínio em sua composição é denominada “ZSM-5”.

quantidade do ânion  $\equiv\text{SiO}^-$  também é aumentada. De forma similar, como já foi visto, a conversão na condensação de Knoevenagel também aumenta com o aumento no teor de silício. Quando as amostras foram calcinadas e depois utilizadas na reação de condensação a conversão não foi maior do que 2 %, pois ao invés do ânion  $\equiv\text{SiO}^-$  em interação com os cátions orgânicos foi formado o silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ) que não apresenta caráter básico. Todos estes resultados sugerem, portanto, o motivo da maior atividade da zeólita FAU obtida por síntese: a existência do ânion  $\equiv\text{SiO}^-$  de maior basicidade que o ânion aluminato, presente na zeólita FAU obtida por troca iônica. As espécies  $\equiv\text{SiO}^- \text{TPA}^+$  existem somente em amostras tal como sintetizadas, e não poderiam ser formadas por troca iônica, pois a ligação  $\equiv\text{SiOH}$  é bastante estável.

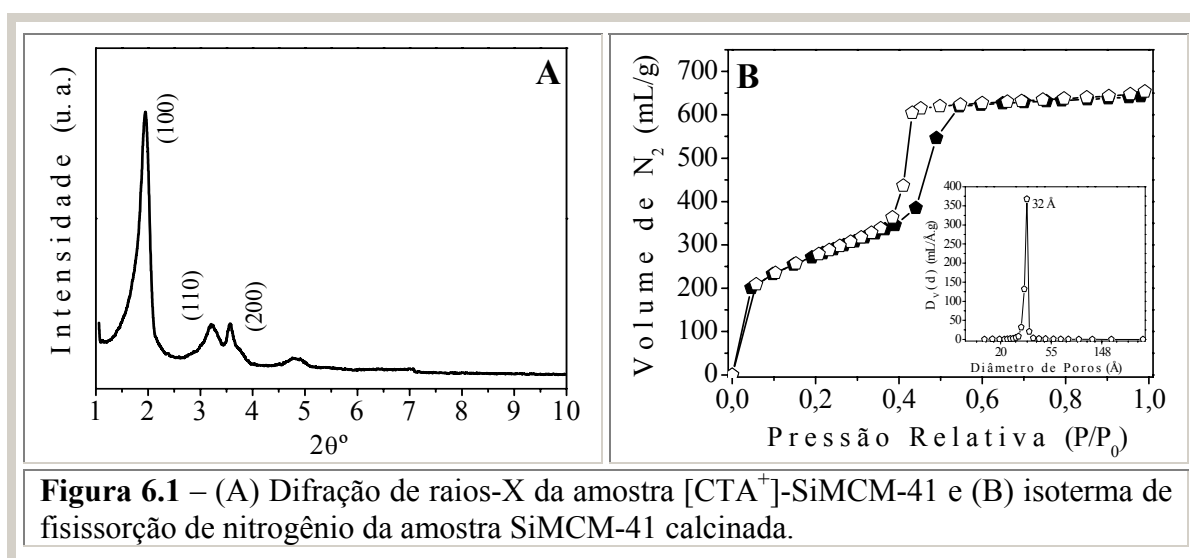


De todos os catalisadores apresentados na Figura 5.7, as peneiras moleculares SiMCM parecem ser as mais promissoras. Particularmente, o material SiMCM-41 é explorado no capítulo seguinte, pois dentre todos os materiais da família SiMCM, este é o mais estudado.

## CAPÍTULO VI

6 – Peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41

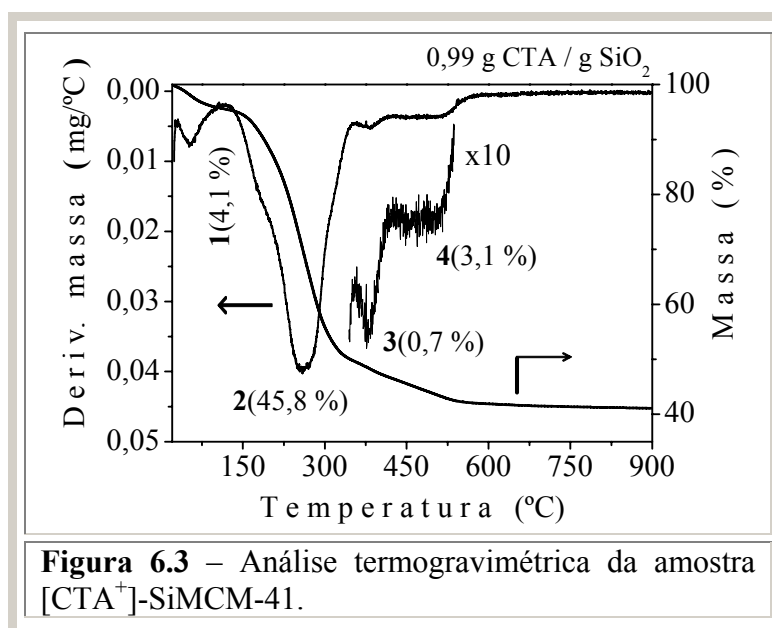
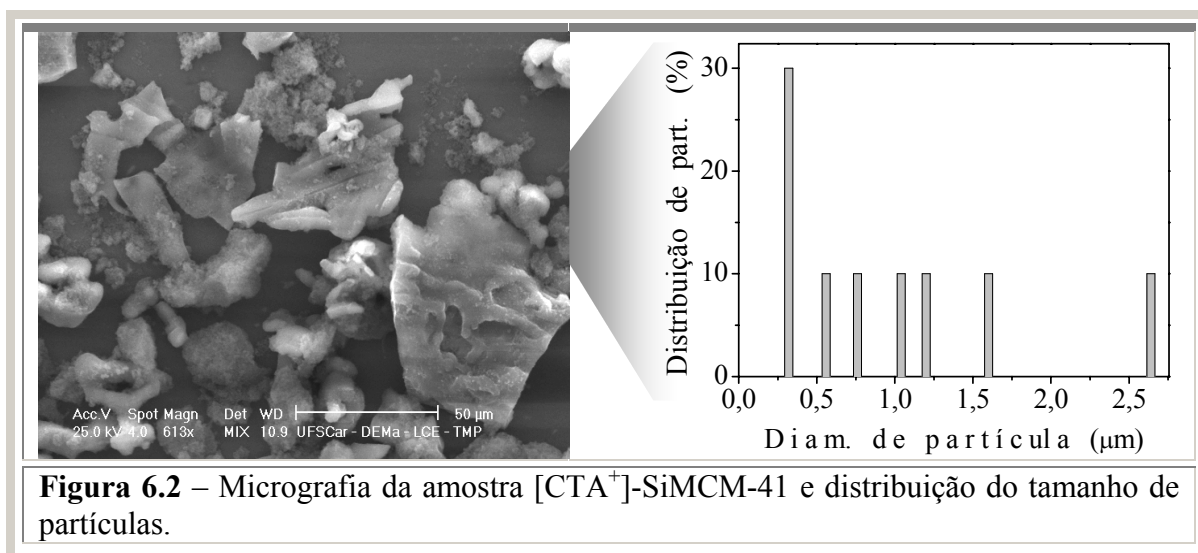
A amostra de [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 (sintetizada pelo método A) apresentou o difratograma típico dessa estrutura (Figura 6.1A) e uma área específica de 1,0 m<sup>2</sup>/g. Já a amostra calcinada SiMCM-41 apresentou uma área específica de 990 m<sup>2</sup>/g (Figura 6.1B). A análise elementar de C, H e N da amostra SiMCM-41 não calcinada (%N 2,21; %C 37,1; %H 7,7) apresentou uma razão C/N  $\cong$  19, ou seja, muito próxima daquela encontrada na composição química do cátion CTA<sup>+</sup> (19 C, 1 N), indicando que o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) usado na síntese não faz parte da fase sólida. Portanto, o material [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 é composto somente pelo cátion CTA<sup>+</sup> e pela sílica mesoporosa. A micrografia desta amostra está apresentada na Figura 6.2 e indica que ela é composta de agregados que variam de 0,25 a 3  $\mu$ m.



**Figura 6.1** – (A) Difração de raios-X da amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 e (B) isoterma de fisissorção de nitrogênio da amostra SiMCM-41 calcinada.

A Figura 6.3 mostra a curva de termogravimetria para a amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41. Na perda de massa quatro picos podem ser identificados [107]. O primeiro pico está relacionado com a perda de massa de água adsorvida, correspondendo a 4,1 % da perda de

massa total. O segundo pico, em torno de 260 °C está relacionado à decomposição do cátion  $\text{CTA}^+$  (45,8 %). O terceiro pico em 350 °C está relacionado à combustão das espécies de carbono remanescentes. O quarto pico, que está compreendido entre 450 e 550 °C está associado à desidroxilação que ocorre a partir de grupos silanol vizinhos ( $\text{SiOH}$ ) [107].



### 6.1 – Constatação da presença do ânion $\equiv\text{SiO}^-$ por espectroscopia de RMN e de XPS

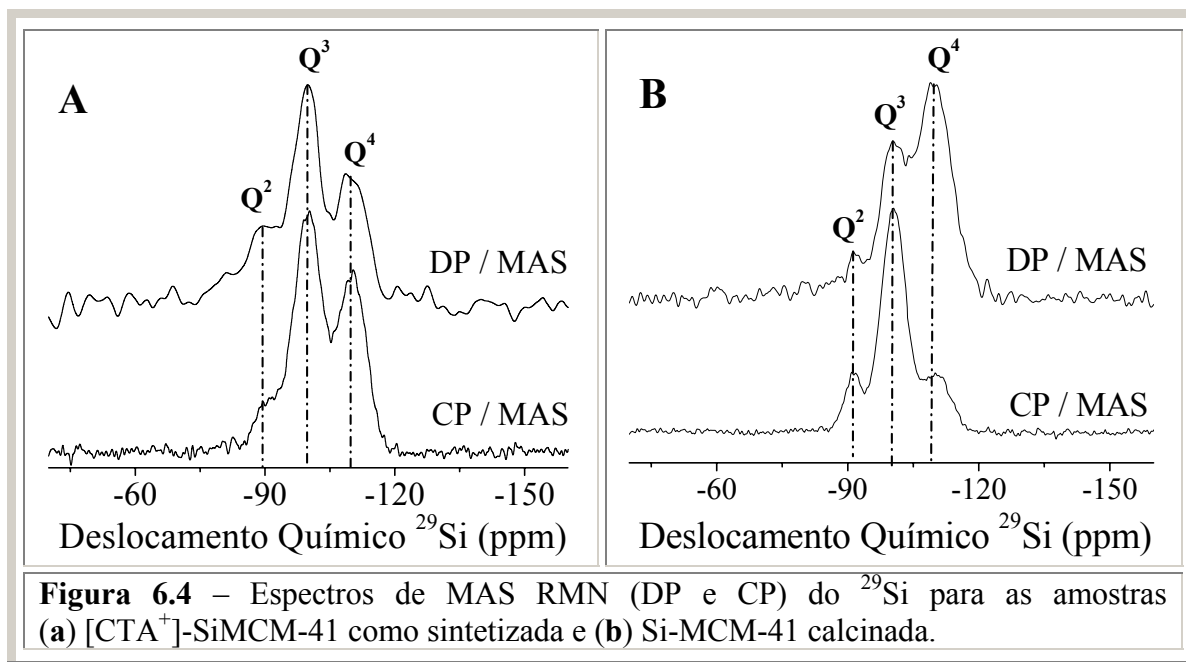
A técnica de ressonância magnética nuclear do  $^{29}\text{Si}$  ( $^{29}\text{Si}$  RMN) empregando a rotação em torno do ângulo mágico (MAS – *Magic-angle spinning*) com polarização cruzada ou desacoplado (CP ou DP, *cross polarization* ou *decoupled*) é uma forma muito versátil e

confiável na caracterização dos aluminosilicatos [107,108]. Particularmente, a polarização cruzada (CP) é interessante, pois ela permite distinguir entre os núcleos de  $^{29}\text{Si}$  próximos ou ligados a átomos de hidrogênio [107]. Através da espectroscopia de  $^{29}\text{Si}$  RMN, a fração de átomos de Si ligados a  $n$  espécies  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ , identificado como espécies  $Q^n$  ( $0 \leq n \leq 4$ ), assim como ligados a grupos SiOH, sítios  $Q^3$  e  $Q^2$ , podem ser discriminados sensivelmente [108-112].

A Figura 6.4 mostra os espectros de  $^{29}\text{Si}$  DP/MAS RMN das amostras de SiMCM-41 sintetizada e calcinada. Para as duas amostras três picos são observados em -91, -100 e -109 ppm. De acordo com Sindorf e Maciel [112], o pico de baixa intensidade em -91 ppm na amostra calcinada corresponde a átomos de silício ligados a outros dois grupos de silício  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  ( $Q^2$ ) ou a dois grupos silanol (SiOH). Similarmente, o pico de ressonância em -100 ppm é atribuído a átomos de silício ligados a três grupos de silício  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  ( $Q^3$ ) e a um grupo silanol. Finalmente, o pico de ressonância em -109 ppm está relacionado com átomos de silício ligados a grupos de silício  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  ( $Q^4$ ).

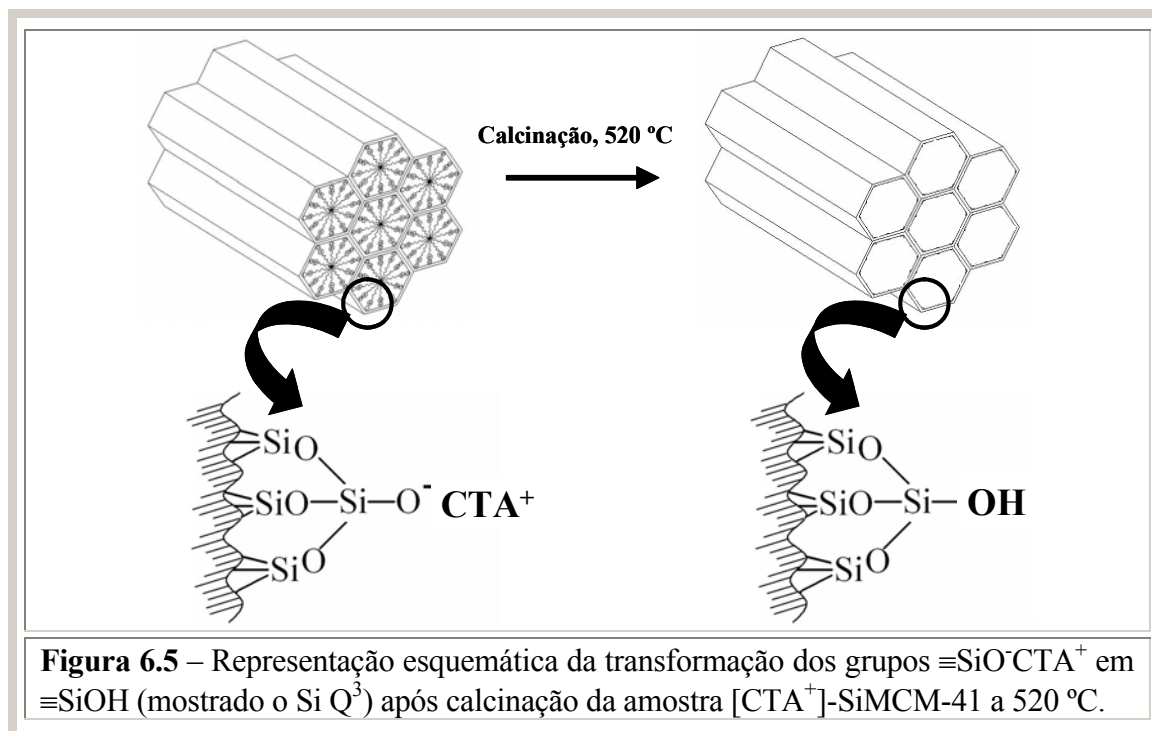
Para a amostra não-calcinada,  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  (Figura 6.4A), praticamente nenhuma diferença entre os espectros DP/ e CP/MAS RMN foi observada, assim como na razão  $Q^3/(Q^2 + Q^4)$  (1,0 e 1,1, na Tabela 6.1). Esta razão foi escolhida porque o sinal de  $Q^3$  foi o que apresentou maior mudança nestes espectros. Esse resultado é uma forte indicação de que os grupos silóxi,  $\equiv\text{SiO}^-\text{M}^+$ , não estão ligados a átomos de hidrogênio, mas eles estão presentes como pares iônicos  $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$  (Figura 6.5), gerando os sítios básicos  $\equiv\text{SiO}^-$ . Devido à longa distância entre os átomos de  $^{29}\text{Si}$  na matriz de sílica e os núcleos de  $^1\text{H}$ , pertencentes ao cátion  $\text{CTA}^+$ , e desde que os núcleos  $^1\text{H}$  no cátion  $\text{CTA}^+$  são bastante móveis (observado no espectro de  $^1\text{H}$  – não apresentado), a transferência do sinal de CP entre esses núcleos não é efetiva. Isto faz com que o par iônico  $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$  no sinal de  $Q^3$ , nos espectros de DP e CP, tenha baixa contribuição [112]. Por outro lado, há uma diferença muito grande nos espectros de DP e CP da amostra calcinada, particularmente para as espécies  $Q^3$  (veja a

Figura 6.4B) e na razão  $Q^3/(Q^2 + Q^4)$  (1,9 e 0,6, na Tabela 6.1). Uma vez que, para o grupo silanol há uma transferência efetiva entre os núcleos  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ , a maior intensidade do pico a -100 ppm no espectro CP/MAS em comparação com o espectro DP/MAS indica a presença de uma alta concentração de grupos silanol na amostra calcinada (Figura 6.5), o que não é observado na amostra não-calcinada.

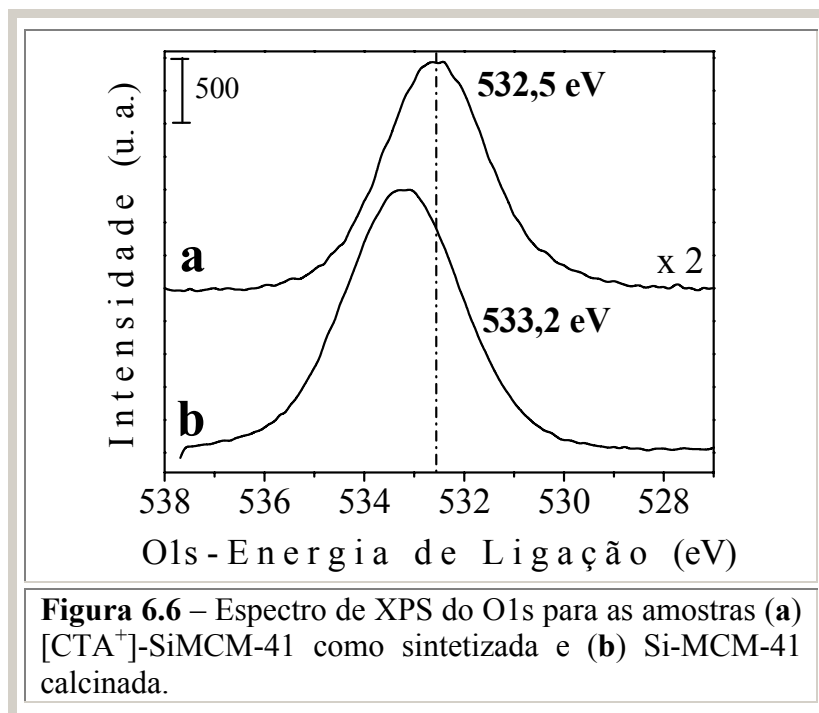


**Tabela 6.1** – Áreas relativas (%) nos espectros de MAS RMN do  $^{29}\text{Si}$  (DP e CP) das amostras de SiMCM-41 como sintetizada e calcinada.

Amostra	Sinal	%Q <sup>2</sup>	%Q <sup>3</sup>	%Q <sup>4</sup>	Q <sup>4</sup> /(Q <sup>3</sup> +Q <sup>2</sup> )	Q <sup>3</sup> /(Q <sup>2</sup> +Q <sup>4</sup> )
[CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41	CP	11,6	50,4	38,0	0,63	1,0
	DP	17,7	51,9	30,4	0,43	1,1
SiMCM-41 calcinada	CP	18,0	65,5	16,5	0,20	1,9
	DP	15,7	36,3	48,0	0,91	0,6



Adicionalmente, é bastante conhecido na literatura que XPS do átomo de oxigênio é uma forma de medir-se a basicidade em zeólitas e em aluminosilicatos [96] e que, pequenas variações na energia de ligação do oxigênio implica em uma significativa diferença na basicidade do oxigênio estrutural [94,95]. Os espectros de XPS O1s das amostras não-calcinada e calcinada, mostrados na Figura 6.6 **a** e **b**, respectivamente, indicam que a energia de ligação do O1s é menor na presença do cátion volumoso  $\text{CTA}^+$  (532,5 eV), o que significa que a basicidade do átomo de oxigênio, pertencente à superfície da sílica  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$ , é maior. Similarmente, Li *et al.* [113] estudaram a influência do conteúdo de bário em amostras de MCM-41 e descobriram que a energia de ligação do O1s diminui com o aumento do conteúdo de bário, o que significa que a basicidade do oxigênio, pertencente à superfície da sílica, aumentou na presença de maiores quantidades de bário. Conseqüentemente, como o  $\text{CTA}^+$  também é um cátion volumoso, a sua interação com os sítios  $\equiv\text{SiO}^-$  é fraca, deslocando o equilíbrio químico  $\equiv\text{SiO}^- \text{CTA}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiO}^- + \text{CTA}^+$  para a direita e deixando os sítios  $\equiv\text{SiO}^-$  livres para a catálise.



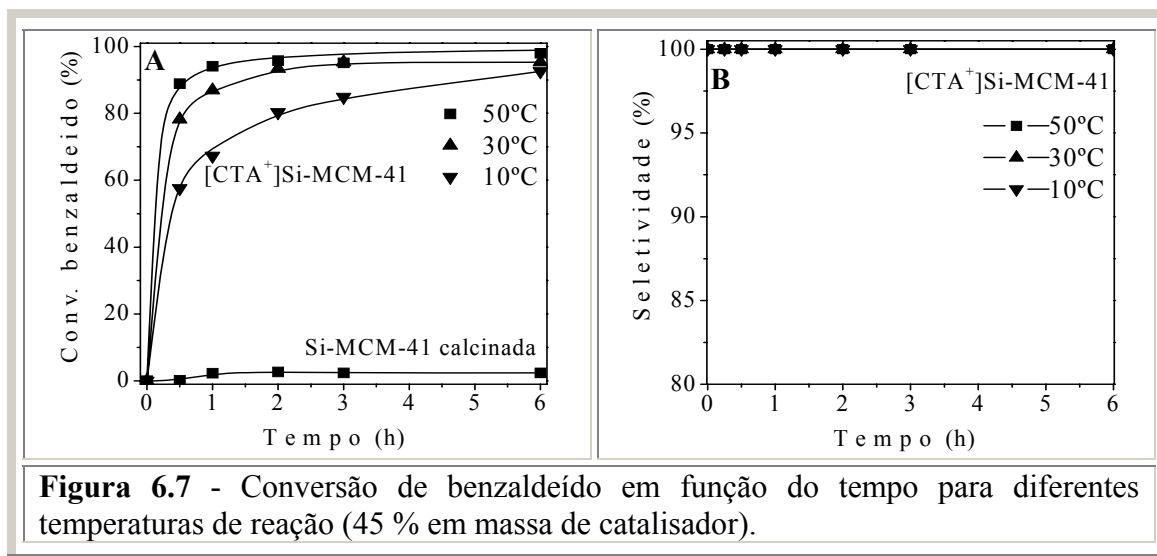
No espectro de XPS do O1s (Figura 6.6a) nenhum sinal referente ao oxigênio pertencente a outro ambiente químico, com exceção da sílica, foi detectado. Isto confirma, assim como observado pela análise elementar de C, H e N, que a presença dos pares iônicos básicos CTA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> ou TMA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> no catalisador é improvável.

Medidas de RMN de <sup>29</sup>Si no estado sólido, realizadas por Kubota *et al.* [13] na amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 recém sintetizada, mostraram dois picos, Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup>, sendo mais de 50 % de Q<sup>3</sup>, atribuído a presença de grupos Si(3-OSi, 1-O<sup>-</sup>). Portanto, estes autores sugerem que os sítios ≡SiO<sup>-</sup> sejam os responsáveis pela alta atividade deste catalisador. Esta proposta também foi feita por Brunel *et al.* [114], que empregando XPS, sugeriu a existência do par iônico SiO<sup>-</sup>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>R em amostra de MCM-41 ancorada com compostos contendo grupo amina. Nos dois trabalhos, os autores sugerem a existência de grupos ≡SiO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>, onde M<sup>+</sup> (ao invés de H<sup>+</sup>) é o cátion CTA<sup>+</sup> ou um outro cátion orgânico.



## 6.2 - Avaliação da atividade catalítica

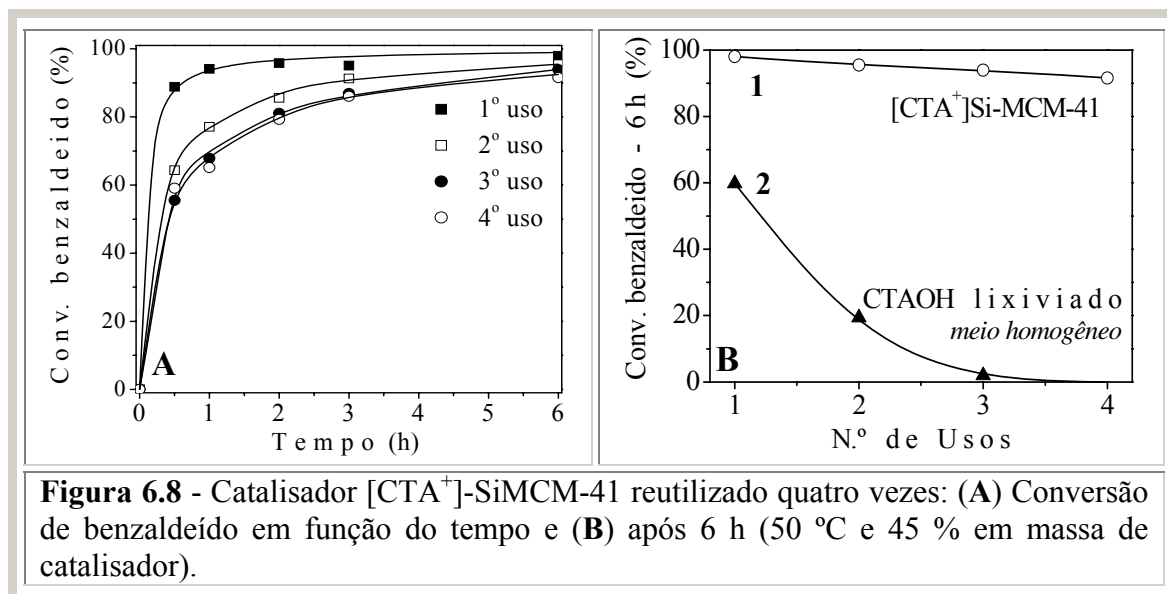
Os resultados da condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila em tolueno estão mostrados na Figura 6.7. O catalisador  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  apresentou alta atividade, mesmo em temperaturas bastante abaixo daquelas relacionadas por outros autores [16].



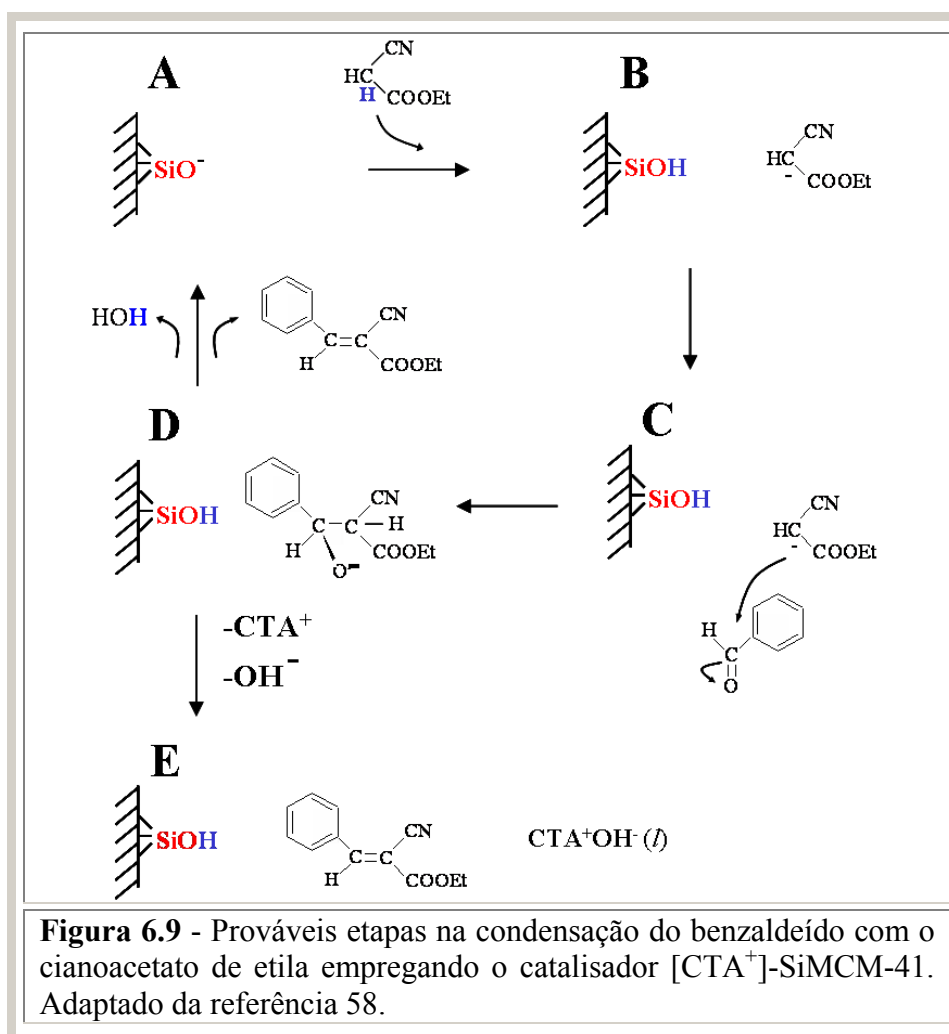
**Figura 6.7** - Conversão de benzaldeído em função do tempo para diferentes temperaturas de reação (45 % em massa de catalisador).

O alto consumo de reagentes sugere a presença de sítios básicos fortes no catalisador  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$ . Quando a SiMCM-41 calcinada foi adicionada ao meio reacional (na temperatura de 50 °C), foi observada uma conversão muito baixa (~ 2 %).

A Figura 6.8A mostra a conversão do benzaldeído em função do tempo para o catalisador  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  reutilizado em até quatro ciclos sucessivos. A cada nova utilização a sua atividade diminui, devido, provavelmente, à lixiviação de parte do  $\text{CTA}^+$  para o meio reacional (Etapa E na Figura 6.9). Este resultado será discutido melhor mais adiante.



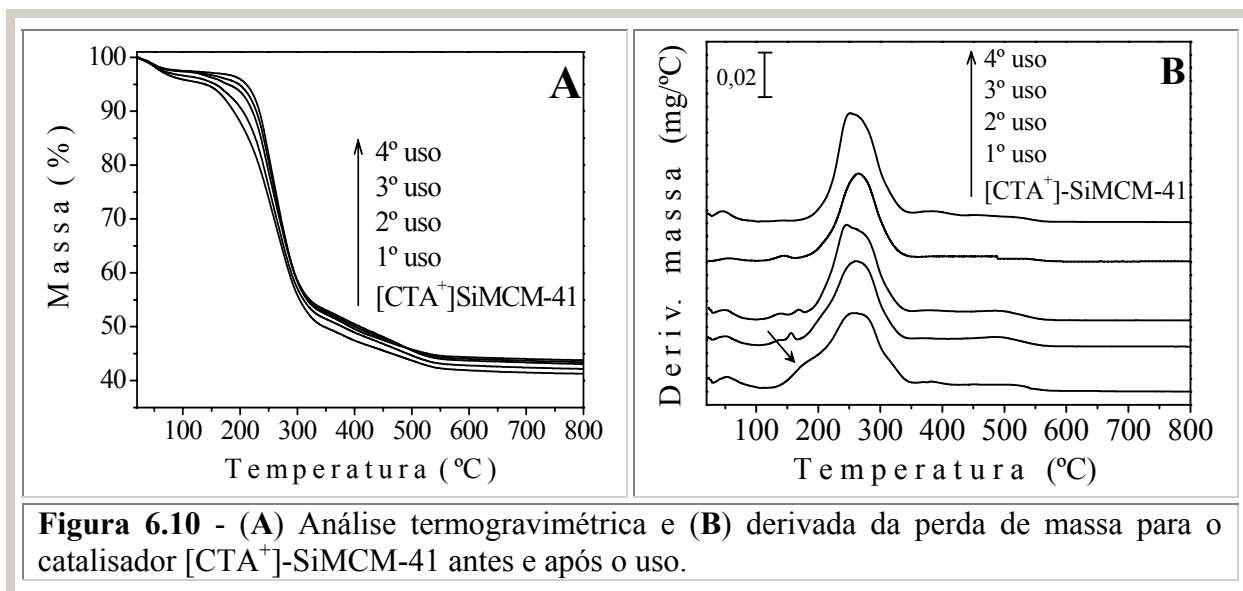
**Figura 6.8** - Catalisador [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 reutilizado quatro vezes: (A) Conversão de benzaldeído em função do tempo e (B) após 6 h (50 °C e 45 % em massa de catalisador).



**Figura 6.9** - Prováveis etapas na condensação do benzaldeído com o cianoacetato de etila empregando o catalisador [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41. Adaptado da referência 58.

Os resultados de análise termogravimétrica, apresentados na Figura 6.10A e na Tabela 6.2, mostram que a lixiviação do CTA<sup>+</sup> para o meio reacional, no primeiro uso do

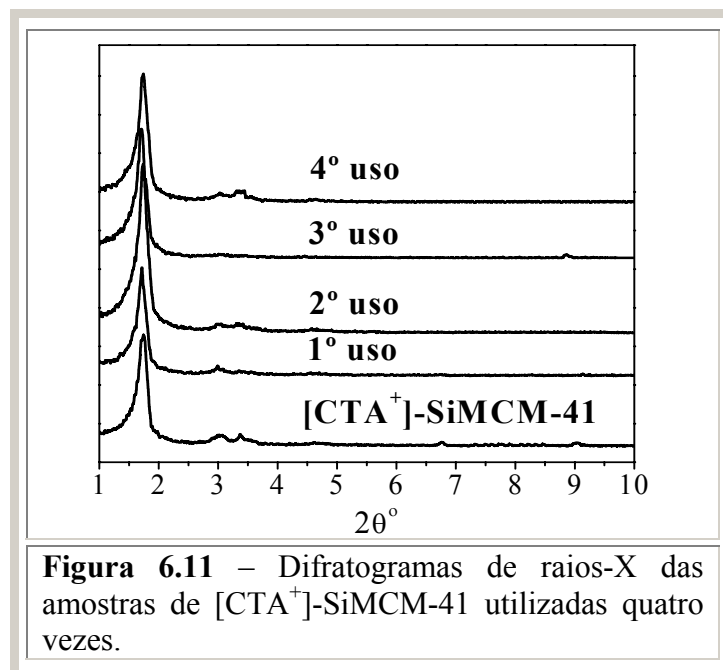
catalisador, é de somente *ca.* 0,3 % m/m. A curva de derivada da perda de massa para a amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 (Figura 6.10B) apresenta um sinal em torno de 160 °C (indicado por uma seta). Este sinal é atribuído à decomposição do CTA<sup>+</sup> presente na boca dos poros [13]. Para as amostras utilizadas a partir do terceiro teste catalítico não se observou a presença deste sinal, confirmando que a lixiviação parcial do CTA<sup>+</sup> da boca dos poros para o meio reacional tende a diminuir com o uso do catalisador. Esses cátions devem ser os mais fracamente ligados às micelas e, a sua lixiviação, portanto, seria a responsável pela queda na atividade do catalisador, mostrada na Figura 6.8B, curva (1). A Figura 6.11 mostra que o uso consecutivo do catalisador [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 não causa perda de organização da estrutura mesoporosa.



**Tabela 6.2** - Perda de massa observada na análise termogravimétrica.

Amostra	Perda de Massa (%) <sup>a</sup>
[CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41	54,2
1º uso	53,9
2º uso	53,6
3º uso	53,5
4º uso	53,5

a. na faixa de temperatura de 120 a 800 °C.

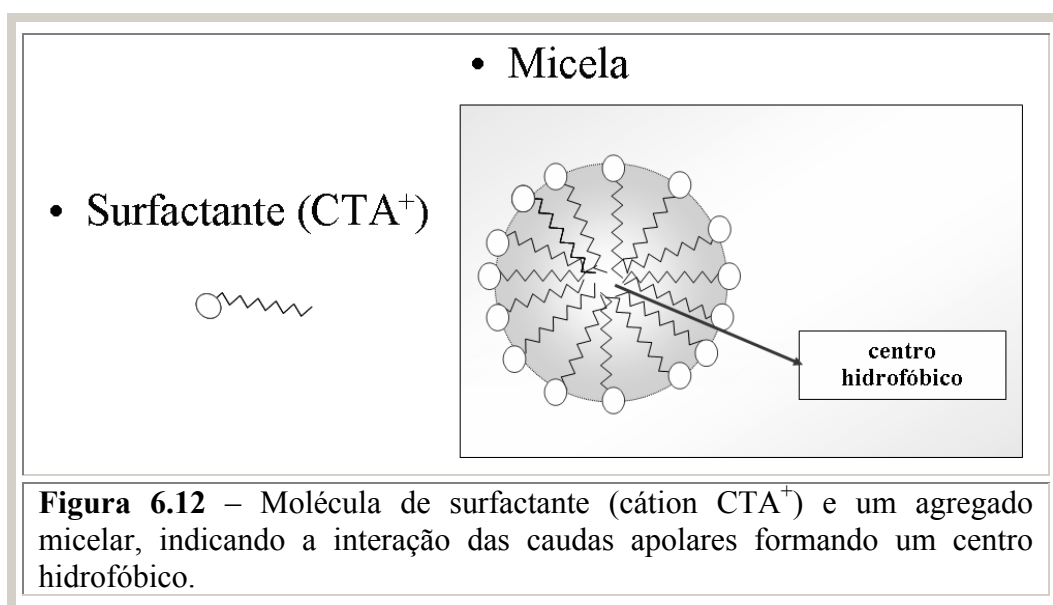


**Figura 6.11** – Difratoogramas de raios-X das amostras de [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 utilizadas quatro vezes.

Com o intuito de verificar se a reação de Knoevenagel ocorria também em fase homogênea, a fase líquida resultante do teste catalítico foi isolada do catalisador e novos reagentes foram adicionados ao filtrado. A nova mistura foi submetida às mesmas condições do que quando na presença do catalisador sólido. Os resultados estão apresentados na curva (2) da Figura 6.8B e mostram que, apesar da baixa quantidade de CTA<sup>+</sup> que é lixiviada, utilizando o filtrado do catalisador da primeira reação, uma atividade catalítica significativa ( $\approx 60\%$ ), no entanto menor que a curva (1), é observada. Quando o filtrado da segunda reação é empregado, uma atividade bastante menor é observada ( $\approx 20\%$ ), confirmando então que uma quantidade menor ainda de CTA<sup>+</sup> é lixiviada para o meio reacional. Finalmente, o terceiro filtrado praticamente não apresenta atividade. Estes resultados diferem um pouco daqueles de Kubota *et al.* [13], que não verificaram atividade na fase homogênea, porque eles lavaram exaustivamente o catalisador com água quente antes de usá-lo.

Curiosamente, apesar do fato de que no terceiro uso do catalisador, nenhuma atividade foi encontrada na fase homogênea, a atividade do sólido permanece praticamente a mesma (Figura 6.8B, curvas (2) e (1), respectivamente). Isto sugere que, após o terceiro uso do

catalisador, não ocorre mais lixiviação do  $\text{CTA}^+$ . A explicação para esta estabilização pode ser obtida levando em conta a hipótese de Kubota *et al.* [13], de que a perda dos sítios catalíticos ocorre principalmente na boca dos poros. Os cátions  $\text{CTA}^+$ , no interior dos poros, não são facilmente lixiviados porque eles são mais estáveis, como consequência da maior interação das caudas apolares (Figura 6.12), como estabelecido por Li *et al.* [115] e Pool e Bolhuis [116].

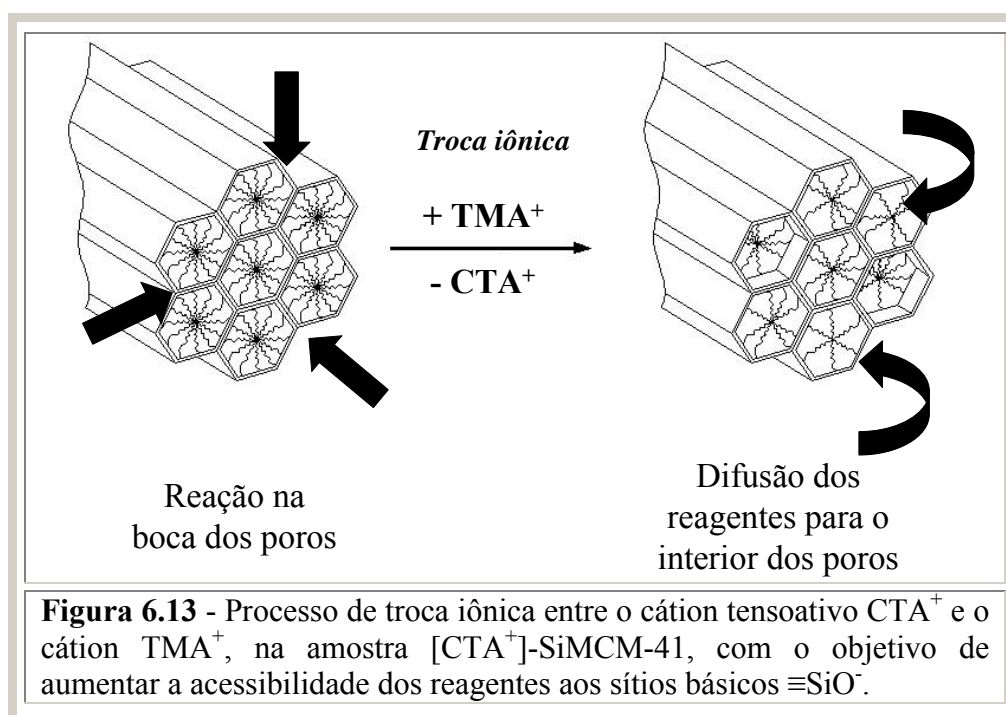


O comportamento do catalisador na fase heterogênea assim como na homogênea (Figura 6.8B) pode então ser explicado pelo esquema apresentado na Figura 6.9. As etapas de A a C são similares àquelas propostas por Corma *et al.* [58], para a condensação de Knoevenagel empregando zeólitas. Dependendo da estabilidade do cátion  $\text{CTA}^+$  nas micelas, o íon hidróxido eliminado do alcóxido (Etapa D) pode reagir de duas formas distintas: formando água e regenerando o sítio siloxi (Etapa A), ou formando  $\text{CTAOH}$  na fase líquida. Este hidróxido é o responsável pela atividade observada na fase homogênea.

### 6.3 – Troca de parte dos cátions $\text{CTA}^+$ da peneira molecular $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41

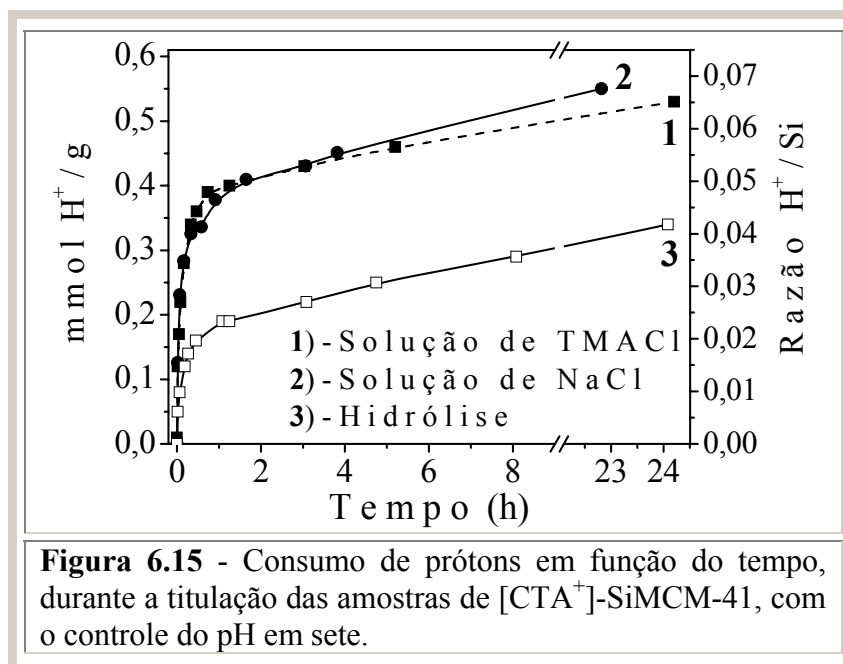
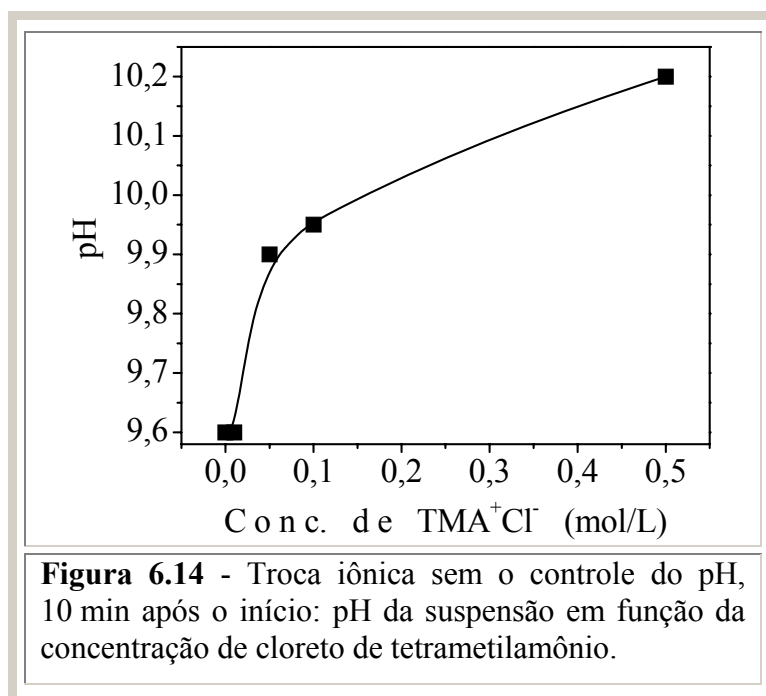
Apesar dos poros da peneira  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 estarem totalmente preenchidos com o agente tensoativo, Kubota *et al.* [13] mostraram que sua atividade frente à condensação de

Knoevenagel é extremamente alta, mesmo em condições amenas. Com o objetivo de aumentar ainda mais a atividade destes materiais, pelo aumento do contato dos reagentes com os sítios ativos (maior área específica, veja Figura 6.13), o catalisador  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 foi submetido a um procedimento de troca iônica com um cátion orgânico de menor volume que o  $\text{CTA}^+$ , ou seja, o tetrametilamônio ( $\text{TMA}^+$ ). A remoção do surfactante ocluído nos poros da SiMCM-41, por troca iônica, já foi realizada por Hitz e Prins, através da extração com solução de ácido clorídrico em etanol [117].

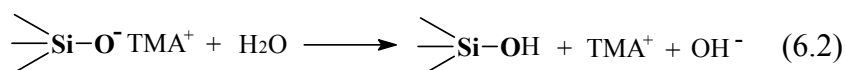
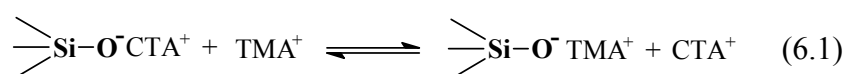


Durante troca iônica do material  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 com solução aquosa de TMACl, observou-se um aumento inesperado do pH. Ensaio com diferentes concentrações de TMACl mostraram uma relação entre a concentração do cátion TMA e o pH da suspensão, medida após dez minutos de ter realizado a mistura (Figura 6.14), ou seja, para uma maior concentração de  $\text{TMA}^+$  maior é a concentração de  $\text{OH}^-$ . De forma a entender e quantificar melhor este comportamento, realizou-se experiências em uma solução de TMACl, mantendo o pH em sete ao longo da troca iônica, através da adição de HCl diluído à suspensão. A troca é bastante rápida: no mesmo instante em que 1,5 g da amostra é adicionada a 200 mL de solução

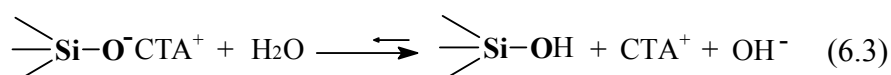
0,5 mol/L de TMACl, o pH sobe para valores próximos de dez, havendo a necessidade de adição freqüente de HCl para manter o pH em sete. A curva (1) da Figura 6.15 mostra como variou o consumo de  $H^+$ /g de  $[CTA^+]$ -SiMCM-41 em função do tempo, na presença do cátion  $TMA^+$ , onde pode-se observar o rápido consumo de  $H^+$ .



Uma vez que a amostra foi lavada mais de dez vezes com água deionizada e a análise química do material mesoporoso indicou que este não contém TMAOH residual, o resultado da curva (1) da Figura 6.15 sugere que grupos silóxi superficiais ( $\equiv\text{SiO}^-$ ), de alta basicidade, sejam os responsáveis pelo o aumento do pH, como consequência do consumo de prótons. Neste processo (Equações 6.1 e 6.2) há a formação de silanóis ( $\equiv\text{SiOH}$ ), fracamente ácidos, e o desimpedimento parcial dos canais pela remoção do  $\text{CTA}^+$ .



A presença de uma quantidade apreciável do cátion  $\text{TMA}^+$ , de dimensão bem menor, no meio aquoso, força a saída do cátion  $\text{CTA}^+$  dos poros (Equação 6.1), ocorrendo a troca iônica. No entanto, como os grupos  $\equiv\text{SiOH}$  são mais estáveis que os grupos  $\equiv\text{SiO}^- \text{TMA}^+$ , o cátion  $\text{TMA}^+$  é prontamente trocado pelo próton (Equação 6.2), com a liberação de uma hidroxila  $\text{OH}^-$ . Esse rápido consumo de prótons (Equação 6.2), ocorrido na presença do cátion  $\text{TMA}^+$ , pode ser explicado também pelo fato de que este cátion orgânico, à diferença do  $\text{CTA}^+$ , apresentar alta mobilidade no meio reacional, por ser menos volumoso e por não fazer parte de micelas, como ocorre com o  $\text{CTA}^+$ . As Equações 6.1 e 6.2 explicam, portanto, o fato de o pH aumentar com o aumento da concentração de cátions  $\text{TMA}^+$  (Figura 6.15), pois aumentando a concentração de  $\text{TMA}^+$ , maior é a força iônica da solução, havendo, portanto maior troca do  $\text{CTA}^+$  (Equação 6.1). Quando não se adiciona nenhum cátion à solução, somente a hidrólise é observada (Equação 6.3), e a velocidade de consumo de prótons, para manter o pH em sete, é menor, como mostrado na curva (3) da Figura 6.15.





Com a finalidade de determinar a quantidade de cátion  $\text{TMA}^+$  que fica no material  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  após a troca iônica, realizou-se um procedimento de troca na presença de solução 0,5 mol/L de NaCl. Similarmente ao cátion  $\text{TMA}^+$ , a presença de sódio na fase líquida também aumentou a velocidade de consumo de  $\text{H}^+$  (curva (2) da Figura 6.15), em relação à simples hidrólise. A velocidade de troca foi um pouco maior na presença do cátion  $\text{Na}^+$ , por ser menor e conseqüentemente, ter maior facilidade de difusão.

Ao final de vinte e quatro horas, a quantidade de sódio presente no sólido (determinada por análise química elementar) foi em torno de 5 % do esperado, considerando a quantidade de  $\text{CTA}^+$  trocada ( $\text{Na}/\text{Si} = 0,005$ ). Este resultado confirma que, apesar da maioria do sódio não ficar no sólido, na forma de  $\equiv\text{SiO}^-\text{Na}^+$ , a sua presença na solução favorece a formação de hidroxilas. Este comportamento vem a confirmar a hipótese feita com as Equações de 6.1 a 6.3, que indicam a presença de grupos  $\equiv\text{SiO}^-$ . O balanço molar de cátions ao final de vinte e quatro horas mostrou que a relação  $(\text{CTA}^+ + \text{H}^+_{\text{consumido}})/\text{Si}$  se mantém em torno de 0,15, próxima ao valor original de 0,16 (Tabela 6.3). Este resultado mostra que para cada cátion  $\text{CTA}^+$  que é removido do sólido, um grupo silanol é formado. A relação C/N igual a 18,5 obtida para a amostra tratada em solução contendo TMACl sugere que, assim como ocorre com o sódio, apenas uma pequena quantidade do cátion  $\text{TMA}^+$  permanece no sólido, na forma de  $\equiv\text{SiO}^-\text{TMA}^+$ .

Estes resultados de troca iônica mostram, portanto, que o objetivo inicial de se aumentar ainda mais a atividade desses materiais, pelo aumento do contato dos reagentes com os sítios ativos  $\equiv\text{SiO}^-\text{TMA}^+$  (Figura 6.13) não pode ser atingido. A Figura 6.16 apresenta o difratograma de raios-X da MCM-41 recém sintetizada e modificada por procedimentos de titulação a pH sete, indicando que a estrutura do material mesoporoso é mantida durante a troca.

**Tabela 6.3** - Composição das peneiras moleculares SiMCM-41 modificadas.

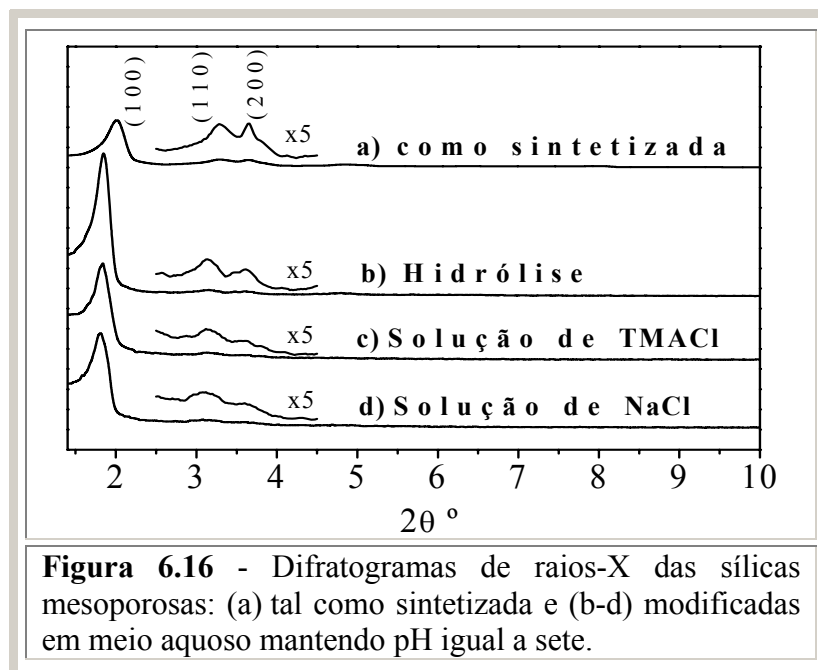
Amostra	CTA/Si	(CTA <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> ) <sup>a</sup> /Si	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (mL/g)	a <sub>H</sub> (nm)	D <sub>p</sub> (nm)
[CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41 <sup>b</sup>	0,16	0,16 ± 0,01	1	0	5,10	0
MCM-41 – hidrólise <sup>c</sup>	0,10 (37,5 %) <sup>d</sup>	0,14 ± 0,01	314	0,25 (25,2 %) <sup>e</sup>	5,54	3,51
MCM-41 – TMACl <sup>f</sup>	0,08 (50,0 %)	0,16 ± 0,01	374	0,28 (28,3 %)	5,61	3,55
MCM-41 – NaCl <sup>f</sup>	0,07 (56,2 %)	0,14 ± 0,01	385	0,30 (30,3 %)	5,70	3,56
MCM-41 calcinada <sup>g</sup>	0 (100,0 %)	...	990	0,99 (100,0 %)	4,64	3,38

**a** Quantidade molar de CTA<sup>+</sup> presente no sólido e de prótons consumidos na titulação; **b** Razão C/N = 19,5.

**c** Amostra obtida por simples hidrólise, conforme equação 7.3; **d** Em parêntesis: porcentagem molar de CTA<sup>+</sup> removido;

**e** Em parêntesis: Volume de poros disponível; **f** Amostra obtida por troca iônica com TMACl ou NaCl;

**g** Amostra obtida por calcinação da amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41.

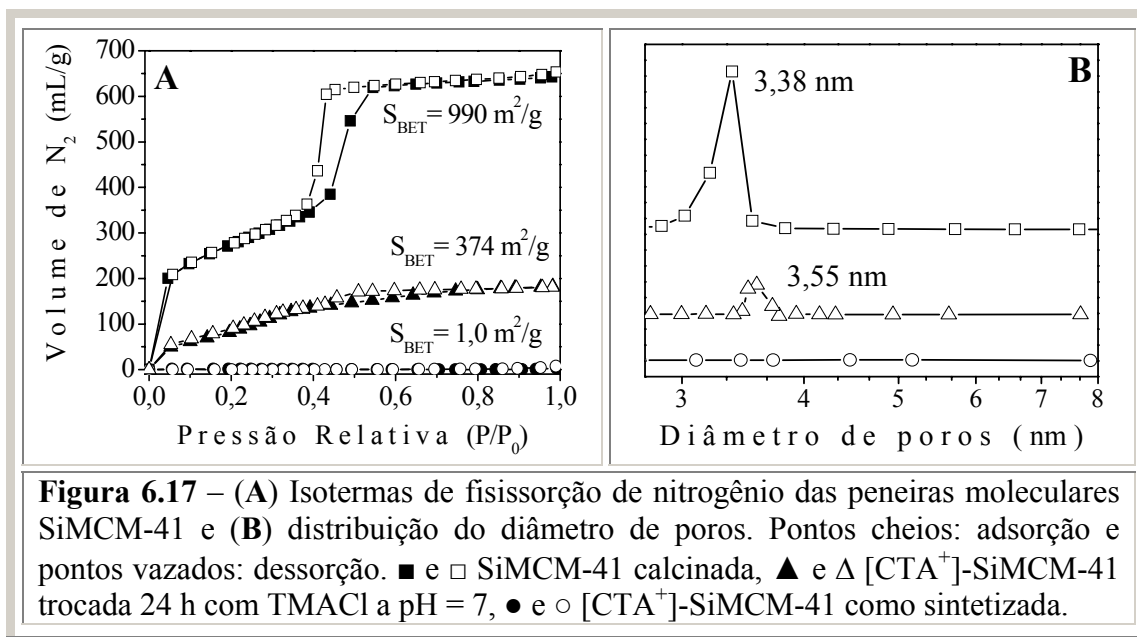


Resultados CTA/Si apresentados na Tabela 6.3 indicam que cerca de 50 % do cátion  $\text{CTA}^+$  presente na amostra  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  foi trocado, ao submetê-la a uma solução de TMACl a pH sete. No entanto, o volume de mesoporos  $V_p$  formados nessa amostra trocada com TMACl é muito pequeno em relação à MCM-41 calcinada (cerca de 28 %), como apresentado na isoterma de fisissorção de nitrogênio (Figura 6.17 e Tabela 6.3). A troca iônica no material  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  poderia ocorrer de três formas possíveis:

(1) Troca preferencial do  $\text{CTA}^+$  na superfície externa das partículas da MCM-41. A troca do  $\text{CTA}^+$  por um próton não causaria o aumento pronunciado no volume de poros, pois a superfície externa das partículas não contribui significativamente neste parâmetro. Entretanto, os cátions  $\text{CTA}^+$ , presentes nesta superfície e fracamente ligados aos grupos  $\equiv\text{SiO}^-$ , são facilmente lixiviados durante a lavagem.

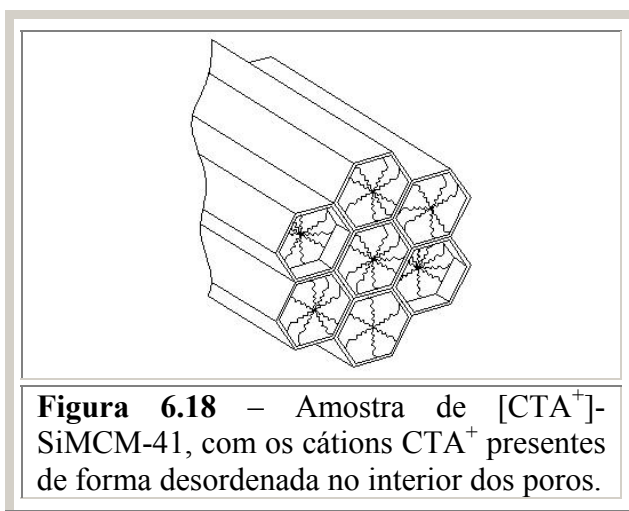
(2) Uma segunda forma poderia ser a remoção uniforme do cátion  $\text{CTA}^+$  em direção ao interior dos canais, mas nesse caso deveria haver uma proporcionalidade entre o volume de mesoporos e a quantidade de  $\text{CTA}^+$  trocada.

(3) Uma terceira forma, e a mais provável, seria a troca desordenada desses cátions ao longo dos canais (Figura 6.18).



**Figura 6.17** – (A) Isothermas de fisissorção de nitrogênio das peneiras moleculares SiMCM-41 e (B) distribuição do diâmetro de poros. Pontos cheios: adsorção e pontos vazados: dessorção. ■ e □ SiMCM-41 calcinada, ▲ e Δ [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 trocada 24 h com TMACl a pH = 7, ● e ○ [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 como sintetizada.

Os resultados apresentados na Tabela 6.3 mostram que, como observado por outros autores [60], durante a calcinação, há uma forte contração do parâmetro do arranjo hexagonal



**Figura 6.18** – Amostra de [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41, com os cátions CTA<sup>+</sup> presentes de forma desordenada no interior dos poros.

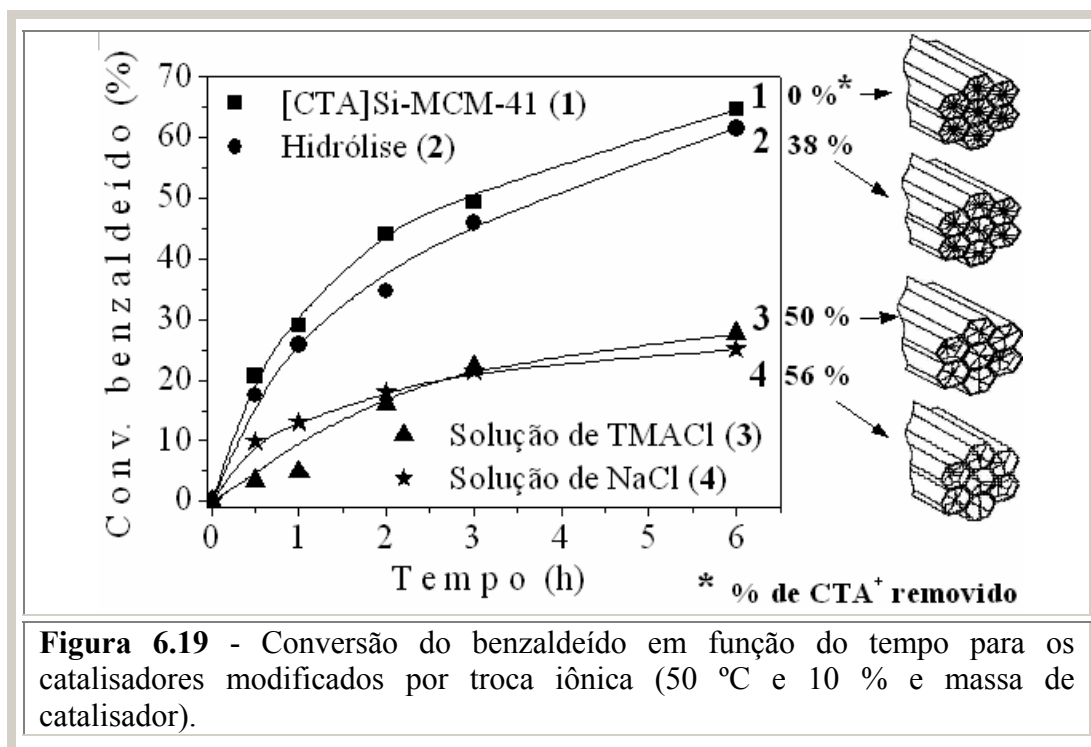
mesoporoso ( $a_H$ ), como consequência da condensação de grupos silanóis vizinhos. Os resultados mostram ainda, que após a troca iônica parcial do CTA<sup>+</sup> pelo H<sup>+</sup>, o parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso e o diâmetro de poros ( $D_P$ ) das peneiras moleculares tendem a aumentar. Tal comportamento pode ser resultado da menor

concentração do CTA<sup>+</sup>, cuja presença deve contrair o diâmetro do poro, decorrente da sua interação com os ânions  $\equiv\text{SiO}^-$ .

A Figura 6.19 mostra o rendimento ao produto da condensação em função do tempo empregando os catalisadores obtidos ao final da titulação com HCl (aproximadamente 24 h,

Figura 6.15). A atividade ligeiramente menor da amostra submetida apenas à hidrólise (curva (1) com relação à (2)) se deve possivelmente à necessidade dos reagentes em se difundir para atingir os sítios ativos  $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$ , que estão mais no interior dos poros do que a amostra original (curva (1)). Para as amostras tituladas em solução de TMACl e NaCl (curvas (3) e (4)) a atividade é muito menor, pois os reagentes precisam se difundir mais para o interior dos poros para atingir os sítios básicos.

Medidas de difração de raios-X mostraram que a estrutura do catalisador se mantém intacta após o uso. Portanto, as micelas presentes no interior dos canais são importantes para manter a estrutura mesoporosa intacta, tanto durante a troca iônica quanto durante a reação.

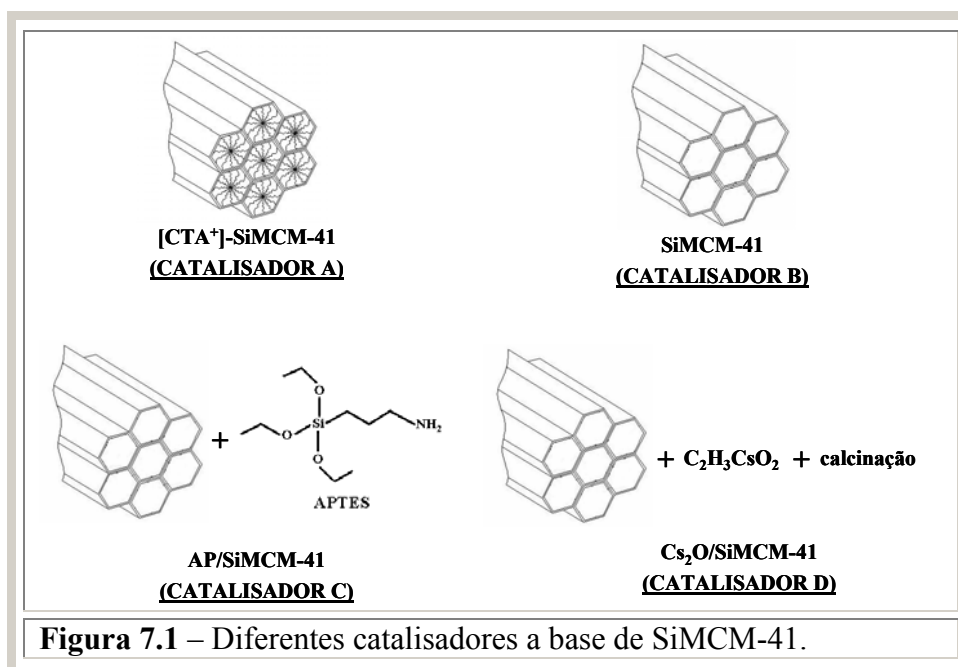


**Figura 6.19** - Conversão do benzaldeído em função do tempo para os catalisadores modificados por troca iônica (50 °C e 10 % e massa de catalisador).

## CAPÍTULO VII

### 7 – Peneiras moleculares SiMCM-41 contendo diferentes sítios básicos

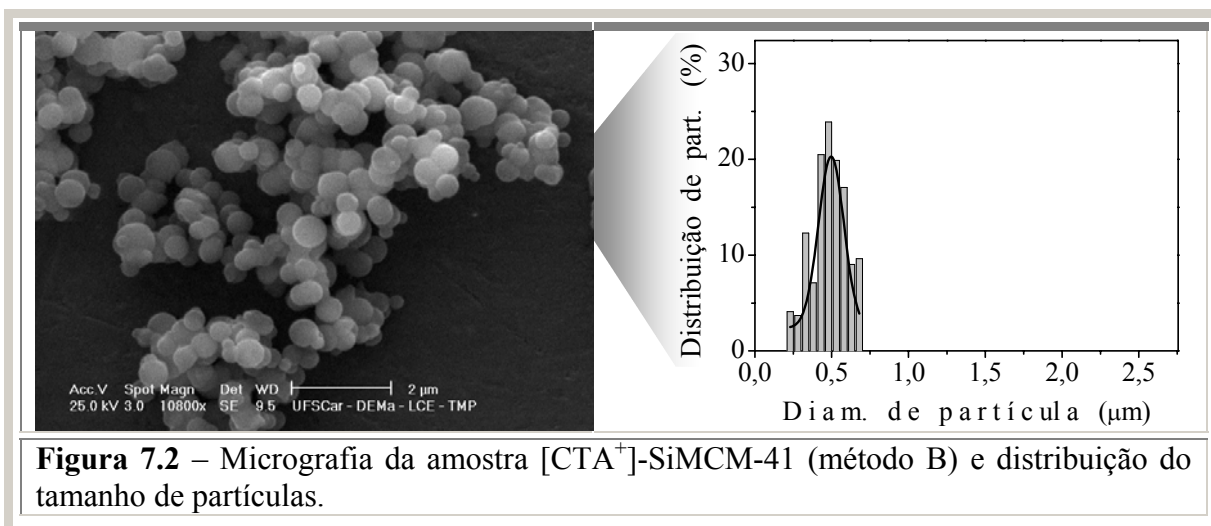
Neste capítulo são comparadas peneiras moleculares SiMCM-41 contendo diferentes sítios básicos, que são a SiMCM-41 contendo (Figura 7.1): (1) cátion  $\text{CTA}^+$  (catalisador A), (2) calcinada (catalisador B), (3) contendo o grupo amino propil (catalisador C) e (4) óxido de céσιο disperso (catalisador D).



A amostra de  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 utilizada neste estudo foi a obtida pelo método de síntese B. Diferentemente do que ocorre com o método A (veja Figura 6.2), o método B leva a formação de partículas de  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 esféricas e com diâmetro médio em torno de 0,5  $\mu\text{m}$  (Figura 7.2). O método A leva a formação de partículas com diâmetro de partículas muito amplo, o que poderia dificultar a comparação entre as amostras SiMCM-41 contendo diferentes sítios básicos.

O espectro de difração de raios-X em ângulos pequenos da amostra  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 (método B) apresentado na Figura 7.3 (curva 1) apresenta quatro picos bem

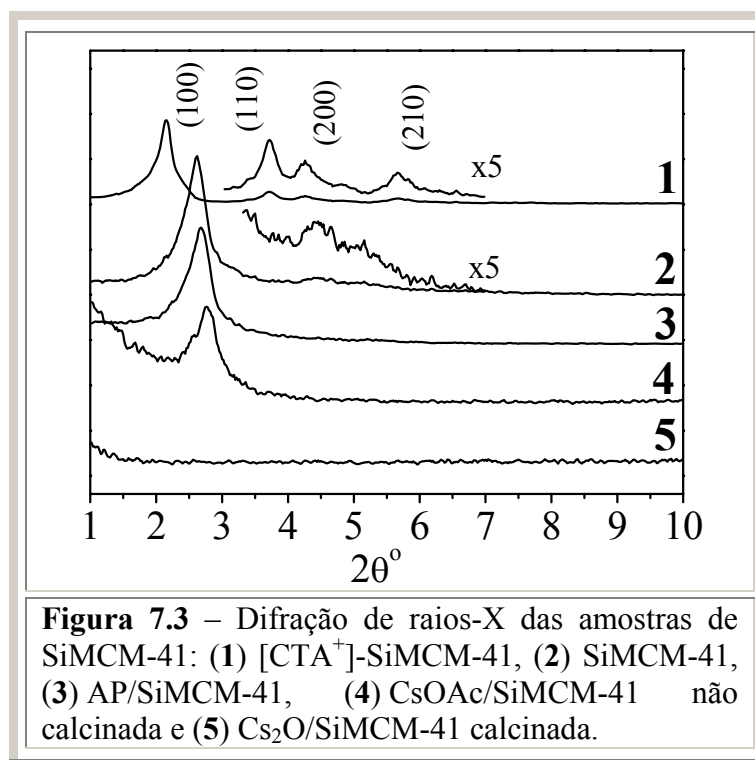
definidos que são indexados às reflexões (100), (110), (200) e (210) associadas à simetria hexagonal. O parâmetro  $a_H$  do arranjo mesoporoso contraiu de 4,74 para 3,89 nm quando a amostra de  $[CTA^+]$ -SiMCM-41 foi calcinada (Tabela 7.1), o que é esperado quando os cátions  $CTA^+$  são removidos e grupos silanol adjacentes condensados. A curva 2 mostra que esta contração foi acompanhada de uma pequena perda no grau de organização. Após a ancoragem da sílica SiMCM-41 com o composto 3-aminopropil-ortosilicato de trietila (APTES, catalisador C) não foi observada nenhuma mudança adicional no difratograma. Por outro lado, o difratograma da amostra tratada com acetato de céσιο CsOAc/SiMCM-41 (curva 4) é fortemente afetado depois da impregnação. A menor intensidade deste difratograma pode ser parcialmente atribuída à alta capacidade de absorção de raios-X dos átomos de céσιο. A subsequente calcinação para a formação do material contendo o sítio básico  $Cs_2O/SiMCM-41$  leva a total perda do arranjo mesoporoso. Este colapso dos poros surge devido à presença de óxido de céσιο, assim como devido ao vapor de água gerado durante a decomposição do acetato de céσιο.



**Figura 7.2** – Micrografia da amostra  $[CTA^+]$ -SiMCM-41 (método B) e distribuição do tamanho de partículas.

A Tabela 7.2 indica a composição dos materiais de SiMCM-41. A análise elementar de C, H e N das amostras  $[CTA^+]$ -SiMCM-41 e AP/SiMCM-41 revelou uma razão C/N próxima a 19 e 3, que corresponde àquela razão encontrada na composição química dos grupos CTA e AP, respectivamente. As amostras AP/SiMCM-41 e  $Cs_2O/SiMCM-41$  foram

preparadas de forma a obter quantidades comparáveis dos grupos básicos AP e Cs<sub>2</sub>O, *i.e.* uma razão molar AP/Si ou Cs<sub>2</sub>O/Si igual a 0,09. A amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 apresentou uma razão molar CTA/Si igual a 0,14, entretanto este valor não representa de fato que uma maior quantidade de sítios básicos está em contato com os reagentes, como discutido no capítulo anterior.



**Tabela 7.1** – Resultados da caracterização das peneiras moleculares SiMCM-41, obtidos a partir da difração de raios-X e da fisissorção de nitrogênio.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	a <sub>H</sub> (nm)	D <sub>Poro</sub> (nm)
[CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41	9	0,02	4,74	...
SiMCM-41	1272	0,68	3,89	2,5
AP/SiMCM-41	537	0,30	3,83	1,8
CsOAc/SiMCM-41	144	0,23	3,96	2,3
Cs <sub>2</sub> O/SiMCM-41	25	0,05	...	2,3 (2,5 – 5,6)



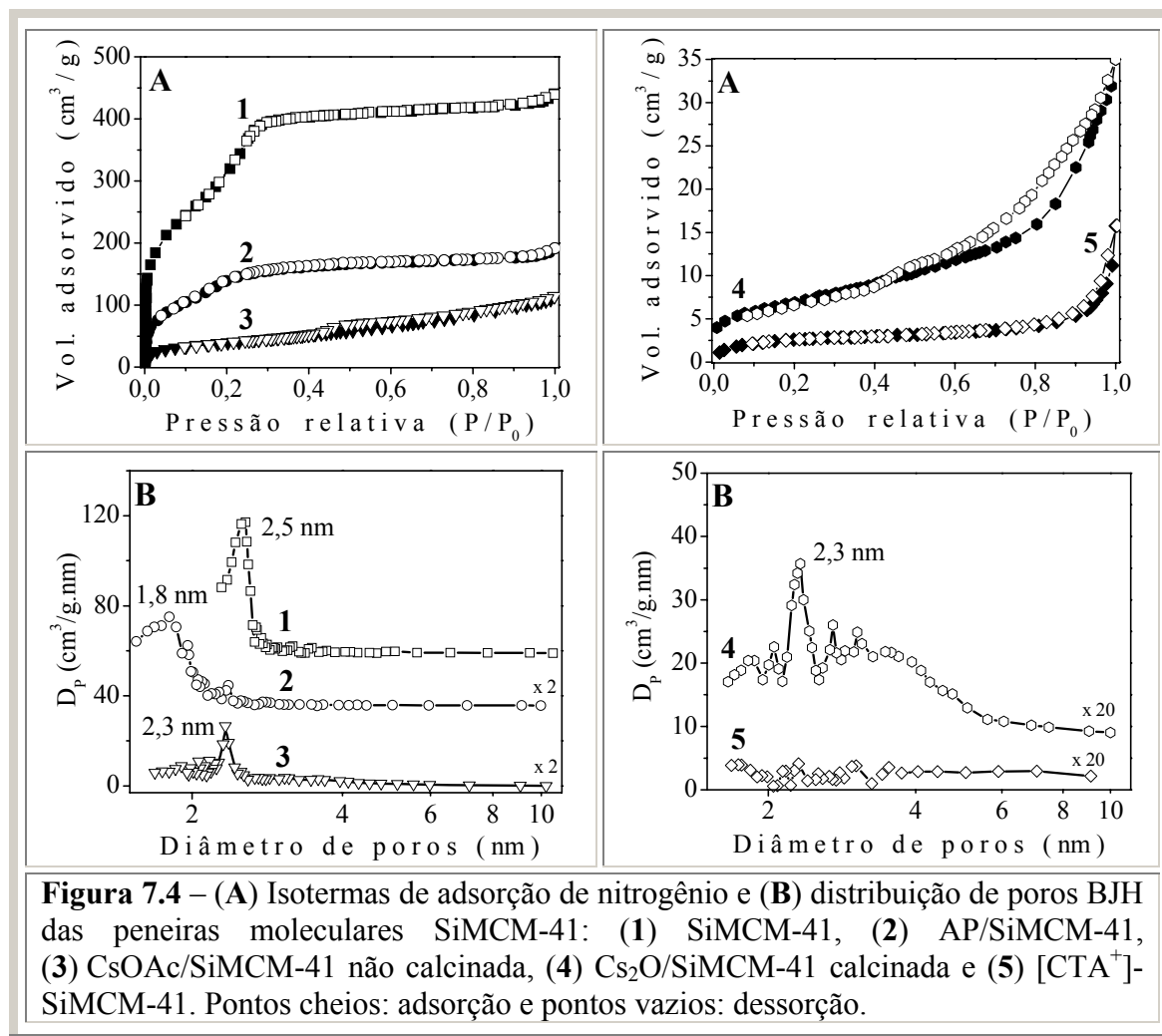
**Tabela 7.2** – Composição química das peneiras moleculares SiMCM-41.

Amostra	Porcentagem mássica			C/N Razão molar	GM <sup>a</sup> / Si Razão molar	GM m/m %
	%N	%C	%H			
[CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41	1,93	30,87	6,67	18,6	0,14	38,6
AP/SiMCM-41	1,91	5,22	3,31	3,2	0,09	8,2
CsOAc/SiMCM-41	nd <sup>b</sup>	nd	nd	nd	0,09	22,2
Cs <sub>2</sub> O/SiMCM-41	...	...	...	...	0,09	17,3

a. do inglês “*Guest Material*”, i.e. CTA<sup>+</sup>, AP ou Cs.

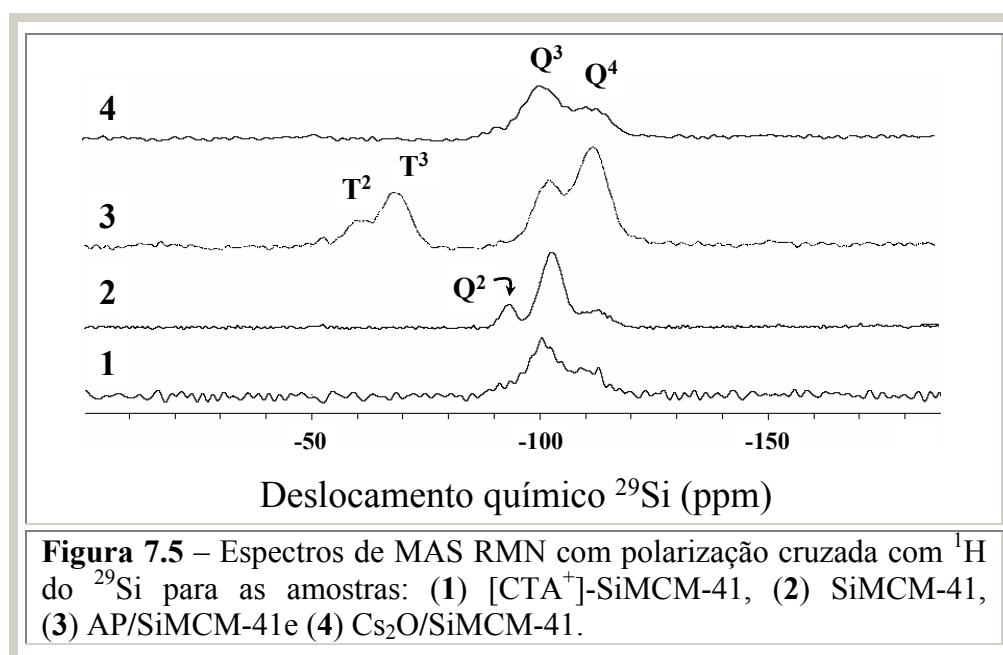
b. nd = não determinado

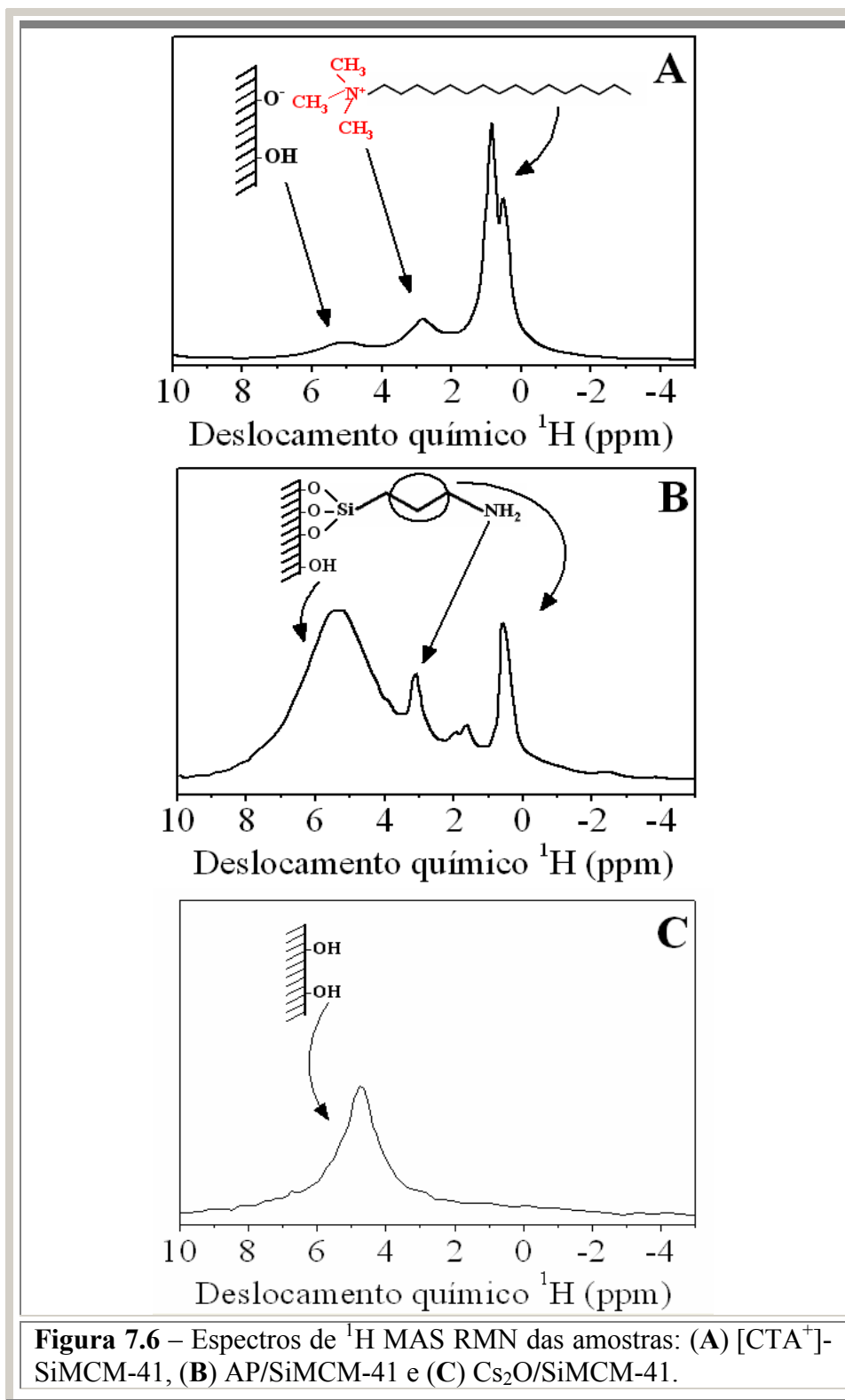
As isotermas de fisissorção de nitrogênio das diferentes amostras de SiMCM-41 estão apresentadas na Figura 7.4. Duas grandes mudanças podem ser observadas, relacionadas com os sucessivos tratamentos: **(1)** variação do volume de poro total e **(2)** mudança na posição de  $P/P_0$  na condensação capilar. A amostra calcinada SiMCM-41 (Figura 7.4A, curva 1) apresenta uma isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. O perfil de adsorção de nitrogênio após a ancoragem do grupo básico aminopropil AP indica que os mesoporos são mantidos, todavia a adsorção de nitrogênio diminui indicando a presença do grupo AP no interior dos poros. A diminuição no diâmetro dos poros de 2,5 para 1,8 nm (Tabela 7.1) é uma forte indicação de que o grupo AP foi ancorado com sucesso no interior dos poros da SiMCM-41 [118]. Após a impregnação com acetato de céσιο, a amostra CsOAc/SiMCM-41 apresentou mudança considerável em sua característica textural em comparação com a SiMCM-41 calcinada, como mostrado na Figura 7.4A, curva 3. Posteriormente à impregnação incipiente o volume de poros e a área específica diminuem consideravelmente (Tabela 7.1). Quando a amostra CsOAc/SiMCM-41 foi calcinada, a distribuição dos poros alargou-se (Figura 7.4B, curva 4, veja  $D_{\text{poro}}$  entre 2,5 e 5,6 nm) indicando a abertura dos poros e desarranjo da estrutura mesoporosa. Já a amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41, como esperado, apresentou uma baixa área superficial de 9 m<sup>2</sup>/g, que deve corresponder à área da superfície externa.



A técnica de ressonância magnética nuclear do <sup>29</sup>Si (MAS RMN) com polarização cruzada (<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si) foi empregada para analisar as mudanças no ambiente químico da sílica SiMCM-41 após as etapas de calcinação e funcionalização. Os espectros de RMN das amostras modificadas estão apresentados na Figura 7.5. Nestes espectros três picos distintos de ressonância são observados em -92, -101 e -110 ppm que são atribuídos aos átomos de silício denominados Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup> (Q<sup>i</sup> = Si(OSi)<sub>i</sub>(OH)<sub>4-i</sub>, i = 1-4), respectivamente. Outros dois picos são observados em -60 e -70 ppm e são atribuídos a átomos de silício em um ambiente T<sup>2</sup> e T<sup>3</sup> (T<sup>i</sup> = RSi(OSi)<sub>i</sub>(OH)<sub>3-i</sub>, i = 1-3), respectivamente [119]. O aparecimento dos picos T<sup>2</sup> e T<sup>3</sup> no espectro da amostra AP/SiMCM-41 confirma que o precursor orgânico APTES foi condensado e faz parte do sólido SiMCM-41 através de ligações com o silício [119]. Nenhum sinal em -45 ppm, que corresponde ao deslocamento químico do composto 3-aminopropil-ortosilicato de

trietila, foi observado, indicando a ausência deste composto como resíduo absorvido na superfície da sílica SiMCM-41. O sinal referente aos átomos  $Q^4$  é muito maior no material ancorado com o grupo aminopropil (curva 3). Já o sinal referente aos átomos  $Q^3$  é mais intenso na amostra SiMCM-41 (curva 2). Nenhuma conclusão quantitativa pode ser obtida destes resultados, entretanto pode-se afirmar que o sinal de  $Q^3$  mais intenso reflete uma maior presença de grupos silanol  $\equiv\text{SiOH}$ . O sinal de  $Q^3$  decresce acentuadamente na amostra AP/SiMCM-41 após a ancoragem, o que é uma prova adicional de que os grupos  $\equiv\text{SiOH}$  foram utilizados na funcionalização. Comparando-se as amostras  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 e Si-MCM-41 (curvas 1 e 2) observa-se uma grande diferença nos espectros, especialmente com as espécies de silício  $Q^2$ , como consequência dos diferentes ambientes químicos  $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$  e  $\equiv\text{SiOH}$ . Adicionalmente, o espectro da amostra  $\text{Cs}_2\text{O/SiMCM-41}$  (curva 4) é bastante diferente da amostra SiMCM-41 (curva 2), o que é esperado após as transformações sofridas pela sílica durante o tratamento com o acetato de cério e subsequente calcinação. O desaparecimento do sinal  $Q^2$  na amostra  $\text{Cs}_2\text{O/SiMCM-41}$  sugere a ocorrência de condensação entre grupos silanol vizinhos durante a calcinação para a decomposição do acetato de cério. A Figura 7.6 mostra os espectros de  $^1\text{H}$  MAS RMN para as amostras  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41, AP/SiMCM-41 e  $\text{Cs}_2\text{O/SiMCM-41}$ .



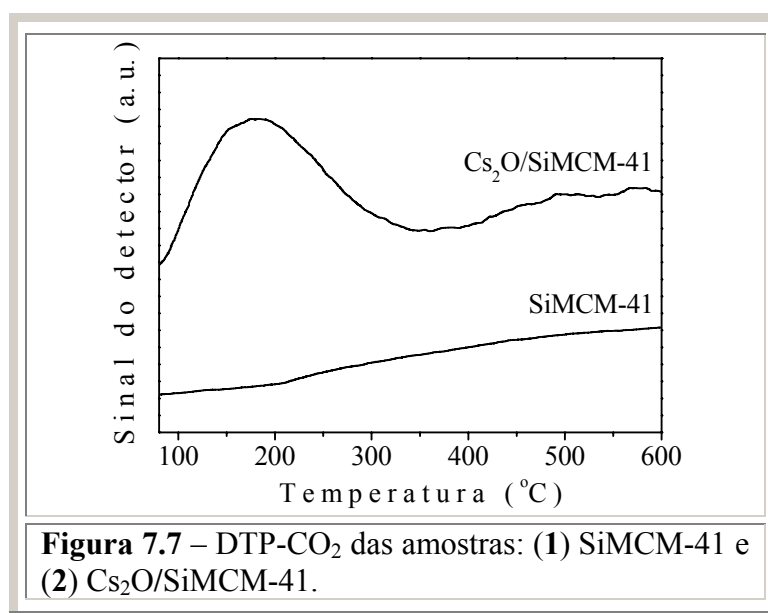


**Figura 7.6** – Espectros de  $^1\text{H}$  MAS RMN das amostras: (A)  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41, (B) AP/SiMCM-41 e (C)  $\text{Cs}_2\text{O}$ /SiMCM-41.

Os sinais mostrados nestes espectros estão de acordo com a composição química das diferentes amostras de SiMCM-41. A peneira molecular  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 gerou um sinal em torno de 5 ppm de baixa intensidade, que comprova a baixa concentração de grupos

$\equiv\text{SiOH}$  nesta amostra. Após a calcinação os grupos  $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$  se decompõem formando então o silanol, que podem ser detectados com maior intensidade nas Figuras 7.6B e 7.6C. Especialmente, na amostra  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiMCM-41}$  apenas o sinal referente ao silanol é observado mostrando que o acetato de céσιο foi totalmente decomposto em óxido de céσιο na calcinação.

Particularmente para a amostra  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiMCM-41}$  realizou-se medida de dessorção de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada (DTP- $\text{CO}_2$ , Figura 7.7). Em comparação com a amostra  $\text{SiMCM-41}$  (Catalisador B), a amostra  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiMCM-41}$  (Catalisador D) apresentou sítios básicos fortes (com máximo de dessorção de  $\text{CO}_2$  em torno de 200 °C), que surgem devido à presença do óxido básico  $\text{Cs}_2\text{O}$ . Os outros dois catalisadores,  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  e  $\text{AP}/\text{SiMCM-41}$ , não puderam ser avaliados por DTP- $\text{CO}_2$ , pois o material orgânico presente nessas amostras se decompõe na mesma faixa de temperatura em que ocorre a dessorção de  $\text{CO}_2$ . Desta forma, a força básica desses catalisadores pôde ser avaliada somente mediante o emprego da reação de Knoevenagel como reação modelo. A vantagem do uso de uma reação modelo é: ao mesmo tempo em que o catalisador é avaliado em uma condição real, a força dos sítios básicos pode ser estimada pela comparação entre os diferentes catalisadores [120,121].



**Figura 7.7** – DTP- $\text{CO}_2$  das amostras: (1)  $\text{SiMCM-41}$  e (2)  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiMCM-41}$ .

### 7.1 – Ensaios catalíticos

Os resultados de atividade dos catalisadores a base de SiMCM-41 na condensação de Knoevenagel estão apresentados na Tabela 7.3 (com tolueno como solvente) e Tabela 7.4 (sem solvente). Utilizando os quatro catalisadores (A-D) descritos na Figura 7.1 na condensação entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila diferentes conversões foram obtidas. O mecanismo de reação aceito na condensação de Knoevenagel envolve a abstração de um hidrogênio ácido do composto cianoacetato de etila, e em seguida o ânion formado ataca o grupo carbonílico do benzaldeído. Quanto maior for a conversão nesta reação maior é a força básica do sítio catalítico.

Os resultados apresentados nas Tabelas 7.3 e 7.4 mostram que o catalisador B, a sílica SiMCM-41 calcinada, converteu no máximo 2 % do benzaldeído. Por outro lado, as maiores conversões foram obtidas com o catalisador A, a sílica [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41. A partir da Tabela 7.4, que mostra os resultados de reação sem o uso de solvente, a seqüência de atividade pode ser descrita como segue: [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 > AP/SiMCM-41 > Cs<sub>2</sub>O/SiMCM-41 > SiMCM-41. Este resultado é bastante importante, pois mostra que não há a necessidade de realizar tratamentos (calcinação e tratamento químico) para desenvolver a basicidade em peneiras moleculares a base de SiMCM-41, uma vez que a amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 tal como sintetizada é a mais ativa. As Tabelas 7.3 e 7.4 mostram ainda que o catalisador A é mais ativo na presença de tolueno (80 % após 3 h de reação) do que sem a presença de solvente (57 % após 3 h de reação). Por outro lado, o catalisador Cs<sub>2</sub>O-SiMCM-41 teve um comportamento diferente, indicando que o solvente dificulta o contato entre o cianoacetato de etila e os sítios ativos. Particularmente, a atividade do catalisador [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 é favorecida em um meio apolar. Resultado semelhante foi observado por Kubota *et al.* [13] que descreveram que o contato entre os reagentes e os sítios catalíticos é favorecido na presença de tolueno. Esta propriedade do catalisador [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 pode ser uma desvantagem, porque busca-se

sempre reações que ocorram sem a presença de solvente e que conseqüentemente causem menor agressão ao meio ambiente. Entretanto, mesmo assim este catalisador é extremamente vantajoso em comparação com os catalisadores AP/SiMCM-41 e Cs<sub>2</sub>O/SiMCM-41, que sofreram vários tratamentos.

Uma propriedade também importante é a estabilidade desses catalisadores, seja durante o reuso ou em reatores contínuos com longos períodos de reação. Os catalisadores impregnado Cs<sub>2</sub>O/SiMCM-41 e funcionalizado AP/SiMCM-41 já foram avaliados anteriormente por outros autores e apresentaram estabilidade quando reciclados. Ernst *et al.* [122] utilizaram o catalisador Cs<sub>2</sub>O/SiMCM-41 na condensação de Knoevenagel e eles esperavam que ocorresse desativação, pois o óxido de céσιο Cs<sub>2</sub>O poderia hidrolisar a CsOH. Conseqüentemente, a reação ocorreria em fase homogênea e o hidróxido de céσιο seria lixiviado a cada reuso. Entretanto, nenhuma desativação foi observada e para confirmar a ausência de lixiviação ao final da reação a fase líquida foi analisada e não se detectou a presença de céσιο [122]. Jaenicke *et al.* [123] investigaram a SiMCM-41, contendo diferentes bases orgânicas ancoradas, em várias reações com moléculas volumosas. Em vários reusos esses catalisadores apresentaram conversões similares dos reagentes. Mas, apesar deste bom desempenho os autores verificaram que os catalisadores sofreram considerável perda de área e, pôde ser verificado por difração de raios-X, que o arranjo mesoporoso também sofreu perda de organização.

**Tabela 7.3** – Conversão do benzaldeído empregando diferentes catalisadores SiMCM-41 A-D (30 °C e 1,9 m/m % de catalisador) e tolueno como solvente.

Catalisador		1h - tolueno		3h - tolueno	
		Conversão benzaldeído (%)	Seletividade (%)	Conversão benzaldeído (%)	Seletividade (%)
<b>A</b>	[CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41	60	99	80	99
<b>B</b>	SiMCM-41	0	...	2	100
<b>C</b>	AP/SiMCM-41	23	100	50	100
<b>D</b>	Cs <sub>2</sub> O/SiMCM-41	3	100	3	100

**Tabela 7.4** – Conversão do benzaldeído empregando diferentes catalisadores SiMCM-41 A-D (30 °C e 1,9 m/m % de catalisador) sem solvente.

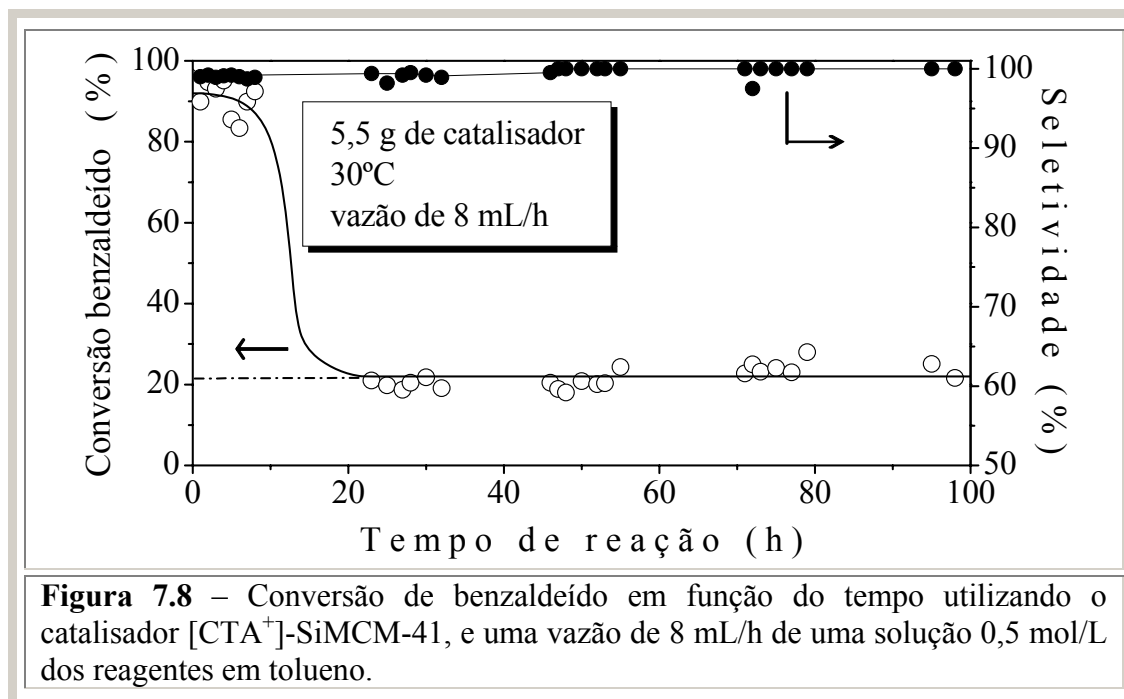
Catalisador		1h		3h	
		Conversão benzaldeído (%)	Seletividade (%)	Conversão benzaldeído (%)	Seletividade (%)
<b>A</b>	[CTA <sup>+</sup> ]-SiMCM-41	41	95	57	99
<b>B</b>	SiMCM-41	0,4	100	0,3	100
<b>C</b>	AP/SiMCM-41	26	99	40	99
<b>D</b>	Cs <sub>2</sub> O/SiMCM-41	33	98	39	99



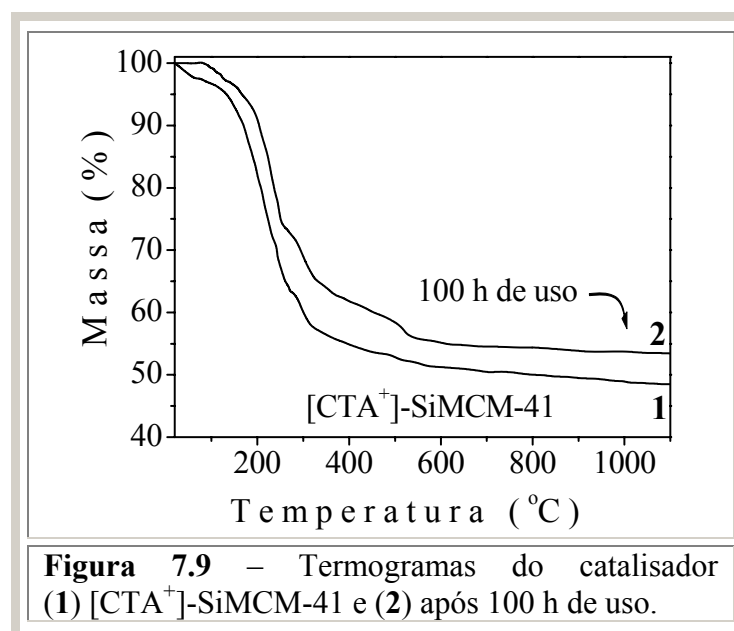
O catalisador [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 foi também utilizado na condensação de Knoevenagel empregando um reator com fluxo contínuo de reagentes. O objetivo foi verificar a estabilidade deste catalisador para longos períodos e condições brandas de reação. Para isso, o sólido foi granulado aplicando-se uma pressão de 8 ton/cm<sup>2</sup> e os grãos peneirados na faixa de 1,0 a 1,6 mm. O resultado está apresentado na Figura 7.8 para um período de 100 h de reação. No início uma forte desativação foi observada, entretanto após 20 h de reação a conversão de benzaldeído manteve-se inalterável em 22 % por 80 h.

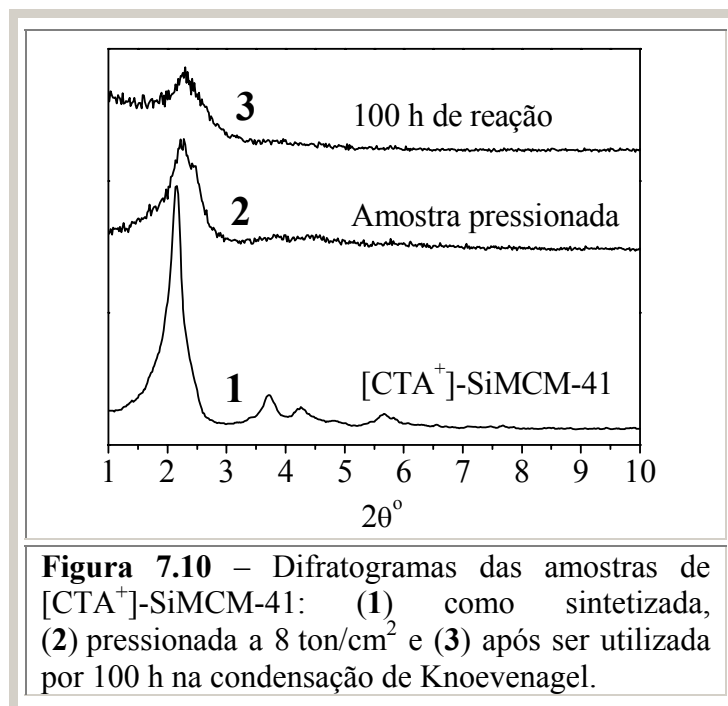
Como mencionado no capítulo anterior, este catalisador perde apenas uma parte dos cátions CTA<sup>+</sup> levando a uma diminuição na atividade catalítica. Os cátions CTA<sup>+</sup> remanescentes estão estabilizados no interior dos poros pela interação das caudas apolares, não sendo, portanto lixiviados como mostram os termogramas da Figura 7.9. Apesar dessa perda inicial, este catalisador apresenta duas vantagens principais: (1) ser utilizado como sintetizado e (2) ser muito ativo em condições brandas de reação (30 °C). Desta forma, as condições de reação podem ainda ser ajustadas com o objetivo de aumentar a conversão na condensação de Knoevenagel, por exemplo, diminuindo-se a vazão de reagentes (maior tempo de contato) ou aumentando-se um pouco a temperatura de reação.

A estabilidade deste novo catalisador pode talvez ser melhorada, se diferentes métodos de síntese forem avaliados. Por exemplo, a estabilidade térmica da SiMCM-41 já foi estudada por outros autores e eles verificaram que o método de síntese influencia na temperatura máxima de exposição sem que ocorra o colapso da estrutura [124]. A SiMCM-41 preparada com sílica aerosol foi estável até 850 °C, enquanto que aquela preparada com TEOS foi estável somente até 750 °C [124]. Este resultado sugere que se diferentes catalisadores [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 forem preparados por diversos métodos de síntese, um resultado ótimo pode ser obtido.



A Figura 7.10 mostra os difratogramas das amostras de  $[CTA^+]$ -SiMCM-41, pressionada a 8 ton/cm<sup>2</sup> (curva 2) e após o uso por 100 h na reação de condensação (curva 3). O arranjo mesoporoso foi parcialmente destruído pela compressão mecânica [125], mas curiosamente não se observou a decomposição do cátion CTA, como foi verificado por termogravimetria. Não houve mudança significativa no difratograma após a compressão e uso na reação (curvas 2 e 3 na Figura 7.10).





## CAPÍTULO VIII

### 8 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados catalisadores básicos inéditos, que são peneiras moleculares contendo cátions alquilamônio. Estes catalisadores, avaliados em várias reações modelo, foram muito mais ativos do que aqueles tradicionalmente utilizados a base de cério. Além da maior atividade, o método de preparação destes novos catalisadores é mais simples e com o benefício adicional do menor custo. A seguir estão apresentadas as principais conclusões durante a preparação e avaliação catalítica.

#### 8.1 – Zeólitas FAU trocadas com cátions metilamônio

Na obtenção dos catalisadores Me<sub>i</sub>-FAU verificou-se que durante a troca do sódio pelos cátions metilamônio Me<sub>i</sub><sup>+</sup>, de maior volume, o equilíbrio químico é atingido em apenas cinquenta minutos. Apesar da alta velocidade de troca, a distribuição do cátion ao longo dos cristais da zeólita é homogênea. Por razões estéricas, nenhum dos cátions metilamônio substituiu todos os íons sódio presentes na zeólita, sendo que a troca iônica esteve restrita à grande cavidade. Todos os cátions Me<sub>i</sub><sup>+</sup> incorporados estão realmente presentes em sítios de compensação, e não como precipitados Me<sub>i</sub>Br ou hidróxidos Me<sub>i</sub>OH. As amostras contendo diferentes quantidades dos cátions metilamônio foram obtidas construindo-se isotermas de troca iônica.

Com o aumento do grau de troca iônica o volume de microporos disponível da zeólita decresceu linearmente, apesar da pequena expansão da rede causada pela presença de cátions volumosos. Esta expansão da rede zeolítica foi fortemente dependente do volume do cátion metilamônio: quanto maior o cátion maior foi o

parâmetro de cela unitária.

Os catalisadores *Mei*-FAU (zeólitas Y e X) foram caracterizados pelas técnicas de DTP-CO<sub>2</sub>, IV com adsorção de pirrol e O1s-XPS, as quais revelaram que: (1) a zeólita X (de maior concentração de tetraedros AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>), em comparação com a zeólita Y, tem uma maior quantidade de sítios básicos mais fortes; (2) as zeólitas FAU contendo cátions Me<sup>+</sup> têm sítios básicos mais fortes do que aquelas contendo o cátion céσιο e (3) as zeólitas Me<sup>+</sup>-FAU têm sítios básicos com forças distintas, decorrentes da presença de dois cátions de compensação, o sódio residual e o cátion introduzido pela troca iônica.

A avaliação catalítica revelou que os catalisadores *Mei*-FAU são mais ativos que os catalisadores Cs-FAU nas três reações modelos estudadas: condensação de Knoevenagel, condensação de Claisen-Schmidt e na adição do óxido de propileno com o metanol. As zeólitas contendo o cátion metilamônio, Me1-FAU, apresentaram os melhores resultados indicando que há uma relação ótima entre a razão carga/raio do cátion e o volume que ele ocupa. Para um mesmo grau de troca iônica, a atividade aumentou na seqüência Me4-FAU > Me3-FAU > Me1-FAU > Me0-FAU > Cs-FAU. A incorporação de cátions volumosos causou um aumento na basicidade devido, também, à menor sobreposição dos orbitais das ligações [TO<sub>4</sub>], como verificado indiretamente pelo aumento do parâmetro cúbico de célula unitária.

Na reação de adição do óxido de propileno com metanol verificou-se que a formação de compostos de maior massa molecular é suprimida em zeólitas *Mei*-FAU com menor volume de microporos, sugerindo que a reação ocorre de fato no interior dos poros.

## 8.2 – Peneiras moleculares tal como sintetizadas

A sílica mesoporosa Si-MCM-41, com os poros ainda preenchidos pelo cátion tensoativo CTA<sup>+</sup>, apresentou sítios básicos ≡SiO<sup>-</sup> muito fortes. A existência desses sítios foi confirmada pelas técnicas de <sup>29</sup>Si CP/MAS RMN O1s-XPS. A alta atividade catalítica em baixas temperaturas foi evidenciada pela conversão de 99 % dos reagentes, em um curto

período de reação. Apesar desta peneira molecular não exibir a propriedade de seletividade de forma, devido a que a reação ocorre somente na boca dos poros, ela se mostrou como um catalisador básico muito promissor para aplicação na síntese de química fina. O catalisador foi reutilizado quatro vezes e ocorreu perda na atividade somente até o terceiro ciclo. E a perda está relacionada com a lixiviação de parte dos cátions CTA, que também tende a se estabilizar a cada ciclo. A explicação para esta estabilização é que a perda dos sítios catalíticos  $\equiv\text{SiO}^- \text{CTA}^+$  ocorre principalmente na boca dos poros. Os cátions  $\text{CTA}^+$ , no interior dos poros, não são facilmente lixiviados porque eles são mais estáveis, por causa da maior interação das caudas apolares.

### 8.3 – Peneiras moleculares SiMCM-41 contendo diferentes sítios básicos

Os catalisadores SiMCM-41, AP/SiMCM-41,  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiMCM-41}$  e  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  foram preparados com sucesso e avaliados na condensação de Knoevenagel. Na reação sem o uso de solvente, a seqüência de atividade é:  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41} > \text{AP/SiMCM-41} > \text{Cs}_2\text{O/SiMCM-41} > \text{SiMCM-41}$ . Este resultado é bastante importante, pois mostra que não há a necessidade de realizar tratamentos (calcinação e tratamento químico) para desenvolver a basicidade em peneiras moleculares a base de SiMCM-41, uma vez que a amostra  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  tal como sintetizada já é a mais ativa.

## CAPÍTULO IX

### 9 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar outras peneiras moleculares contendo cátions alquilamônio, obtidas por troca iônica.
- ✓ Realizar análises de XPS para amostras da zeólita Me<sub>i</sub>-X.
- ✓ Avaliar a estabilidade térmica dos catalisadores Me<sub>i</sub><sup>+</sup>-FAU, para serem futuramente aplicados em reações que exijam maior temperatura.
- ✓ Analisar a composição química da amostra Me<sub>4</sub>-FAU tal como sintetizada, utilizando-se a técnica de RMN de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si, com o intuito de quantificar os sítios básicos e determinar a localização dos cátions Me<sub>4</sub><sup>+</sup>.
- ✓ Analisar o efeito do método de preparação (tempo de tratamento hidrotérmico e diferentes reagentes) na atividade e estabilidade dos catalisadores [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41.
- ✓ Realizar medidas de RMN de <sup>29</sup>Si com polarização cruzada com diferentes tempos de contato.
- ✓ Realizar mais experimentos catalíticos em reatores contínuos, com a finalidade de determinar as condições ótimas de reação com os catalisadores [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41.

## CAPÍTULO X

### 10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WEITKAMP, J.; HUNGER, M.; RYMSA, U. “*Base catalysis on microporous and mesoporous materials: Recent progress and perspectives*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 48, n. 1-3, p. 255-270, 2001.
2. TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. “*Industrial application of solid acid-base catalysts*”. *Applied Catalysis A: General*, v. 181, n. 2, p. 399-434, 1999.
3. DARTT, C. B.; DAVIS, M. E. “*Applications of zeolites to fine chemicals synthesis*”. *Catalysis Today*, v. 19, n. 1, p. 151-186, 1994.
4. MONTEIRO, J. F.; VELOSO, C. O. “*Zeólitas Básicas: Caracterização e Aplicações à Catálise*”. *Actas del XIII Congreso Argentino de Catálise y del 2º Congreso de Catálise do Mercosul*, Córdoba, Argentina, 2003.
5. MARTINS, L.; CARDOSO, D. “*Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas*”. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
6. SANSEVERINO, A. M. “*Síntese orgânica limpa*”. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 102-107, 2000.
7. NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, 1ª edição, DecaGen: Hungary, 1998.
8. LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. “*Modificação de zeólitas para uso em catálise*”. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
9. MARTINS, L.; CARDOSO, D. “*Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno*”. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 264-273, 2005.
10. BARTHOMEUF, D. “*Framework induced basicity in zeolites*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 66, n. 1, p. 1-14, 2003.
11. THENG, B. K. G.; VANSANT, E.; UYTTERHOEVEN, J. B. “*Ion exchange in synthetic zeolites I. Ammonium and some of its alkyl derivatives in linde sieves X and Y*”. *Transactions of the Faraday Society*, v. 64, p. 3370-3382, 1968.
12. BARRER, R. M.; PAPADOPOULOS, R.; REES, L. V. C. “*Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations*”. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 29,



- n. 8, p. 2047-2063, 1967.
13. KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. “*Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for the Knoevenagel condensation*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 70, n. 1-3, p. 135-149, 2004.
14. WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. “*Catalysis by metal containing zeolites. I: Basic sites*”. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 6, n. 4, p. 393-403, 1995.
15. BARTHOMEUF, D. “*Conjugate acid-base pairs in zeolites*”. *Journal of Physical Chemistry*, v. 88, n. 1, p. 42-45, 1984.
16. JOSHI, U. D.; JOSHI, P. N.; TAMHANKAR, S. S.; JOSHI, V. V.; RODE, C. V.; SHIRALKAR, V. P. “*Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites*”. *Applied Catalysis A: General*, v. 239, n. 1-2, p. 209-220, 2003.
17. SOOKNOI, T.; DANUTHAI, T.; LOBBAN, L.; MALLINSON, R. G.; RESASCO, D. E. “*Deoxygenation of methylesters over CsNaX*”. *Journal of Catalysis*, v. 258, p. 199-209, 2008.
18. MORTIER, W. J. “*Zeolite electronegativity related to physicochemical properties*”. *Journal of Catalysis*, v. 55, n. 2, p. 138-145, 1978.
19. BARTHOMEUF, D. “*Acidity and basicity in zeolites*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 65, p. 157-169, 1991.
20. TSOU, J.; MAGNOUX, P.; GUISET, M.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. “*Catalytic oxidation of methyl-isobutyl-ketone over basic zeolites*”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 51, n. 2, p. 129-133, 2004.
21. DZWIGAJ, S.; MALLMANN, A.; BARTHOMEUF, D. “*Adsorption of benzene and ethylbenzene on the acidic and basic sites of beta zeolite*”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 86, n. 2, p. 431-435, 1990.
22. BARTHOMEUF, D. “*Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis*”. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 38, p. 521-612, 1996.
23. BARTH, J. O.; SCHENKEL, R.; KORNIATOWSKI, J.; LERCHER, J. A. “*Ion exchange of alkali metals and control of acidic / basic properties of MCM-22 and MCM-36*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 135, p. 136-144, 2001.
24. VAYSSILOV, G. N.; RÖSCH, N. “*Density functional studies of alkali – exchanged zeolites: Basicity and core – level shifts of framework oxygen atoms*”. *Journal of Catalysis*, v. 186, n. 2, p. 423-432, 1999.

25. WICHTERLOVÁ, B.; DĚDEČEK, J.; SOBALÍK, Z.; ČEJKA, J. “Aluminium distribution in high silica pentasil ring zeolites”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 135, p. 344-344, 2001.
26. ČEJKA, J.; DĚDEČEK, J.; KOTRLA, J.; TUDOR, M.; ŽILKOVÁ, N.; ERNST, S. “Characterization of aluminium and iron sites in MCM-22”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 135, p. 352-352, 2001.
27. RICE, M. J.; CHAKRABORTY, A. K.; BELL, A. T. “Al next nearest neighbor, ring occupation, and proximity statistics in ZSM-5”. *Journal of Catalysis*, v. 186, n. 1, p. 222-227, 1999.
28. GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise, 1ª edição, Fundação Calauste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
29. MARTENS, L. R. M.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. “Preparation and catalytic properties of ionic sodium clusters in zeolites”. *Nature*, v. 315, p. 568-570, 1985.
30. HATHAWAY, P. E.; DAVIS, M. E. “Base catalysis by alkali – modified zeolites”. *Journal of Catalysis*, v. 116, p. 263-278, 1989.
31. VELOSO, C. O.; PINTO, A. C.; SANTOS, E. N.; MONTEIRO, J. L. F. “Synthesis of fine chemicals intermediates over basic zeolites”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 135, p. 146-146, 2001.
32. KULKARNI, S. J.; MADHAVI, G.; RAO, R.; MOHAN, K. V. V. K. “Side-chain alkylation of acetophenone with formaldehyde over alkali and alkaline earth metal ion modified basic zeolites”. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 532-538, 2008.
33. VOLCHO, K.; KURBAKOVA, S.; KOCHAGINA, D.; SUSLOV, E.; SALAKHUTDINOV, N.; TOKTAREV, A.; ECHEVSKII, G.; BARKHASH, V. “Competing Michael and Knoevenagel reactions of terpenoids with malononitrile on basic Cs-beta zeolite”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 195, p. 263-274, 2003.
34. BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T.-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. “A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.
35. ON, D. T.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. “Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials”. *Applied Catalysis A: General*, v. 222, n. 1-2, p. 299-357, 2001.

36. PINNAVAIA, T. J.; KIM, S.-S.; ZHANG, Z.; LIU, Y. “*Mesoporous metal oxides with improved atomic ordering in the pore walls*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 154, p. 14-24, 2004.
37. TANEV, P. T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T. J. “*Titanium-containing mesoporous molecular-sieves for catalytic-oxidation of aromatic-compounds*”. *Nature*, v. 368, p. 321-323, 1994.
38. ZHANG, W.; FROEBA, M.; WANG, J.; TANEV, P. T.; WONG, J.; PINNAVAIA, T. J. “*Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic ( $S^+I$ ,  $S^+XI^+$ ) and neutral ( $S^0I^0$ ) assembly pathways: A comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations*”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 38, p. 9164-9171, 1996.
39. 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*”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998.
40. BONELLI, B.; RIBEIRO, M. F.; ANTUNES, A. P.; VALANGE S.; GABELICA, Z.; GARRONE, E. “*Al-MCM-41 systems exchanged with alkali-metal cations: FT-IR characterization and catalytic activity towards 1-butene isoremidation*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 54, n. 3, p. 305-317, 2002.
41. KLOETSTRA, K. R.; VAN LAREN, M.; VAN BEKKUM, H. “*Binary cesium lanthanum oxide supported on MCM-41: A new stable heterogeneous basic catalyst*”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 93, p. 1211-1220, 1997.
42. PÉREZ, C. N.; MORENO, E.; HENRIQUES, C. A.; VALANGE, S.; GABELICA, Z.; MONTEIRO, J. L. F. “*On the stability of MCM-41 after ion-exchange and impregnation with cesium species in basic media*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 41, p. 137-148, 2000.
43. WEI, Y. L.; CAO, Y.; ZHU, J. H. “*Attempts on preparing mesoporous basic material MgO/SBA-15*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 154, p. 878-885, 2004.
44. KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; SUGI, Y. “*High catalytic activity of as-synthesized, ordered porous silicate - quaternary ammonium composite for Knoevenagel condensation*”. *Chemistry Letters*, v. 29, p. 998-999, 2000.
45. KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; NAGAYA, J.; SUGI, Y. “*Carbon-carbon bond forming reactions catalyzed by meso- and microporous silicate – Quaternary ammonium composite*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 141, p. 553-560, 2002.

46. KUBOTA, Y.; SUGI, Y.; TATSUMI, T. “*Organic-inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for carbon-carbon bond forming reactions*”. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 11, p. 158-170, 2007.
47. YANG, C.-M.; CHAO, K.-J. “*Functionalization of molecularly templated mesoporous silica*”. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 49, p. 883-893, 2002.
48. BRUNEL, D.; CAUVEL, A.; FAJULA, F.; DI RENZO, F. “*MCM-41 type silicas as supports for immobilized catalysts*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 97, p. 173-180, 1995.
49. FAJULA, F.; BRUNEL, D. “*Unique surface and catalytic properties of mesoporous aluminosilicates*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 48, p. 119-125, 2001.
50. SHEN, S. C.; KAWI, S. “*MCM-41 with improved hydrothermal stability: formation and prevention of Al content dependent structural defects*”. *Langmuir*, v. 18, p. 4720-4728, 2002.
51. CHATTERJEE, M.; IWASAKI, T.; HAYASHI, H.; ONODERA, Y.; EBINA, T.; NAGASE, T. “*Room-temperature formation of thermally stable aluminium-rich mesoporous MCM-41*”. *Catalysis Letters*, v. 52, p. 21-23, 1998.
52. CESTEROS, Y.; HALLER, G. L. “*Several factors affecting Al-MCM41 synthesis*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 43, p. 171-179, 2001.
53. AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. “*A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 34, p. 43-54, 2000.
54. KLOETSTRA, K. R.; VAN BEKKUM, H.; “*Solid mesoporous base catalysts comprising of MCM-41 supported intraporous cesium oxide*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 105, p. 431-438, 1997.
55. ZHAO, X. S.; LU, G. Q. “*Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study*”. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 1556-1561, 1998.
56. MERCIER, L.; PINNAVAIA, T. J. “*Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake*”. *Environmental Science & Technology*, v. 32, p. 2749-2754, 1998.
57. SIEBENHAAR, B.; CASAGRANDE, B.; STUDER, M.; BLASER, H.-U. “*An easy-to-use heterogeneous catalyst for the Knoevenagel condensation*”. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 79, p. 566-569, 2001.

58. CORMA, A.; FORNÉS, V.; MARTÍN-ARANDA, R. M.; GARCÍA, H.; PRIMO, J. “*Zeolites as base catalysts - condensation of aldehydes with derivatives of malonic esters*”. *Applied Catalysis*, v. 59, n. 2, p. 237-248, 1990.
59. CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; PRIMO, J. “*Base catalysis for fine chemicals production - Claisen-Schmidt condensation on zeolites and hydrotalcites for the production of chalcones and flavanones of pharmaceutical interest*”. *Journal of Catalysis*, v. 151, n. 1, p. 60-66, 1995.
60. PARKER, R. E.; ISAACS, N. S. “*Mechanisms of epoxide reactions*”. *Chemical Reviews*, v. 59, n. 4, p. 737-799, 1959.
61. ZHANG, W.; WANG, H.; LI, Q.; DONG, Q.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. “*The mechanism for the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide over magnesium oxide*”. *Applied Catalysis A: General*, v. 294, n. 2, p. 188-196, 2005.
62. IZUMI, Y.; HAYASHI, K. “*Efficient catalysis of heteropoly acid for alcoholysis of epoxide*”. *Chemistry Letters*, v. 7, p. 787-790, 1980.
63. LAURON-PERNOT, H. “*Evaluation of surface acido-basic properties of inorganic-based solids by model catalytic alcohol reaction networks*”. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 48, n. 3, p. 315-361, 2006.
64. HATTORI, H. “*Heterogeneous basic catalysis*”. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 537-558, 1995.
65. VELOSO, C. O.; MONTEIRO, J. L. F.; SOUZA-AGUIAR, E. F. “*Aldol condensation of acetone over alkali cation-exchanged zeolites*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 84, p. 1913-1920, 1994.
66. ARAMENDÍA, M. A.; BORÁU, V.; GARCÍA, I. M.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; PORRAS, A.; URBANO, F. J. “*Comparison of different organic test reactions over acid-base catalysts*”. *Applied Catalysis A: General*, v. 184, n. 1, p. 115-125, 1999.
67. ZHANG, G.; HATTORI, H.; TANABE, K. “*Aldol condensation of acetone acetone-d6 over magnesium-oxide and lanthanum oxide*”. *Applied Catalysis*, v. 40, n. 1-2, p. 183-190, 1988.
68. SIEGEL, H.; EGGERSDORFER, M. em *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; ELVERS, B.; ROUNSAVILLE, J. F.; SCHULZ, G., eds.; 5ª edição, VCH: Germany, v. A15, 1985.

69. JAMES, D. H.; CASTOR, W. M. em *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; ELVERS, B.; ROUNSAVILLE, J. F.; SCHULZ, G., eds.; 5ª edição, VCH: Germany, v. A25, 1985.
70. YASHIMA, T.; SATO, K.; HARA, N.; HAYASAKA, T. "*Alkylation on synthetic zeolites .3. Alkylation of toluene with methanol and formaldehyde on alkali cation exchanged zeolites*". *Journal of Catalysis*, v. 26, n. 3, p. 303-312, 1972.
71. HATHAWAY, P. E.; DAVIS, M. E. "*Base catalysis by alkali modified zeolites. 3. alkylation with methanol*". *Journal of Catalysis*, v. 119, n. 2, p. 497-507, 1989.
72. ITOH, H.; MIYAMOTO, A.; MURAKAMI, Y. "*Mechanism of the side-chain alkylation of toluene with methanol*". *Journal of Catalysis*, v. 64, n. 2, p. 284-294, 1980.
73. ENGELHARDT, J.; SZANY, J.; VALYON, J. "*Alkylation of toluene with methanol on commercial X-zeolite in different alkali cation forms*". *Journal of Catalysis*, v. 107, n. 2, p. 296-306, 1987.
74. COLELLA, C. "*Ion exchange equilibria in zeolite minerals*". *Mineralium Deposita*, v. 31, n. 6, p. 554-562, 1996.
75. AIELLO, R.; BARRER, R. M. em *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*, ROBSON, H., ed., 2ª edição, Elsevier, 2001.
76. CHENG, C.F.; PARK, D.H.; KLINOWSKI, J. "*Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41*". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 93, n. 1, p. 193-197, 1997.
77. GRÜN, M.; UNGER, K.K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. "*Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology*". *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, n. 2-3, p. 207-216, 1999.
78. LIPPENS, B. C.; DE BÔER, J. H. "*Studies on pore systems in catalysts. V. t-method*". *Journal of Catalysis*, v. 4, n. 3, p. 319-323, 1965.
79. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. "*Adsorption of gases in multimolecular layers*". *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
80. BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. "*The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*". *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
81. PEERSEN, O. B.; WU, X. L.; KUSTANOVICH, I.; SMITH, S. O. "*Variable-amplitude cross-polarization MAS NMR*". *Journal of Magnetic Resonance Series A*, v. 104, n. 3, p. 334-339, 1993.

82. TOWNSEND, R. P.; COKER, E. N. “*Ion exchange in zeolites*”. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 137, p. 467-524, 2001.
83. OLSON, D. H. “*The crystal structure of dehydrated NaX*”. *Zeolites*, v. 15, p. 439-443, 1995.
84. BEAUVAIS, C.; GUERRAULT, X.; COUDERT, F.-X.; BOUTIN, A.; FUCHS, A. H. “*Distribution of sodium cations in faujasite – type zeolite: A canonical parallel tempering simulation study*”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 399-404, 2004.
85. SHERRY, H. “*The ion-exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite*”. *Journal of Physical Chemistry*, v. 70, p. 1158-1168, 1966.
86. NIGHTINGALE, E. R. “*Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions*”. *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, p. 1381-1387, 1959.
87. OLSON, D. H.; SHERRY, H. S. “*X-ray study of strontium-sodium ion exchange in linde X. Example of a two-phase zeolite system*”. *Journal of Physical Chemistry*, v. 72, p. 4095-4104, 1968.
88. ROMERO, M. D.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; GÓMEZ, J. M. “*Enhancement of the basic properties in FAU zeolites by impregnation with cesium hydroxide*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 81, n. 1-3, p. 313-320, 2005.
89. KRESNAWAHJUESA, O.; OLSON, D. H.; GORTE, R. J.; KÜHL, G. H. “*Removal of tetramethylammonium cations from zeolites*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 51, n. 3, p. 175-188, 2002.
90. TRIGUEIRO, F. E.; MONTEIRO, D. F. J.; ZOTIN, F. M. Z.; FALABELLA SOUSA-AGUIAR, E. “*Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations*”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, n. 1-2, p. 337-341, 2002.
91. FREUDE, D.; HUNGER, M.; PFEIFER, H.; SCHWIEGER, W. “*H-1 MAS NMR - Studies on the acidity of zeolites*”. *Chemical Physics Letters*, v. 128, n. 1, p. 62-66, 1986.
92. HUNGER, M. “*Bronsted acid sites in zeolites characterized by multinuclear solid-state NMR spectroscopy*”. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 39, n. 4, p. 345-393, 1997.
93. BELL, A.T.; PINES, A. *NMR Techniques in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1994, p. 139.
94. HUANG, M.; ADNOT, A.; KALIAGUINE, S. “*Cation framework interaction in alkali-cation-exchanged zeolites - An XPS study*”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 25, p. 10005-10010, 1992.

95. HUANG, M.; KALIAGUINE, S. "Zeolite basicity characterized by pyrrole chemisorption - An infrared study". *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, v. 88, n. 5, p. 751-758, 1992.
96. STÖCKER, M. "X-Ray photoelectron spectroscopy on zeolites and related materials". *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 6, n. 5-6, 235-257, 1996.
97. GIJZEMAN, O. L. J.; MENS, A. J. M.; VAN LENTHE, J. H.; MORTIER, W. J.; WECKHUYSEN, B. M. "The effect of chemical composition and structure on XPS binding energies in zeolites". *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 154, p. 1385-1392, 2004.
98. OKAMOTO, Y.; MAEZAWA, A.; KANE, H.; IMANAKA, T. "Electronic structure of zeolites studied by X-Ray photoelectron spectroscopy". *Journal of Catalysis*, v. 112, n. 2, p. 427-436, 1988.
99. BORGNA, A.; MAGNI, S.; SEPULVEDA, J.; PADRO, C.L.; APESTEGUIA, C.R. "Side-chain alkylation of toluene with methanol on Cs-exchanged NaY zeolites: effect of Cs loading". *Catalysis Letters*, v. 102, n. 1-2, p. 15-21, 2005.
100. ANAND, R.; MAHESWARI, R.; GORE, K.U.; KHAIRE, S.S.; CHUMBHALEA, V.R. "Isopropylation of naphthalene over modified faujasites: effect of steaming temperature on activity and selectivity". *Applied Catalysis A: General*, v. 249, n. 2, p. 265-272, 2003.
101. BRZOZOWSKI, R.; SKUPINSKI, W. "Zeolite pore entrance effect on shape selectivity in naphthalene isopropylation". *Journal of Catalysis*, v. 210, n. 2, p. 313-318, 2002.
102. TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B. (Eds.), *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, Amsterdam 2001.
103. KOLLER, H.; LOBO, R. F.; BURKETT, S. L.; DAVIS, M. E. "SiO···HOSi hydrogen-bonds in as-synthesized high-silica zeolites". *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 33, p. 12588-12596, 1995.
104. SHANTZ, D. F.; LOBO, R. F. "Two new silicate hydrates  $(C_{20}H_{30}N_2)_8 \cdot [Si_8O_{20}]_2 \cdot 110H_2O$  and  $(C_{20}H_{30}N_2)_4 \cdot [Si_8O_{20}] \cdot 42H_2O$ , and their implications for the role of non-covalent interactions in high-silica zeolite synthesis". *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 43, n. 1, p. 127-136, 2001.
105. DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. "Zeolite and molecular-sieve synthesis". *Chemistry of Materials*, v. 4, n. 4, p. 756-768, 1992.
106. VAUTIER-GIONGO, C.; PASTORE, H. O. "Micellization of CTAB in the presence of silicate anions and the exchange between bromide and silicate at the micelle surface: A step to understand the formation of mesoporous molecular sieves at extremely low surfactant and silicate concentrations". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 874-882, 2006.



107. ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K.; MILLAR, G.J.; ZHU, H.Y. “*Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA*”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 33, p. 6525-6531, 1997.
108. BACCILE, N.; LAURENT, G.; BONHOMME, C.; INNOCENZI, P.; BABONNEAU, F. “*Solid-state NMR characterization of the surfactant-silica interface in templated silicas: Acidic versus basic conditions*”. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 6, p. 1343-1354, 2007.
109. HAUKKA, S.; LAKOMMA, E. L.; ROOT, A. “*An IR and NMR study of the chemisorption of TiCl<sub>4</sub> on silica*”. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 19, p. 5085-5094, 1993.
110. CANNAS, C.; CASU, M.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G. J. “*Si-29 CPMAS NMR and near-IR study of sol-gel microporous silica with tunable surface area*”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 43-45, p. 3476-3482, 2005.
111. ZHAO, X. S.; LU, G. Q. “*Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study*”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 9, p. 1556-1561, 1998.
112. SINDORF, D. W.; MACIEL, G. E. “*<sup>29</sup>Si CP/MAS NMR studies of methylchlorosilane reactions on silica gel*”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 103, n. 14, p. 4263-4265, 1981.
113. LI, Q.; BROWN, S. E.; BROADBELT, L. J.; ZHENG, J.-G.; WU, N.Q. “*Synthesis and characterization of MCM-41-supported Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> base catalyst*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 59, n. 2-3, p. 105-111, 2003.
114. BRUNEL, D.; BLANC, A. C.; GARRONE, E.; ONIDA, B.; ROCCHINA, M.; NAGY, J. B.; MACQUARRIE, D. J. “*Spectroscopic studies on aminopropyl-containing micelle templated silican comparison of grafted and co-codensation routes*”. *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 142, p. 1395-1402, 2002.
115. LI, Z. H.; ROY, S. J.; ZOU, Y. Q.; BOWMAN, R. S. “*Long-term chemical and biological stability of surfactant modified zeolite*”. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 17, 2628-2632, 1998.
116. POOL, R.; BOLHUIS, P. G. “*Accurate free energies of micelle formation*”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 14, p. 6650-6657, 2005.
117. HITZ, S.; PRINS, R. “*Influence of template extraction on structure, activity, and stability of MCM-41 catalysts*”. *Journal of Catalysis*, v. 168, n. 2, p. 194-206, 1997.

118. WANG, X. G.; TSENG, Y. H.; CHAN, J. C. C.; CHENG, S. F. “*Catalytic applications of aminopropylated mesoporous silica prepared by a template-free route in flavanones synthesis*”. *Journal of Catalysis*, v. 233, n. 2, p. 266-275, 2005.
119. VALKENBERG, M. H.; HOELDERICH, W. F. “*Preparation and use of hybrid organic-inorganic catalysts*”. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 44, n. 2, p. 321-374, 2002.
120. ONO, Y.; BABA, T. “*Selective reactions over solid base catalysts*”. *Catalysis Today*, v. 38, n. 3, p. 321-337, 1997.
121. HÖLDERICH, W.; HESSE, M.; NÄUMANN, F. “*Zeolites - catalysts for organic syntheses*”. *Angewandte Chemie - International Edition in English*, v. 27, n. 2, p. 226-246, 1988.
122. ERNST, S.; BONGERS, T.; CASEL, C.; MUNSCH, S. “*Cesium-modified mesoporous molecular sieves as basic catalysts for Knoevenagel condensations*”. *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 125, p. 367-374, 1999.
123. JAENICKE, S.; CHUAH, G. K.; LIN, X. H.; HU, X. C. “*Organic-inorganic hybrid catalysts for acid- and base-catalyzed reactions*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35-36, p. 143-153, 2000.
124. LINSSEN, T.; CASSIERS, K.; COOL, P.; VANSANT, E. F. “*Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability*”. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 103, n. 2, p. 121-147, 2003.
125. TATSUMI, T.; KOYANO, K. A.; TANAKA, Y.; NAKATA, S. “*Mechanical stability of mesoporous materials, MCM-48 and MCM-41*”. *Journal of Porous Materials*, v. 6, n. 1, p. 13-17, 1999.

## APÊNDICE

## APÊNDICE A – Planilhas de síntese

## ➤ PLANILHA DE SÍNTESE DA AMOSTRA Me4-FAU

*Síntese do material Me4-FAU*

AIELLO, R.; BARRER, R. M.; J. Chem. Soc. A (1970) 1470.

Composição otimizada: 15 SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5 (TMA)<sub>2</sub>O : 3 Na<sub>2</sub>O : 500 H<sub>2</sub>O

Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável indep.			
Número de autoclaves =	3					
Massa do gel (g) =	120					
Reagentes	Proporção	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	Massa (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)	
SiO <sub>2</sub> aerosil 380	15	60,07	900,99	0,07	8,98	g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alcoa	1	85,96	85,96	0,01	0,86	g
TMAOH.5H <sub>2</sub> O	10	181,23	1812,30	0,15	18,06	g
H <sub>2</sub> O	500	18,01	9002,90	0,75	89,72	g
NaOH	6	39,97	239,83	0,02	2,39	g
		Soma=	12041,98		120,00	g

Massas que devem ser pesadas		
SiO <sub>2</sub>	8,98	g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	g
NaOH	2,39	g
TMAOH.5H <sub>2</sub> O	18,06	g
H <sub>2</sub> O	80,63	g*

\* Obs.: 49,7 % da massa do composto TMAOH.5H<sub>2</sub>O corresponde à massa de água

Preparação:			
1. Dissolva	18,06	g de TMAOH.5H <sub>2</sub> O em	80,63 g de H <sub>2</sub> O
2. Dissolva	2,39	g de NaOH em 1.	
3. Adicionar lentamente	0,86	g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
4. Adicionar lentamente	8,98	g de SiO <sub>2</sub> .	
5. Manter 2 h sob agitação e em seguida transferir para uma autoclave e tratar a 80°C por 14 dias.			

**Observação:** A síntese em autoclave deve ser estática, caso contrário a estrutura EAB é formada.

➤ PLANILHA DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41

**Síntese do material [CTA]Si-MCM-41 - Método A**

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997 (93) 193.*  
 “Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41”

Composição otimizada: 1 SiO<sub>2</sub> : 0,27 CTABr : 0,19 TMAOH : 40 H<sub>2</sub>O

Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável indep.			
N.º de autoclaves:	<b>8</b>	unidades				
Massa de Gel	<b>240</b>	g				
Reagentes	Proporção	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	m (g)	% mássica	Massa (g) no meio reacional	
SiO <sub>2</sub> -Aerosil 380	<b>1</b>	60,08	60,08	0,067	<b>16,09</b>	g
CTABr	<b>0,27</b>	364,45	98,40	0,110	<b>26,35</b>	g
TMAOH	<b>0,19</b>	91,15	17,32	0,019	<b>4,64</b>	g
H <sub>2</sub> O total	<b>40</b>	18,02	720,61	0,804	<b>192,93</b>	g
		<b>Soma=</b>	<b>896,42</b>		<b>240,00</b>	g

Massas que devem ser pesadas	
TMAOH.5H <sub>2</sub> O	<b>9,22</b> g*
CTABr	<b>26,35</b> g
H <sub>2</sub> O	<b>188,35</b> g
SiO <sub>2</sub>	<b>16,09</b> g

\* Obs.: 49,7 % da massa do composto TMAOH.5H<sub>2</sub>O corresponde à massa de água

Preparação:			
1. Dissolva	<b>9,2</b>	g de TMAOH.5H <sub>2</sub> O e	<b>26,3</b> g de CTMABr em
	<b>188,3</b>	g de água deionizada.	
2. Agite à temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.			
3. Adicionar lentamente	<b>16,1</b>	g de sílica a esta solução e homogeneizar.	
4. Manter 2 h sob agitação e em seguida colocar		<b>30</b>	g de mistura em
cada uma das	<b>8</b>	autoclaves.	

Envelhecer 24 h a 20°C, submeter a 150°C por 2 dias

**Síntese do material [CTA]Si-MCM-41 - Método B**

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K.; *Micropor. Mesopor. Mat.* (27) 207. "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology"

Composição otimizada: 1 SiO<sub>2</sub> : 0,3 CTABr : 11 NH<sub>3</sub> : 28 EtOH: 144 H<sub>2</sub>O

Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável indep.			
Massa do gel (g) =	150					
Solução de NH <sub>3</sub> =	25	%				
Reagentes	Proporção	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	Massa (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)	
TEOS	1	208,29	208,29	0,05	7,12	g
CTABr	0,3	364,45	109,33	0,02	3,74	g
NH <sub>3</sub>	11	17,02	187,26	0,04	6,40	g
Etanol*	28	46,06	1289,66	0,29	44,09	g
H <sub>2</sub> O	144	18,01	2592,84	0,59	88,65	g
		Soma=	4387,38		150,00	g

Massas que devem ser pesadas	
TEOS	7,12 g
CTABr	3,74 g
NH <sub>3</sub> - solução 25%	25,61 g
Etanol	37,79 g*
H <sub>2</sub> O	69,44 g**

\* Obs.: Uma parte do etanol vem do composto TEOS (1:4)

\*\* Obs.: 75% (m/m) da solução de NH<sub>3</sub> é água.

Preparação:	
1. Dissolva	25,6 g de solução de NH <sub>3</sub> e 3,7 g de CTABr em
69,4	g de água deionizada. Acrescente 37,8 g de EtOH.
2. Agite à temperatura de 30 °C até obtenção de solução incolor.	
3. Adicionar lentamente	7,1 g de TEOS a esta solução e homogeneizar.
4. Manter 2 h sob agitação e em seguida filtrar a mistura com abundância de água e secar a 60 °C	

## APÊNDICE B – Determinação do parâmetro $a_0$ por DRX

### ➤ DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CÚBICOS DE CELA UNITÁRIA DAS ZEÓLITAS Me<sub>4</sub>-Y

Lei de Bragg, para interferência construtiva:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)},$$

onde  $d$  é a distância interplanar  
 $\lambda$  é o comprimento de onda  
 $\theta$  é o ângulo de Bragg

**(Equação 1)**

Para um sistema cúbico, o parâmetro cúbico e a distância interplanar estão relacionados conforme descrito pela Equação 2.

$$a_0 = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}},$$

onde  $a_0$  é o parâmetro de cela unitária  
 $h$   $k$   $l$  são os índices de Miller

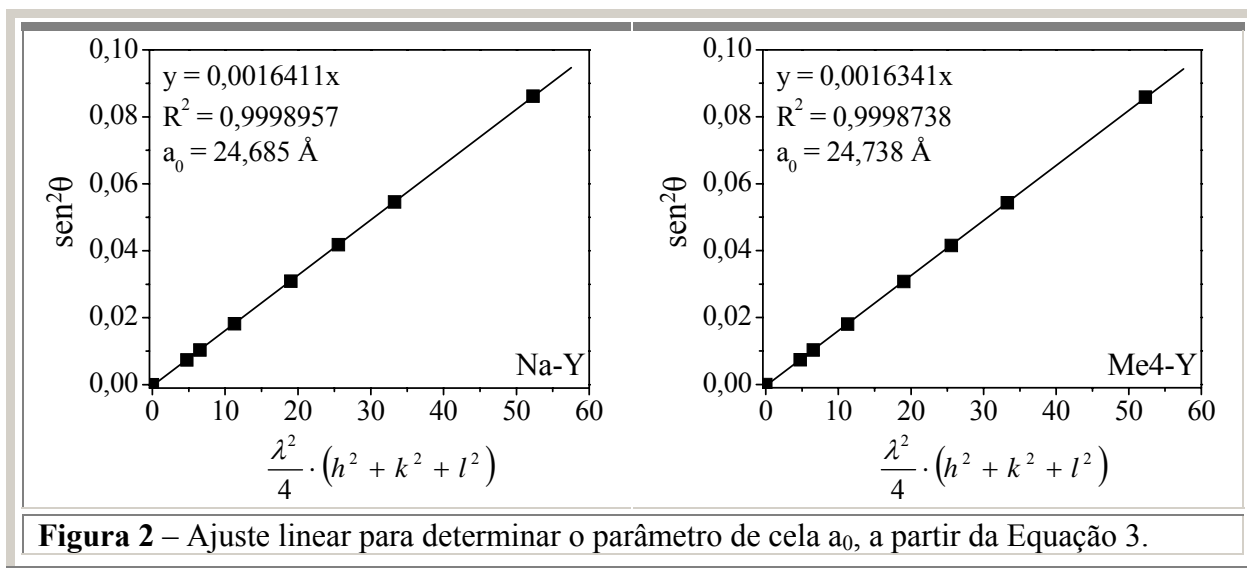
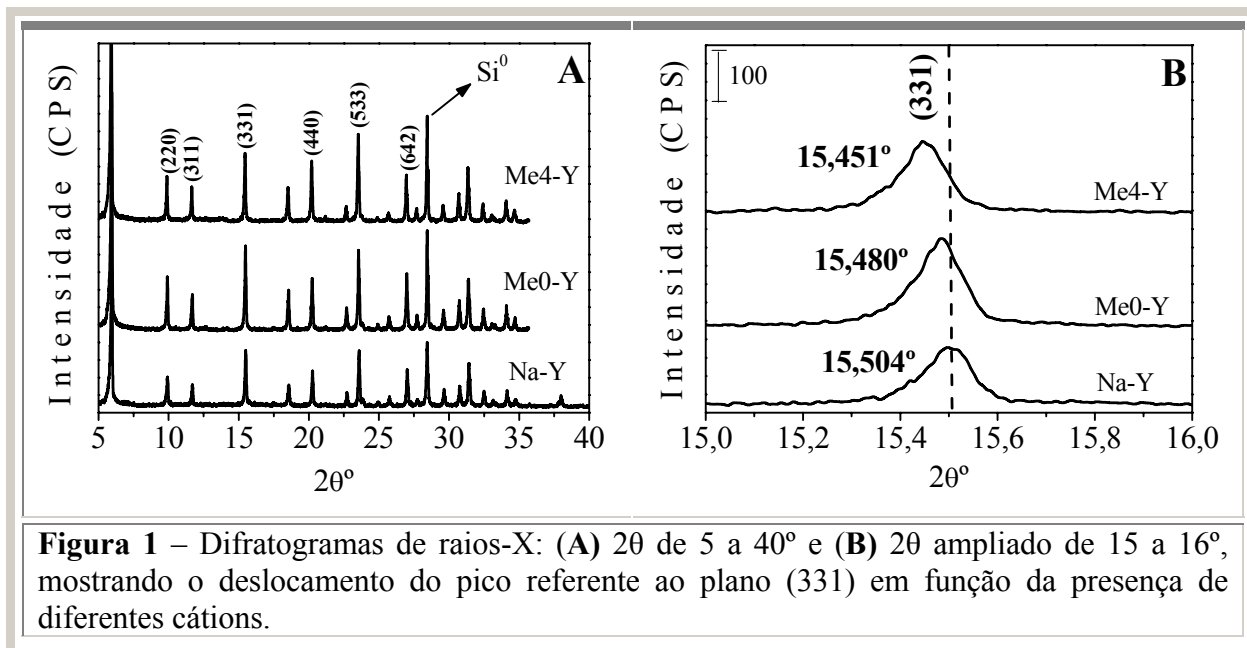
**(Equação 2)**

Combinando-se as Equações 1 e 2 obtém a Equação 3.

$$\sin^2 \theta = \frac{1}{(a_0)^2} \cdot \frac{\lambda^2}{4} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

**(Equação 3)**

As posições dos picos dos difratogramas, descritos na Figura 1, foram corrigidas tomando-se como referência a posição do padrão Si<sup>0</sup> misturado às amostras. Na Figura 2 está apresentado o ajuste matemático realizado para a determinação do parâmetro  $a_0$  das amostras Na-Y e Me<sub>4</sub>-Y.

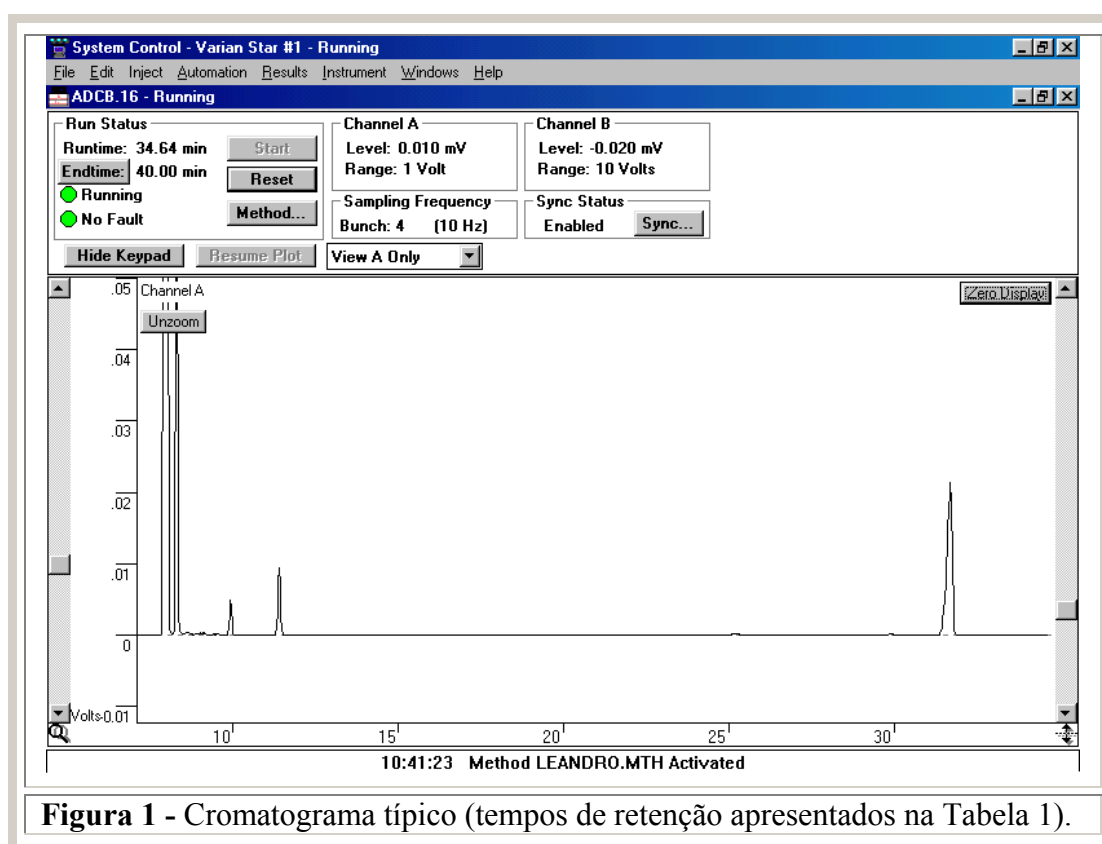


## APÊNDICE C - Cromatogramas

- CROMATOGRAMA TÍPICO: CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL ENTRE O BENZALDEÍDO E O CIANOACETATO DE ETILA

**Tabela 1** - Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica.

Nº	Composto	t <sub>ret.</sub> (min)
1	Tolueno (solvente)	7,9
2	n-octano (padrão interno)	8,3
3	Cianoacetato de etila (reagente 2)	10,1
4	Benzaldeído (reagente 1)	11,5
5	2-ciano-3-fenilacrilato de etila (produto)	32,0



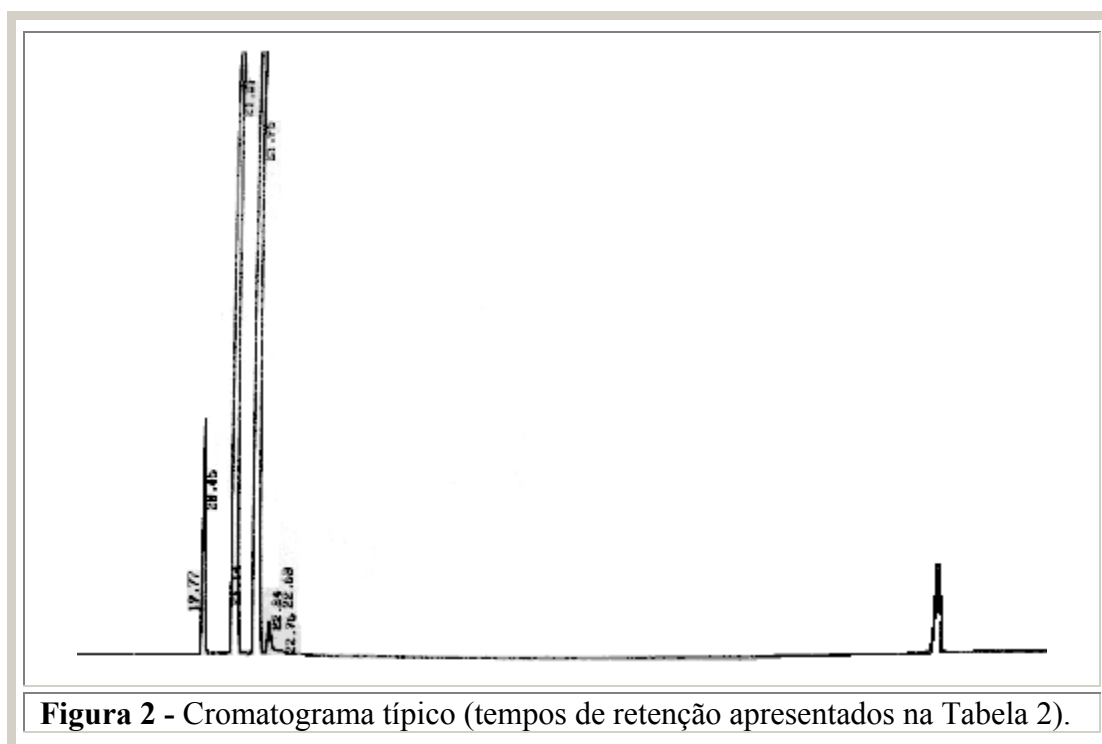
**Figura 1** - Cromatograma típico (tempos de retenção apresentados na Tabela 1).



- CROMATOGRAMA TÍPICO: CONDENSAÇÃO DE CLAISEN-SCHMIDT ENTRE O BENZALDEÍDO E A ACETOFENONA

**Tabela 2** - Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica.

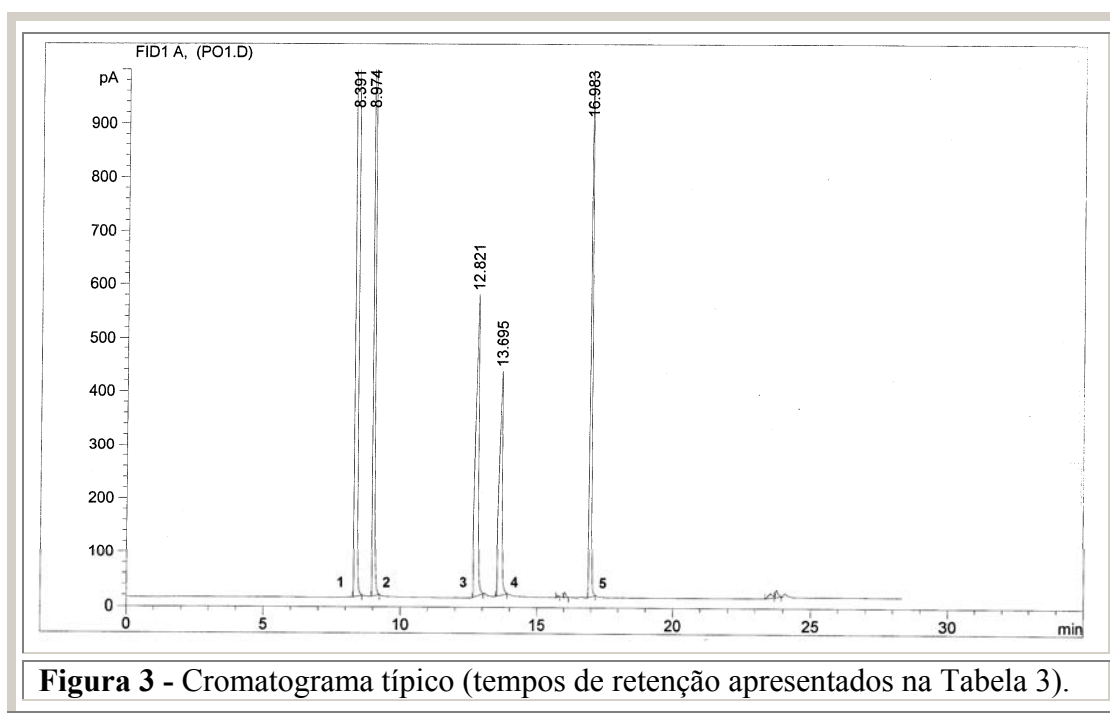
Nº	Composto	t <sub>ret.</sub> (min)
2	n-octano (padrão interno)	19,6
3	Benzaldeído (reagente 1)	21,1
4	Acetofenona (reagente 2)	21,7
5	Produto	41,5



➤ CROMATOGRAMA TÍPICO: ALCOÓLISE DO ÓXIDO DE PROPILENO COM METANOL

**Tabela 3** - Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica.

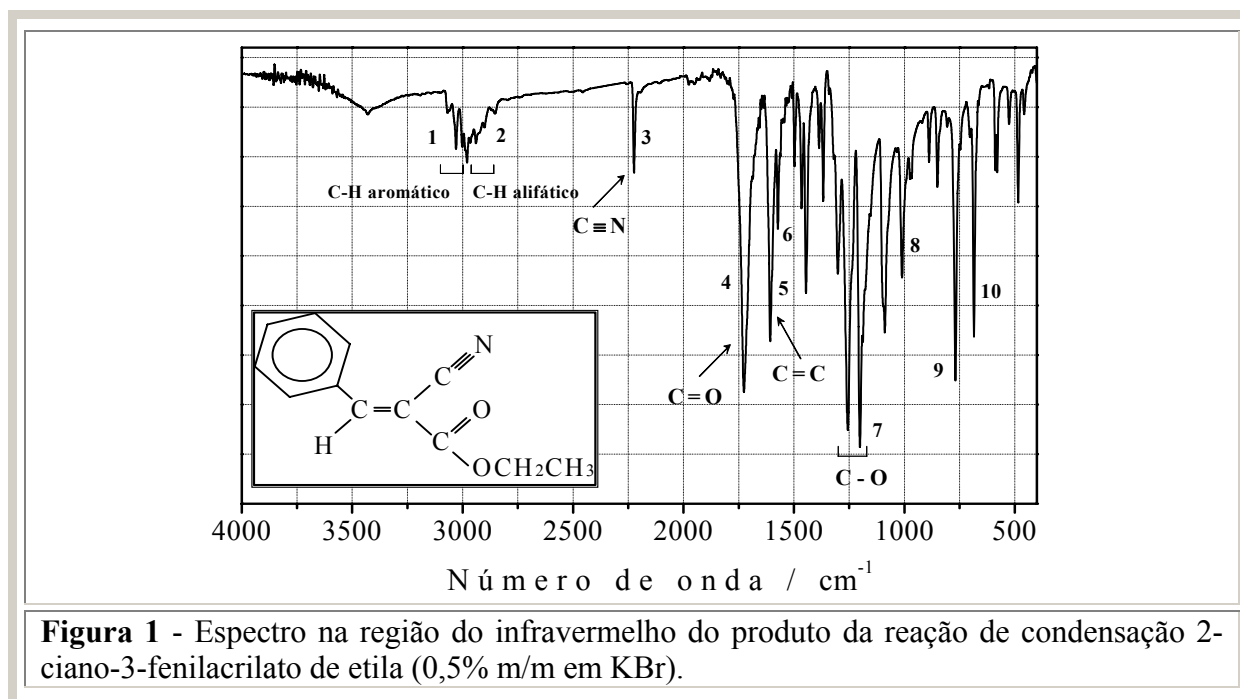
Nº	Composto	t <sub>ret.</sub> (min)
1	Metanol (reagente 1)	8,4
2	Óxido de propileno (reagente 2)	9,0
3	1-metoxi-2-propanol (produto 1)	12,8
4	2-metoxi-propanol (produto 2)	13,7
5	n-octano (padrão interno)	17,0



**Figura 3** - Cromatograma típico (tempos de retenção apresentados na Tabela 3).

## APÊNDICE D – Caracterização do produto da reação de Knoevenagel

- CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL (REAÇÃO ENTRE BENZALDEÍDO E CIANOACETATO DE ETILA)



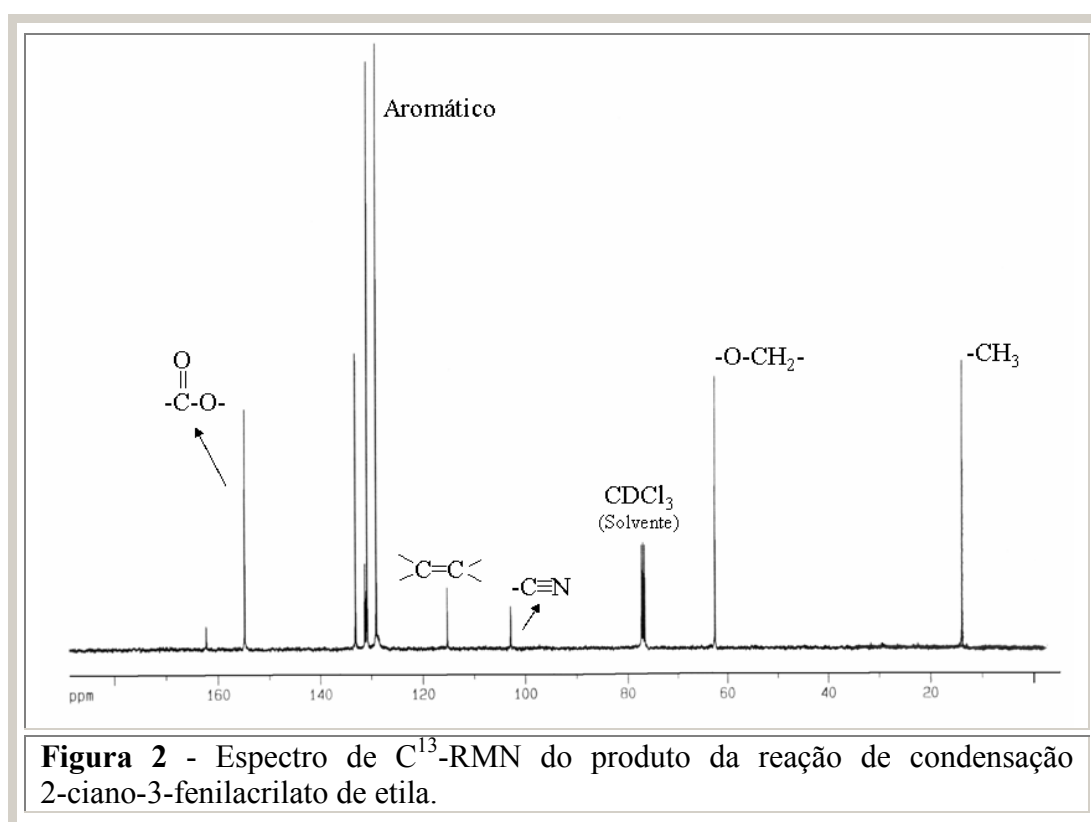
**Tabela 1** – Atribuições dos sinais observados no espectro da Figura 1\*.

Nº	Deformação / Estiramento	Nº. de onda (cm <sup>-1</sup> )
1 e 2	Estiramento de C-H	3076-2847
3	Estiramento de C≡N	2222
4	Estiramento de C=O	1731
5	Estiramento C=C	1608
6	Estiramento C=C do anel aromático	1571
7	Estiramento de C-O	1261 e 1197
8	Estiramento simétrico de C-O-C	1006
9	Deformação angular fora do plano de C-H	770
10	Deformação angular fora do plano de C=C	690

\* Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D.; Kiemle, D. J. "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 7th edition, John Wiley & Sons Inc, 2003.

**Tabela 2** - % Mássica teórica e observada na análise elemental de C,H e N.

Elementos	Massa Atômica	Nº de Átomos	% Mássica teórica (m/m)	% Mássica observada (m/m)
C	12,01	12	69,55	68,6
H	1,01	17	8,27	8,3
N	14,00	1	6,76	7,1
O	15,99	2	15,43	...



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Influência do teor de alumínio sobre a carga teórica localizada sobre os átomos de oxigênio ( $-\delta_{\text{Oxigênio}}$ ) para zeólitas (a) protônicas ou contendo (b) Na, (c) K e (d) Cs. ....	6
<b>Figura 2.2</b> – Diagrama esquemático de uma zeólita com estrutura faujasita (FAU). À esquerda: unidades de construção. À direita: estrutura faujasita.....	7
<b>Figura 2.3</b> – (a) Diagrama esquemático de uma zeólita com estrutura faujasita e (b) moléculas ocluídas na supercavidade. ....	9
<b>Figura 2.4</b> – Sílica mesoporosa SiMCM-41 com poros preenchidos com o agente direcionador $\text{CTA}^+$ ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+$ ). ....	10
<b>Figura 2.5</b> - Arranjo $(\text{SiO}_3)\text{SiO}^-$ da sílica mesoporosa SiMCM-41.....	14
<b>Figura 2.6</b> – Funcionalização da superfície de uma peneira molecular mesoporosa. (a) contendo o direcionador de estrutura orgânico, (b) superfície com condensação parcial de grupos silanóis $\equiv\text{SiOH}$ e (c) superfície funcionalizada. ....	15
<b>Figura 2.7</b> – Atividade na condensação de Knoevenagel a 80 °C em função do pKa do grupo metilênico (composto 2, Equação 2.3); catalisador: zeólita 4A impregnada com $\text{Na}_2\text{CO}_3$ [retirada da referência 57]......	16
<b>Figura 2.8</b> – Alguns produtos da condensação da acetona. ....	20
<b>Figura 2.9</b> – Configuração de sítios ácidos e básicos na reação de alquilação do tolueno. ....	23
<b>Figura 3.1</b> – Obtenção das isotermas de troca-iônica das amostras Mei-Y.....	25
<b>Figura 3.2</b> - Preparação dos catalisadores funcionalizados: (I) Síntese do material $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 (Catalisador A); (II) remoção do cátion $\text{CTA}^+$ através da calcinação; (III) funcionalização da sílica SiMCM-41 (Catalisador B) através do tratamento com APTES; (IV) impregnação do acetato de cério ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{CsO}_2$ ) na sílica SiMCM-41 (Catalisador B) seguido de calcinação. ....	29
<b>Figura 3.3</b> – Sistema utilizado no pré-tratamento das amostras e nas medidas de espectroscopia na região do infravermelho. ....	32
<b>Figura 3.4</b> - Sistema reacional A contendo seis reatores de 1 mL cada. (a) e (b) Sistema reacional sendo montado e (c) reatores imersos em banho termostatizado.....	35
<b>Figura 3.5</b> - Sistema reacional B. (a) Sistema reacional sendo montado e (b) reator encamisado com o condensador acoplado.....	35
<b>Figura 3.6</b> - Sistema reacional C. (a) Sistema reacional sendo montado e (b) reator com o manômetro acoplado. ....	37

<b>Figura 4.1</b> - Cinética de troca iônica a 40 °C do cátion sódio pelo tetrametilamônio a uma concentração de 0,05 mol/L.....	41
<b>Figura 4.2</b> - Isotermas de troca iônica da zeólita Y empregando diferentes frações molares de cátions metilamônio.....	41
<b>Figura 4.3</b> – Troca iônica do cátion Na <sup>+</sup> por um cátion Me <sup>i+</sup> na supercavidade da zeólita faujasita.....	43
<b>Figura 4.4</b> - Esquema da zeólita faujasita com a localização dos sítios cristalográficos I, I', II e III [retirada da referência 84].....	44
<b>Figura 4.5</b> - Parâmetro de cela unitária (a <sub>0</sub> - D) da zeólita Y em função do volume do cátion. Amostras com a máxima porcentagem de troca.....	47
<b>Figura 4.6</b> - Difratoformas de raios-X (DRX) da amostra Na-Y e trocada com o cátion tetrametilamônio. Mostrado o pico de difração referente ao plano (331). .....	47
<b>Figura 4.7</b> – (A) Isotermas de fisissorção de nitrogênio para as amostras com máximo teor de troca iônica e (B) volume de microporos para a zeólita faujasita contendo diferentes teores de cátions metilamônio.....	49
<b>Figuras 4.8</b> – (A) Curvas de análise termogravimétrica das zeólitas trocadas com os cátions metilamônio e (B) curvas derivadas das termogravimetrias. ....	49
<b>Figura 4.9</b> – Perda de massa e temperatura de desidroxilação para amostras contendo diferentes cátions com máximo grau de troca. ....	51
<b>Figura 4.10</b> – Curvas de ATG das zeólitas com diferentes teores dos cátions metilamônio. % de troca iônica - Me <sub>0</sub> -Y: (a) 0 %, (b) 15,0 %, (c) 29,8 %, (d) 48,0 %, (e) 56,3 %, (f) 60,1 %, (g) 74,0 %; Me <sub>1</sub> -Y: (a) 0 %, (b) 12,6 %, (c) 41,5 %, (d) 51,0 %, (e) 55,4 %, (f) 62,2 %, (g) 71,4 %; Me <sub>3</sub> -Y: (a) 0 %, (b) 5,0 %, (c) 12,7 %, (d) 17,2 %, (e) 23,5 %, (f) 34,3 %, (g) 52,2 %; Me <sub>4</sub> -Y: (a) 0 %, (b) 1,0 %, (c) 4,0 %, (d) 7,4 %, (e) 16,0 %, (f) 24,4 %, (g) 35,0 %. .....	52
<b>Figura 4.11</b> – Moléculas de H <sub>2</sub> O por cela unitária em função do grau de troca iônica.....	53
<b>Figura 4.12</b> – Difratoformas de raios-X com aquecimento <i>in situ</i> para as zeólitas Na-Y, Me <sub>0</sub> -Y, Me <sub>1</sub> -Y, Me <sub>3</sub> -Y e Me <sub>4</sub> -Y com o máximo grau de troca iônica. ....	54
<b>Figura 4.13</b> – Parâmetros de cela unitária em função da temperatura para as zeólitas (A) Na-Y e (B) Me <sub>0</sub> -Y, Me <sub>1</sub> -Y, Me <sub>3</sub> -Y e Me <sub>4</sub> -Y com o máximo grau de troca iônica.....	54
<b>Figura 4.14</b> – (A) Máximo grau de troca iônica e (B) mol de cátion / g de zeólita para os cátions Me <sup>i+</sup> nas zeólitas Y e X.....	56
<b>Figura 4.15</b> – <sup>1</sup> H MAS RMN das amostras Me <sup>i+</sup> -FAU (zeólitas Y e X). ....	57
<b>Figuras 4.16</b> – DTP-CO <sub>2</sub> das amostras de zeólitas faujasita contendo os cátions H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> e Cs <sup>+</sup> . ....	60

<b>Figura 4.17</b> – Adsorção de pirrol sobre o ânion oxigênio de uma zeólita.....	60
<b>Figuras 4.18</b> – Espectros na região do infravermelho de pirrol adsorvido sobre as zeólitas (A) Na-Y, (B) Cs-Y e (C) Me0-Y.....	61
<b>Figura 4.19</b> – Intensidade relativa dos espectros de infravermelho na região de adsorção do pirrol. ....	63
<b>Figuras 4.20</b> - Espectros na região do infravermelho de pirrol adsorvido sobre as zeólitas Mei-Y tratadas a 100 °C por 90 min (espectros subtraídos).....	65
<b>Figura 4.21</b> – Espectro de XPS da amostra Me1-Y, com máximo grau de troca pelo cátion Me1 (TI = 71%). No detalhe está apresentada a região do O1s. ....	67
<b>Figura 4.22</b> – Espectros de XPS (linhas do Si2p, Al2p, Na1s e O1s) das amostras Mei-Y com máximo grau de troca iônica. ....	68
<b>Figura 4.23</b> – Espectros de XPS (linhas do Si2p, Al2p, Na1s e O1s) da amostra Me1-Y com diferentes graus de troca iônica. ....	69
<b>Figura 4.24</b> – Espectros de XPS das amostras Mei-Y: (A) máximo grau de troca iônica e (B) amostras Me1-Y com diferentes teores de troca iônica.....	70
<b>Figura 4.25</b> – (A) Conversão de benzaldeído e (B) seletividade na condensação de Knoevenagel, empregando-se os catalisadores Mei-Y com diferentes teores dos cátions metilamônio. 3 h de reação, 100 °C e 2 % em massa de catalisador.....	72
<b>Figura 4.26</b> – (A) Condensação de Knoevenagel, 3 h de reação, 60 °C e 5 % em massa de catalisador e (B) condensação de Claisen-Schmidt, 6 h de reação, 140 °C e 5 % em massa de catalisador.....	74
<b>Figura 4.27</b> – Comparação da atividade dos catalisadores Cs-X e Me1-X ao longo do tempo: (A) condensação de Knoevenagel (60 °C e 5 % em massa de catalisador) e (B) condensação de Claisen-Schmidt (140 °C e 15 % em massa de catalisador). ....	75
<b>Figura 4.28</b> – Atividade catalítica das zeólitas Mei-Y e Mei-X na alcoólise do óxido de propileno com metanol. (A) conversão do óxido de propileno, (B) razão molar entre 1-metóxi-2-propanol (1M2P) e 2-metóxi-1-propanol (2M1P), (C) seletividade a 1M2P + 2M1P (CH <sub>3</sub> O(PrO)H) e (D) seletividade ao éter mono-metílico de di-propileno glicol (DPGME – mistura de isômeros CH <sub>3</sub> O(PrO) <sub>2</sub> H). ....	79
<b>Figura 4.29</b> – Formação do monômero CH <sub>3</sub> O(PrO)H (1M2P e 2M1P) e do dímero CH <sub>3</sub> O(PrO) <sub>2</sub> H (DPGME) nos canais das zeólitas Mei-FAU: (A) formação preferencial do monômero, (B) formação dificultada do dímero e (C) formação bastante dificultada do dímero nos canais de uma zeólita contendo um cátion C <sup>+</sup> de maior dimensão. ....	80
<b>Figura 5.1</b> – Difração de raios-X das amostras Me4-Y: (1) troca iônica e (2) síntese.....	82

- Figuras 5.2** – (A) Curvas termogravimétricas e (B) derivadas das curvas termogravimétricas: (1) troca com o cátion  $\text{Me4}^+$  e (2) síntese na presença do cátion  $\text{Me4}^+$  ..... 82
- Figura 5.3** – Ressonância magnética nuclear do  $^{27}\text{Al}$  (MAS RMN), das amostras Na-Y comercial e  $\text{Me4-Y}$  sintetizada. .... 83
- Figura 5.4** – Conversão de benzaldeído na condensação de Knoevenagel utilizando-se as zeólitas  $\text{Me4-Y}$  preparadas por troca iônica e por síntese. .... 83
- Figura 5.5** – Direcionadores orgânico de estruturas (veja Tabela 5.1). .... 85
- Figura 5.6** – Difratoogramas de raios-X das amostras de peneiras moleculares como sintetizadas. .... 86
- Figura 5.7** – Conversão de benzaldeído na condensação de Knoevenagel (em tolueno como solvente) utilizando-se diferentes peneiras moleculares como sintetizadas, a 30 °C, 1 h de reação e 5 % em massa de catalisador. .... 89
- Figura 5.8** – Etapas na síntese da zeólita MFI contendo apenas silício e o cátion  $\text{TPA}^+$ : mecanismo “mão-na-luva”. .... 91
- Figura 6.1** – (A) Difração de raios-X da amostra  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  e (B) isoterma de fisissorção de nitrogênio da amostra  $\text{SiMCM-41}$  calcinada. .... 92
- Figura 6.2** – Micrografia da amostra  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  e distribuição do tamanho de partículas. .... 93
- Figura 6.3** – Análise termogravimétrica da amostra  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$ . .... 93
- Figura 6.4** – Espectros de MAS RMN (DP e CP) do  $^{29}\text{Si}$  para as amostras (a)  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  como sintetizada e (b)  $\text{Si-MCM-41}$  calcinada. .... 95
- Figura 6.5** – Representação esquemática da transformação dos grupos  $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$  em  $\equiv\text{SiOH}$  (mostrado o Si Q<sup>3</sup>) após calcinação da amostra  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  a 520 °C. .... 96
- Figura 6.6** – Espectro de XPS do O1s para as amostras (a)  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  como sintetizada e (b)  $\text{Si-MCM-41}$  calcinada. .... 97
- Figura 6.7** - Conversão de benzaldeído em função do tempo para diferentes temperaturas de reação (45 % em massa de catalisador). .... 98
- Figura 6.8** - Catalisador  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  reutilizado quatro vezes: (A) Conversão de benzaldeído em função do tempo e (B) após 6 h (50 °C e 45 % em massa de catalisador). .... 99
- Figura 6.9** - Prováveis etapas na condensação do benzaldeído com o cianoacetato de etila empregando o catalisador  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$ . .... 99
- Figura 6.10** - (A) Análise termogravimétrica e (B) derivada da perda de massa para o catalisador  $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$  antes e após o uso. .... 100



- Figura 6.11** – Difractogramas de raios-X das amostras de [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 utilizadas quatro vezes. .... 101
- Figura 6.12** – Molécula de surfactante (cátion CTA<sup>+</sup>) e um agregado micelar, indicando a interação das caudas apolares formando um centro hidrofóbico. .... 102
- Figura 6.13** - Processo de troca iônica entre o cátion tensoativo CTA<sup>+</sup> e o cátion TMA<sup>+</sup>, na amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41, com o objetivo de aumentar a acessibilidade dos reagentes aos sítios básicos ≡SiO<sup>-</sup>. .... 103
- Figura 6.14** - Troca iônica sem o controle do pH, 10 min após o início: pH da suspensão em função da concentração de cloreto de tetrametilamônio. .... 104
- Figura 6.15** - Consumo de prótons em função do tempo, durante a titulação das amostras de [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41, com o controle do pH em sete. .... 104
- Figura 6.16** - Difractogramas de raios-X das sílicas mesoporosas: (a) como sintetizada e (b-d) modificadas em meio aquoso mantendo pH igual a sete. .... 108
- Figura 6.17** – (A) Isotermas de fisissorção de nitrogênio das peneiras moleculares SiMCM-41 e (B) distribuição do diâmetro de poros. Pontos cheios: adsorção e pontos vazados: dessorção. ■ e □ SiMCM-41 calcinada, ▲ e Δ [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 trocada 24 h com TMACl a pH = 7, ● e ○ [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 como sintetizada. .... 109
- Figura 6.18** – Amostra de [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41, com os cátions CTA<sup>+</sup> presentes de forma desordenada no interior dos poros. .... 109
- Figura 6.19** - Conversão do benzaldeído em função do tempo para os catalisadores modificados por troca iônica (50 °C e 10 % e massa de catalisador). .... 110
- Figura 7.1** – Diferentes catalisadores a base de SiMCM-41. .... 111
- Figura 7.2** – Micrografia da amostra [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 (método B) e distribuição do tamanho de partículas. .... 112
- Figura 7.3** – Difração de raios-X das amostras de SiMCM-41: (1) [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41, (2) SiMCM-41, (3) AP/SiMCM-41, (4) CsOAc/SiMCM-41 não calcinada e (5) Cs<sub>2</sub>O/SiMCM-41 calcinada. .... 113
- Figura 7.4** – (A) Isotermas de adsorção de nitrogênio e (B) distribuição de poros BJH das peneiras moleculares SiMCM-41: (1) SiMCM-41, (2) AP/SiMCM-41, (3) CsOAc/SiMCM-41 não calcinada, (4) Cs<sub>2</sub>O/SiMCM-41 calcinada e (5) [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41. Pontos cheios: adsorção e pontos vazios: dessorção. .... 115
- Figura 7.5** – Espectros de MAS RMN com polarização cruzada com <sup>1</sup>H do <sup>29</sup>Si para as amostras: (1) [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41, (2) SiMCM-41, (3) AP/SiMCM-41e (4) Cs<sub>2</sub>O/SiMCM-41. .... 116

- Figura 7.6** – Espectros de  $^1\text{H}$  MAS RMN das amostras: (A)  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41, (B) AP/SiMCM-41 e (C)  $\text{Cs}_2\text{O}$ /SiMCM-41. .... 117
- Figura 7.7** – DTP- $\text{CO}_2$  das amostras: (1) SiMCM-41 e (2)  $\text{Cs}_2\text{O}$ /SiMCM-41..... 118
- Figura 7.8** – Conversão de benzaldeído em função do tempo utilizando o catalisador  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41, e uma vazão de 8 mL/h de uma solução 0,5 mol/L dos reagentes em tolueno. ... 123
- Figura 7.9** – Termogramas do catalisador (1)  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41 e (2) após 100 h de uso. 123
- Figura 7.10** – Difratoogramas das amostras de  $[\text{CTA}^+]$ -SiMCM-41: (1) como sintetizada, (2) pressionada a 8 ton/cm<sup>2</sup> e (3) após ser utilizada por 100 h na condensação de Knoevenagel. .... 124

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Características dos poros e menor razão molar Si/Al encontrada em algumas peneiras moleculares [28].	8
<b>Tabela 3.1</b> – Volume de solução estoque adicionada a 500 mL de H <sub>2</sub> O deionizada, para se obter a solução inicial (S <sub>0</sub> ) na qual se realizou a troca iônica.	25
<b>Tabela 4.1</b> - Estimativa do volume dos cátions, V <sub>c</sub> , e da máxima porcentagem de troca iônica para as zeólitas Y.	42
<b>Tabela 4.2</b> - Diferença observada entre os raios do cátion hidratado e não hidratado do Na, Cs e Me <sub>4</sub> [86].	46
<b>Tabela 4.3</b> - Reações que ocorrem durante a decomposição dos cátions [89] (Z = zeólita).	50
<b>Tabela 4.4</b> - Perda de massa e cálculo da razão cátion / Al, determinado por análise química e por termogravimetria.	51
<b>Tabela 4.5</b> - Estimativa do volume dos cátions, V <sub>c</sub> , e da máxima porcentagem de troca iônica para as zeólitas X.	55
<b>Tabela 4.6</b> – Composição detalhada de algumas amostras de zeólitas Mei-FAU.	58
<b>Tabela 4.7</b> – Posição dos picos de <sup>1</sup> H MAS RMN e <sup>13</sup> C MAS RMN.	58
<b>Tabela 4.8</b> – Energias de ligação BE-O1s para as amostras Mei-Y com o máximo grau de troca iônica.	68
<b>Tabela 4.9</b> – Energias de ligação BE-O1s para a amostra Me1-Y com diferentes graus de troca iônica.	69
<b>Tabela 4.10</b> – Catalisadores Me1-Y e Me1-X utilizados quatro vezes na condensação de Knoevenagel (3 h, 60 °C, 5 % em massa de catalisador).	76
<b>Tabela 5.1</b> - Direcionadores orgânico de estruturas (DOE), suas abreviações e as estruturas formadas. De 1 a 5: aminas e de 6 a 10: cátions alquilamônio.	85
<b>Tabela 6.1</b> – Áreas relativas (%) nos espectros de MAS RMN do <sup>29</sup> Si (DP e CP) das amostras de SiMCM-41 como sintetizada e calcinada.	95
<b>Tabela 6.2</b> - Perda de massa observada na análise termogravimétrica.	100
<b>Tabela 6.3</b> - Composição das peneiras moleculares SiMCM-41 modificadas.	107
<b>Tabela 7.1</b> – Resultados da caracterização das peneiras moleculares SiMCM-41, obtidos a partir da difração de raios-X e da fisissorção de nitrogênio.	113
<b>Tabela 7.2</b> – Composição química das peneiras moleculares SiMCM-41.	114

**Tabela 7.3** – Conversão do benzaldeído empregando diferentes catalisadores SiMCM-41 A-D (30 °C e 1,9 m/m % de catalisador) e tolueno como solvente. .... 121

**Tabela 7.4** – Conversão do benzaldeído empregando diferentes catalisadores SiMCM-41 A-D (30 °C e 1,9 m/m % de catalisador) sem solvente. .... 121