UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

TESE DE DOUTORADO

Condensação aldólica entre furfural e acetona na presença de catalisadores nanoestruturados de sílica funcionalizada com bases orgânicas

VINICIUS WYSE FARIA

Rio de janeiro

2018

Vinícius Wyse Faria

Condensação aldólica entre furfural e acetona na presença de catalisadores nanoestruturados de sílica funcionalizada com bases orgânicas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio José de Araujo Mota

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

Wf219cc

Wyse Faria, Vinícius
Condensação aldólica entre furfural e acetona na presença de catalisadores nanoestruturados de sílica mesoporosa funcionalizada com bases orgânicas / Vinícius Wyse Faria. -- Rio de Janeiro, 2018.
131 f.

Orientador: Cláudio José de Araújo Mota.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. MCM-41. 2. SBA-15. 3. furfural. 4. bioquerosene de aviação. 5. condensação aldólica. I. de Araújo Mota, Cláudio José , orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Vinícius Wyse Faria

CONDENSAÇÃO ALDÓLICA ENTRE FURFURAL E ACETONA NA PRESENÇA DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE SÍLICA MESOPOROSA FUNCIONALIZADA COM BASES ORGÂNICAS

Tese apresentada ao programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte de requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em ciências.

Aprovado em 17/05/2018

BANCA EXAMINADORA

Cláudio José de Araújo Mota, DSc.-EQ/IQ/UFRJ (Orientador)

Marco André Fraga, DSc.-INT

Michelle Jakeline Cunha Rezende, DSc.-IQ/UFRJ

Ana Maria Rocco,Dsc.-EQ/UFRJ

Luiz Antônio D'Ávila, Dsc.-EQ/UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais José e Carmen pela educação, carinho e incentivo durante toda a minha vida. A minha irmã Olívia, cunhado Lisandro e em especial ao meu sobrinho, amigo, Gustavo pelo amor, companheirismo, apoio. A tia e amiga Angela pelo carinho e incentivo ao estudo desde a minha infância. Ao meu tio Roberto pela amizade e conversas animadas.

Agradeço ao meu orientador Cláudio pelos ensinamentos, sugestões e críticas construtivas principalmente em reuniões de grupo que me proporcionaram avaliações periódicas do meu trabalho e conhecimentos sobre catálise.

Agradeço aos meus amigos os quais fiz no Rio de Janeiro Felipe Gomide, Gustavo, Guilherme, dona Rita, Maria, Christian, Vinícios, Edgar, Felipe Carvalho, Jhon, Jaqueline, Camila, Leandro, Sebastião, Davi, Igor, Fábio, Anderson e Aryane. Nossas histórias estão registradas na memória. Agradeço aos meus amigos Alice, Bruno e Carla. Obrigado pela espontaneidade e conversas cruzadas mesmo que infrequentes.

Agradeço ao grupo do LARHCO, em especial a Ana por me ensinar as técnicas de preparo dos materiais. A Bianca por seu auxílio em análises químicas em bancada. Ao Leonardo pela ajuda no início de meus primeiros experimentos no laboratório. Aos demais colegas de bancada que conviveram comigo durante este período da minha vida.

Agradeço a professora Rosane e ao técnico Leandro pelo suporte na caracterização de RMN no instituto de Química da UFRJ. Ao Germildo, pelas caracterizações por fisissorção de N_2. Agradeço ao professor Leonardo por sua ajuda na caracterização de espalhamento por raios-X em baixo ângulo.

Obrigado a todas as pessoas que me ajudaram no trabalho diretamente ou indiretamente para que eu conquistasse este sonho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a avaliação catalítica de sílica mesoporosa tipo MCM-41 e SBA-15 funcionalizada com compostos orgânicos nitrogenados (CON) em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona. Os materiais silicatos foram preparados por dois diferentes métodos de funcionalização: co-condensação e pós-síntese. A caracterização dos materiais foi realizada por meio de técnicas de análise elementar CHN, espalhamento de raios-x em baixo ângulo (SAXS), termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho (IV), fisissorção de nitrogênio e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (RMN). A estrutura dos materiais manteve um arranjo estrutural hexagonal ordenado após a funcionalização segundo a técnica SAXS. A técnica de fisissorção de N_2 permitiu identificar que os materiais são mesoporos. A área superficial dos materiais funcionalizados diminuiu ao comparar a MCM-41 e SBA-15 puros. A funcionalização dos compostos organosilanos na sílica foi confirmada através de análise elementar CHN, RMN de ^{29}Si e ^{13}C e IV. Os CON foram testados em reações de condensação aldólica entre furfural e acetona com melhor atividade catalítica 1,5,7-Triaza Biciclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) comparado ao 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) e Piperazina (PIP). Todos os catalisadores heterogêneos apresentaram atividade em reação. O catalisador MCM-41-TBD teve melhor rendimento de 4-(2-furil)-3-buten-2-ona (F-Ac) do que MCM-41-APTES e MCM-41-PIP. De forma similar, o catalisador SBA-15-TBD foi mais ativo do que os catalisadores SBA-15-APTES e SBA-15-PIP devido a maior força básica. Os catalisadores SBA-15 funcionalizados foram mais ativos do que os catalisadores MCM-41 funcionalizados devido a maior área superficial, tamanho do diâmetro e volume de poro. O catalisador MCM-41-TBD(PS) teve maior atividade catalítica do que MCM-41-TBD possivelmente pela melhor distribuição dos sítios básicos. A comparação entre dois catalisadores SBA-15 funcionalizados com TBD preparados por métodos diferentes, mostrou que as atividades catalíticas entre SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS) foram similares. O catalisador MCM-41-TBD(PS) foi reutilizado pelo menos quatro vezes. Em testes catalíticos realizados com MCM-41-S, identificou-se boa atividade catalítica de ânions siláxi associados ao cátion CTA^+ do surfactante, entretanto, após o primeiro uso, o rendimento de F-Ac caiu drasticamente devido ao efeito da lixiviação.

Palavras-chave: MCM-41, SBA-15, furfural, bioquerosene, condensação aldólica.

ABSTRACT

The aim of this work is catalytic evaluation of modified MCM-41 and SBA-15 silica mesoporous in aldol condensation between furfural and acetone. Silicate materials were prepared by nitrogen organic compounds (NOC) functionalization via co-condensation and grafting methods. Characterization of materials was studied by small-angle X-ray scattering (SAXS), elementar analysis CHN, nuclear magnetic resonance (NMR) ^{29}Si and ^{13}C, nitrogen adsorption-desorption, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy (IR). Modified silica structure MCM-41 and SBA-15 still remained hexagonal ordered framework after functionalization according to the Miller index standard in SAXS. They were identified mesoporous silica measured by the nitrogen adsorption-desorption. Moreover, the specific surface area and pore volume decreased after functionalization of silica when compared with pure silica MCM-41 and SBA-15. It is proved those organic groups were bounded to silica matrix by IR, CHN elemental analysis, ^{29}Si and ^{13}C NMR techniques. NOC were evaluated in the aldol condensation. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene(TBD) is the best catalyst that it has highest (4-(2-furyl)-3-buten-2-one) F-Ac yield compared with piperazine(PIP) and (3-Aminopropyil)triethoxysilane(APTES). All heterogeneous catalysts were active in reaction. MCM-41-TBD exhibited the best F-Ac yields in comparison with MCM-41-APTES and MCM-41-PIP. Similarly, SBA-15 functionalized by TBD had the best catalytic performance due to higher basic strength organic compound. Modified SBA-15 catalysts had better F-Ac yields than functionalized MCM-41 due to the former had higher specific surface area, pore size and pore volume. It has been observed that MCM-41-TBD(PS) had been better results than MCM-41-TBD owing to good basic active sites distribution. Resemble catalytic activities were found with SBA-15-TBD and SBA-15-TBD(PS). Efficient catalyst MCM-41-TBD(PS) were able to be reused at least four times. It was good catalytic performance of MCM-41-S in which had basic sites identified as siloxy anions ($\equiv SiO^-$) associate by the presence CTA^+ template. However, there was drastically decrease of F-Ac yield after first use because of leaching effect.

Key Words: MCM-41, SBA-15, furfural, biojet, aldol condensation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reações de Condensação Aldólica.....3
Figura 2: Matriz Energética Brasileira. Fonte: EPE, 2017. 5
Figura 3: Esquema de reações de transesterificação, descarbonilação e descarboxilação. 9
Figura 4: Reação de Fischer-Tropsch. 10
Figura 5: Representação mecanística de transformação de polissacarídeo em glicose via catálise ácida. 12
Figura 6: Mecanismo de conversão de xilose em furfural. 14
Figura 7: Esquema de produção de furfural a partir da biomassa lignocelulósica. Esferas vermelhas são átomos oxigênio, esferas cinzas são átomos de carbono e esferas azuis claras são átomos de hidrogênio. Fonte: KUBICKA et al, 2011. 15
Figura 8: Plataforma química de furfural. Fonte: KUBICKA, 2011. 16
Figura 9: Esquema mecanístico de condensação aldólica entre furfural e acetona em catálise básica. Fonte: FAKHFAKH et al., 2008. 17
Figura 10: Reação de Condensação aldólica, reação de autocondensação de acetona e reação entre duas moléculas de furfural. 18
Figura 11: Fluxograma de processo simplificado da combinação das reações de hidrólise, condensação aldólica e hidrogenação. Fonte: WEST et al, 2008. 20
Figura 12: Reação de dimerização de F-Ac através de sítios ácidos de Bronsted da zeólita. 22
Figura 13: Materiais mesoporosos do tipo MCM. (a) MCM-41, (B)MCM-48, (C)MCM-50. Fonte: HOFFMANN et al, 2006. 24
Figura 14: Esquema de formação de uma micela de um surfactante (formado por cabeça e cauda) em meio aquoso. Fonte: SHARMA, 2015. 26
Figura 15: Sílica mesoporosa MCM-41-S com surfactante CTAB. Fonte: Martins et al. 2006. 28
Figura 16: Interações entre surfactante(S) e o fonte de sílica(I) em meio básico(a,c), ácido(b,d) e neutro. M é um contra-íon com função de intermediador. Fonte: HOFFMANN, 2006. 29
Figura 17: Unidade básica de um copolímero em bloco formado por etileno e propileno.....29
Figura 18: Esquema de formação de estrutura mesoporosa ordenada hexagonal: (A) método cooperativo e (B) método cristal-líquido. Fonte: WAN et al, 2007. 31
Figura 19: Agentes sililantes usados na funcionalização da sílica. Fonte: SHARMA, 2015. 32
Figura 20: Estruturas químicas de compostos amino-orgânicos (a)APTES, (b)PIP e (c) TBD. 33
Figura 21: Método co-condensação para organosilanos terminais do tipo $(R'O)_3SiR$. R=grupos funcionais orgânicos. Fonte: HOFFMANN et al., 2006. 35

Figura 22: Método pós-síntese envolvendo a sílica e o agente sililante do tipo (R'O)3SiR. R=grupos funcionais. Fonte: HOFFMANN et al, 2006. 36
Figura 23: Composto organosilano 3-aminopropiltrietoxisilano (Agente sililante). 41
Figura 24: Formação do agente sililante com piperazina. 43
Figura 25: Formação de agente sililante com TBD. 44
Figura 26: Síntese de MCM-41-Cl 48
Figura 27: Síntese de MCM-41-TBD(PS) 49
Figura 28: Esquema de reação em sistema aberto em refluxo. 54
Figura 29: Esquema de reação em sistema fechado. 55
Figura 30: Esquema de teste de lixiviação. 58
Figura 31: Difratograma de Raios-x em baixo ângulo para sílica mesoporosa MCM-41pura e funcionalizadas MCM-41 APTES(1), MCM-41-PIP e MCM-41-TBD. 61
Figura 32: Difratograma de raios-X a baixo ângulo para sílica mesoporosa pura MCM-41 e MCM-41 funcionalizadas com APTES 62
Figura 33: Difratograma de raios-X de sílica mesoporosa MCM-41-S. 62
Figura 34: Difratograma de raios-X de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-TBD(PS) 63
Figura 35: Difratograma de Raios-x em baixo ângulo de sílica mesoporosa pura SBA-15 e funcionalizadas SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD. 64
Figura 36: Difratograma de Raios-X a baixo ângulo de sílica mesoporosa SBA-15-TBD(PS) funcionalizada pelo método pós-síntese. 64
Figura 37: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa MCM-41 e MCM-41-S. 66
Figura 38: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-APTES(1), MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES(3) e MCM-41-APTES(4). 67
Figura 39: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-PIP, MCM-41-TBD e MCM-41-TBD(PS).....67
Figura 40: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa funcionalizada (a)SBA-15, (b)SBA-15-APTES e (c)SBA-15-PIP. 68
Figura 41: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa funcionalizada SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS). 68
Figura 42: Curva termogravimétrica de sílica mesoporosa MCM-41, MCM-41-S, MCM-41-APTES(1) e MCM-41-PIP, MCM-41-TBD e MCM-41-TBD(PS). 70
Figura 43: Curva Termogravimétrica de sílica SBA-15, SBA-15-APTES, SBA-15-PIP, SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS). 71
Figura 44: Espécies presentes na estrutura inorgânica em sítios (A)Q^4 , (B)Q^3, (C)Q^2, (D),T^1, (E),T^2, (F),T^3 , sendo R a cadeia referente ao composto organosilano ligado a sílica. 73
Figura 45: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa pura MCM-41 e com surfactante CTAB MCM-41-S. 75
Figura 46: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-APTES(1), MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES e MCM-41-PIP. 75

Figura 47: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa funcionalizada (a)MCM-41-TBD e (b)MCM-41-TBS(PS).....76
Figura 48: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa pura e funcionalizada SBA-15, SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD.....77
Figura 49: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa pura e funcionalizada SBA-15-TBD(PS). 77
Figura 50: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa (A)MCM-41 e (B)MCM-41-S.....79
Figura 51: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada (A)MCM-41-APTES(1), (B)MCM-41-APTES(2), (C)MCM-41-APTES(3) e MCM-41-APTES(4). 80
Figura 52: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-PIP. 81
Figura 53: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada (A)MCM-41-TBD e (B)MCM-41-TBD(PS).....82
Figura 54: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa (A)SBA-15 e (B)SBA-15-APTES. 83
Figura 55: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada SBA-15-PIP. 84
Figura 56: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada (A)SBA-15-TBD e (B)SBA-15-TBD(PS).....85
Figura 57: Conversão do furfural com o tempo de reação. Condição reacional: 50°C, 1,4 mol % de catalisador/mol furfural e razão molar acetona/furfural 10:1.....87
Figura 58: Influência da temperatura na conversão do furfural. Condições reacionais: 1,4 mol % catalisador TBD/mol furfural, razão molar acetona/furfural igual 10:1 e 7 h de reação. 89
Figura 59: Influência da temperatura na seletividade do produto F-Ac. Condições reacionais: 1,4 mol % catalisador TBD/mol furfural, razão molar acetona/furfural igual 10:1 e 7 h de reação. 89
Figura 60: Efeito da quantidade de TBD na conversão de furfural. Condições reacionais: 50 °C, razão molar acetona/furfural igual 10:1 e 7 h de reação. 90
Figura 61: Efeito da quantidade de TBD na seletividade ao produto F-Ac ao longo do tempo de reação. Condição reacional: 50 °C, razão molar acetona/furfural igual 10:1 e 7 h de reação. 91
Figura 62: Comparação da conversão de furfural entre os catalisadores NaOH e TBD em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona em 50 °C utilizando 3 mol% catalisador/mol furfural e razão molar acetona/furfural 10:1. 93
Figura 63: Comparação do rendimento F-Ac entre os catalisadores NaOH e TBD em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona utilizando 3 mol% catalisador/mol furfural. 93
Figura 64: Estudo do efeito de diferentes quantidades mássicas de catalisador na atividade catalítica em reação a 140 °C, razão molar acetona/furfural 10:1 e tempo reacional de 24 h.....97

Figura 65: Estudo de diferentes quantidades mássicas de catalisador MCM-41-APTES(3) com razão molar acetona/furfural 10:1 e 140 °C. 98
Figura 66: Comparação da atividade catalítica entre catalisadores MCM-41-APTES utilizando 200 mg de catalisador.em reação a 140 °C durante 24 h e razão molar acetona/furfural 10:1. 99
Figura 67: Testes catalíticos de catalisadores (A) MCM-41-APTES(1), (B) MCM-41-APTES(2) e (C) MCM-41-APTES(3) ao longo do tempo. Condições experimentais: 140 °C, 25 h e razão molar acetona/furfural 10:1. 100
Figura 68: Desempenho catalítico MCM-41-TBD(PS) ao longo de 25 h de reação em 120 °C, utilizando 200 mg de catalisador e razão molar acetona/furfural 10:1. 104
Figura 69: Efeito da quantidade mássica de catalisador na reação a 140 °C e razão molar acetona/furfural 10:1.....105
Figura 70: Comparação da atividade catalítica de sílica mesoporosa funcionalizados pelo método de co-condensação em reação a 140 °C, razão molar acetona/furfural 10:1 e 200 mg de catalisador. 108
Figura 71: Comparação de rendimento de F-Ac em relação ao reuso entre catalisador MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) em reação a 140 °C e razão molar acetona:furfural 10:1.....110
Figura 72: Comparação de rendimento de F-Ac em relação ao reuso entre catalisadores MCM-41-TBD(PS), MCM-41-S e SBA-15-TBD(PS) em reação em condições experimentais de 120 °C durante 24 h e razão molar acetona/furfural 10:1. 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados de atividade catalítica de condensação aldólica entre furfural e acetona em mistura equimolar por diferentes catalisadores básicos. 21
Tabela 2: Catalisadores sólidos testados em reação de condensação aldólica entre razão molar acetona/furfural 10:1 e condições reacionais de 100 °C durante 2 h. ...23
Tabela 3: Resultados de atividade catalítica em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona em mistura equimolar durante 24 h. 23
Tabela 4: Tipos de materiais mesoporosos e seu arranjo. 25
Tabela 5: Tipos de surfactantes iônicos e neutros. 26
Tabela 6: Lista de reagentes utilizados na pesquisa. 39
Tabela 7: Materiais MCM-41 funcionalizados com APTES em diferente tempo de extração e quantidade de agente sililante 42
Tabela 8: Quantidades de TBD e razões estabelecidas entre TBD e furfural. 56
Tabela 9: Percentuais de átomos de carbono e nitrogênio obtidos por análise Elementar CHN de materiais MCM-41 e SBA-15 funcionalizados, teor de N no catalisador e razões atômicas C/N experimentais e teóricas. 59
Tabela 10: Intervalos de temperatura (ΔT) e percentuais de perda de massa (Δm) de sílica mesoporosa pura e funcionalizada. 69
Tabela 11: Características texturais da sílica pura e funcionalizada obtidas pela técnica de fisissorção de nitrogênio. 72
Tabela 12: Deslocamento químico de espectros de RMN ^{13}C de CTAB e agentes sililantes APTES e com PIP e TBD funcionalizados na sílica mesoporosa MCM-41 e SBA-15. 78
Tabela 13: Desempenho catalítico dos catalisadores PIP, APTES e TBD. 87
Tabela 14: Efeito da razão molar acetona/furfural em reação a 50 °C e 1,4 mol%/mol furfural 92
Tabela 15: Comparação entre catalisadores TBD, óxidos metálicos e hidrotalcitas. 92
Tabela 16: Resultados de testes catalíticos de MCM-41 funcionalizados em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona durante 24 h a 140 °C. 96
Tabela 17: Atividade catalítica de MCM-41-S em condensação aldólica em diferentes temperaturas em 200 mg de catalisador, razão molar acetona:furfural 10:1 e 24 h de reação. 101
Tabela 18: Efeito da temperatura na avaliação catalítica de MCM-41-TBD(PS) usando 200 mg de catalisador e razão molar acetona/furfural 10:1. 103
Tabela 19: Efeito da quantidade mássica de catalisador na avaliação catalítica de MCM-41-TBD(PS) a temperatura igual 120°C e razão molar acetona/furfural 10:1. 103
Tabela 20: Testes de avaliação catalítica de SBA-15 funcionalizados a 140 °C e razão molar acetona/furfural 10:1. 105
Tabela 21: Testes de reuso de MCM-41-APTES(2) em condição reacional de razão molar acetona/furfural 10:1, 140 °C e 24 h. 109

Tabela 22: Testes de reuso de MCM-41-APTES(3) em condição reacional de razão molar acetona/furfural 10:1, 140 °C e 24 h.....109
Tabela 23: Testes de reuso de MCM-41-TBD(PS) em condição reacional de razão molar acetona/furfural 10:1, 120 °Ce 24 h de reação.....112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIAÇÃO	DEFINIÇÃO
ATG	Análise termogravimétrica
APTES	3-Aminopropiltrietoxisilano
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas
CTAB	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
CTA^+	Cátion Hexadeciltrimetilamônio
F-AC	4-(2-Furil)-3-buten-2-ona
F-OH	4-(2-furil)-4-hidroxi-2-butanona
HMF	5-hidroximetilfurfural
MCM-41	Sílica mesoporosa tipo "*Mobil Composition of Matter No. 41* pura
MCM-41-S	Sílica mesoporosa preparada sem etapa de extração ácida de surfactante
MCM-41-APTES	Sílica mesoporosa funcionalizada com 3-aminopropil trietoxisilano
MCM-41-PIP	Sílica mesoporosa funcionalizada com piperazina
MCM-41-TBD	Sílica mesoporosa funcionalizada com 1,5,7-Triaza Biciclo[4.4.0]dec-5-eno pelo método de co-condensação
MCM-41-TBD(PS)	Sílica mesoporosa funcionalizada com 1,5,7-Triaza Biciclo[4.4.0]dec-5-eno pelo método de pós-síntese
mol F-Ac	Números de mols F-Ac formado
mol F-Ac-F	Números de mols F-Ac-F formado
mol Furfural início	Número mols Furfural em tempo inicial de reação
mol Furfural final	Número mols Furfural em tempo final de reação
mol N(CHN)	Número mols de Nitrogênio presente em determinada massa de catalisador calculado pelo teor de N% pela análise elementar CHN
PIP	Piperazina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAXS	Espalhamento de raios-x a baixo ângulo

SBA-15	Sílica mesoporosa amorfa santa Bárbara tipo 15
SBA-15-APTES	Sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com 3-Aminopropil trietoxisilano
SBA-15-PIP	Sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com piperazina
SBA-15-TBD	Sílica mesoporosa funcionalizada com 1,5,7-Triaza Biciclo[4.4.0]dec-5-eno pelo método de co-condensação
SBA-15-TBD(PS)	Sílica mesoporosa funcionalizada com 1,5,7-Triaza Biciclo[4.4.0]dec-5-eno pelo método de pós-síntese
TBD	1,5,7-Triaza Biciclo[4.4.0]dec-5-eno
TEOS	Tetraetilortosilicato
THF	Tetraidrofurano
TMOS	Tetrametilortosilicato
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos	Significado	Unidade
D_p	Diâmetro de poro	nm
FT	Frequência de *turnover*	mol F-Ac.mol $N^{-1}.h^{-1}$
L_o	Quantidade de nitrogênio do agente sililante por grama de sílica funcionalizada	mmol $N.g^{-1}$
NT	Número de *turnover*	mol F-Ac.mol N^{-1}
S_{BET}	Área superficial específica pelo método BET	$m^2.g^{-1}$
V_p	Volume de poro	$cm^3.g^{-1}$
Θ	Ângulo de incidência	°

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 4
2.1 Objetivo Geral 4
2.2 Objetivos Específicos 4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
3.1 Bioquerosene 5
3.2 Rotas tecnológicas de produção de bioquerosene 8
3.3 Materiais mesoporosos ordenados 23
3.4 Sílica híbrida orgânica-inorgânica 31
3.4.1 Método de co-condensação (Síntese direta) 34
3.4.2 Método de pós-síntese (*Grafting*) 36
4. MATERIAIS E MÉTODOS 39
4.1 Reagentes 39
4.2 Síntese de catalisadores 39
4.2.1 MCM-41 puro 40
4.2.2 SBA-15 puro 40
4.2.3 Síntese dos catalisadores de sílica funcionalizados pelo método de co-condensação 41
4.2.3.1 MCM-41-APTES 41
4.2.3.2 MCM-41-PIP 42
4.2.3.3 MCM-41-TBD 44
4.2.3.4 SBA-15-APTES 45
4.2.3.5 SBA-15-PIP 45
4.2.3.6 SBA-15-TBD 46
4.2.4 Síntese dos catalisadores de sílica funcionalizados pelo método de pós-síntese 47
4.2.4.1 MCM-41-TBD(PS) 47
4.2.4.2 SBA-15-TBD(PS) 49
4.3 Caracterização de catalisadores e produtos 50
4.3.1 Análise elementar CHN 50
4.3.2 Espalhamento de raios-x a baixo ângulo 51

4.3.3 Espectroscopia na região de infravermelho 51
4.3.4 Termogravimetria 51
4.3.5 Fisissorção de Nitrogênio 52
4.3.6 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C 52
4.3.7 Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetria de massa 52
4.4 Descrição do sistema reacional 54
4.4.1 Testes envolvendo catalisador homogêneo 55
4.4.2 Testes envolvendo catalisador heterogêneo 57
4.4.3 Testes de reuso 57
4.4.4 Testes de lixiviação 58
5. RESULTADOS 59
5.1 Caracterização de sílica MCM-41 e SBA-15 funcionalizados 59
5.1.1 Análise elementar CHN 59
5.1.2 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo 60
5.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho 65
5.1.4 Termogravimetria 69
5.1.5 Fisissorção de nitrogênio 71
5.1.6 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C. 73
5.2 Desempenho catalítico 86
5.2.1 Testes com catalisador homogêneo 86
5.2.1.1 Comparação de catalisadores à base amino-orgânica 86
5.2.1.2 Efeito da Temperatura na atividade catalítica do TBD 88
5.2.1.3 Efeito da quantidade de catalisador TBD 89
5.2.1.4 Efeito da razão molar acetona/furfural 91
5.2.1.5 Comparação entre TBD e outros catalisadores 92
5.2.2 Testes com catalisador heterogêneo 95
5.2.2.1 Testes catalíticos com sílica MCM-41 funcionalizada 95
5.2.2.2 Testes catalíticos com sílica SBA-15 funcionalizada 104
5.2.2.3 Comparação entre catalisadores MCM-41 e SBA-15 funcionalizados 106
5.2.2.4 Reuso de catalisadores 109
6. CONCLUSÃO 113
7. TRABALHOS FUTUROS 115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116
APÊNDICE A 125

APÊNDICE B.....129

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, estima-se um registro de cerca de 23.000 aeronaves comerciais em atividade no mundo, cujo combustível, querosene de aviação é responsável por 2-3% das emissões totais de CO_2, ocasionando um aumento de gases de efeito estufa na atmosfera. Segundo dados informativos da Agência internacional de transporte aéreo há projeções de um crescimento no setor de transporte aéreo para 32000 aeronaves até o ano de 2028. O crescimento estimado do número de aviões será maior que a produção mundial de querosene no mesmo período. (ISON et al, 2014).

O uso de combustíveis alternativos provenientes de matéria-prima renovável é uma forma de mitigação de problemas ambientais (CREMONEZ et al, 2015). O bioquerosene de aviação é uma realidade tecnológica em crescimento no setor aéreo, que pode substituir o derivado de petróleo. Na prática, existem três objetivos em pesquisa e desenvolvimento do biocombustível: 1)utilizar menor quantidade de combustível em aeronaves mais eficientes; 2)misturar com o combustível fóssil *(blend*); e 3) não mudar ou adaptar motores da turbina de aeronaves (*drop-in)* (SANTOS et al, 2010; GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017).

Há diversos estudos de processos químicos que buscam investigar alternativas para produção de bioquerosene de aviação: (1) Transesterificação de óleos vegetais; (2) Hidroprocessamento de óleo vegetal; (3) Gaseificação da biomassa lignocelulósica e síntese por Fischer-Tropsh; (4)Hidrólise, condensação aldólica e hidrogenação de biomassa lignocelulósica. (CREMONEZ et al, 2015; WEST, 2008; MCCALL, 2011, FILHO et al, 2013).

Os carboidratos constituem a maior fração de biomassa de origem vegetal, podendo ser convertidos em diversos produtos. A hidrólise de celulose e hemicelulose seguida da desidratação ácida de glicose e xilose formam os compostos 5-hidroximetilfurfural e o furfural, respectivamente (LAMMINPAA et. al., 2015; GARCIA-SANCHO et al., 2017). Estes compostos são moléculas plataforma para a produção de uma gama de produtos. A condensação aldólica entre o furfural e acetona formam compostos oxigenados de maior cadeia que uma vez hidrogenados podem produzir alcanos na faixa de 8 a 15 átomos de carbono, sendo

ideal para a produção de querosene de aviação. No entanto, a presença de catalisadores é imprescindível na formação dos produtos (SUN et al, 2002; HUBER et al, 2006;THANG et al, 2016; RAMOS et al., 2017).

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é fundamental em processos de condensação aldólica, visto que podem ser mais facilmente separados e reciclados do que os catalisadores homogêneos (KING, KELLY, 2002; WU et al., 2016). O hidróxido de sódio é barato e eficiente na reação de condensação aldólica entre furfural e acetona, porém é um catalisador homogêneo. Com isso, tem incentivado a pesquisadores a estudarem catalisadores heterogêneos. Os óxidos metálicos como MgO e CaO, e as zeólitas HBEA e MWW-36 foram testados e apresentaram boas atividades, porém inferiores ao catalisador homogêneo e também apresentaram dificuldades de reuso na reação, portanto não sendo alternativas economicamente viáveis para aplicação no processo (WEST, LIU et al. 2008; SCHEN et al, 2011; KIKHTYANIN et al. 2014).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas e sinérgicas daquelas que lhe deram origem. Os materiais híbridos podem ser facilmente preparados e modificados com a grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico. Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica fazem com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, em catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos (JOSÉ, PRADO et al., 2005).

A sílica mesoporosa ordenada pode ser formada por um conjunto de canais cilíndricos com arranjo hexagonal, sendo um excelente material inorgânico usado em suporte de catalisadores heterogêneos. Materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 têm algumas propriedades interessantes como alta estabilidade térmica e

mecânica, grande área superficial e volume de poros (ALOTHMAN et al., 2012). A superfície da sílica desses materiais é formada pela presença de grupos silanóis que permitem a funcionalização de compostos orgânicos com propriedades desejadas. A sílica funcionalizada com compostos organo-alcoxisilanos funcionais podem formar compostos híbridos com propriedades específicas básicas e/ou ácidas úteis para aplicação em catálise. Esses catalisadores são sintetizados através de procedimentos sistemáticos e reprodutíveis, sendo um bom diferencial na formação de sítios ativos específicos e bem distribuídos para aplicação na reação de condensação aldólica entre aldeídos e acetonas.

Sendo assim, os materiais híbridos formados por sílica mesoporosa MCM-41 e SBA-15 funcionalizada com bases orgânicas nitrogenadas são interessantes para aplicação como catalisadores em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona. Esses materiais híbridos jamais foram avaliados na reação específica destacada pela Figura 1.

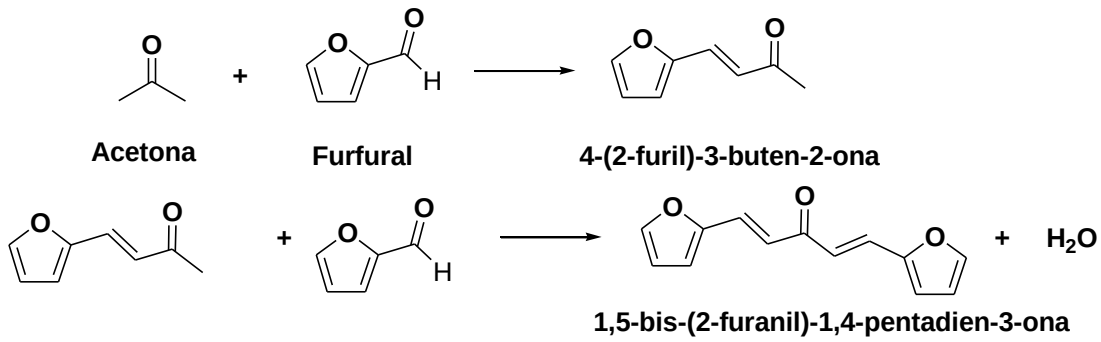


Figura 1: Reações de Condensação Aldólica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar catalisadores formados por materiais de sílica híbrida funcionalizada com bases orgânicas em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a atividade catalítica de bases orgânicas 3-Aminopropiltrietoxisilano(APTES), Piperazina(PIP) e 1,5,7-Triaza Biciclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) na reação de condensação aldólica entre furfural e acetona;
- ✓ Sintetizar catalisadores heterogêneos de sílica MCM-41 e SBA-15 funcionalizadas com compostos orgânicos nitrogenados 3-Aminopropiltrietoxisilano, piperazina e 1,5,7-Triaza Biciclo[4.4.0]dec-5-eno;
- ✓ Caracterizar os catalisadores empregando técnicas de análise elementar CHN, espalhamento de raios-X a baixo ângulo, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, fisissorção de nitrogênio e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C;
- ✓ Avaliar o desempenho dos catalisadores heterogêneos na condensação aldólica entre furfural e acetona realizando os seguintes estudos:

1. Comparar a atividade catalítica de materiais híbridos formados por diferentes compostos orgânicos nitrogenados funcionalizados em sílica MCM-41 e SBA-15 na reação específica;
2. Comparar o desempenho catalítico de materiais híbridos em diferente quantidade mássica de catalisador heterogêneo na reação específica;
3. Comparar o desempenho catalítico de materiais híbridos em diferente temperatura reacional na reação específica;
4. Avaliar a reutilização de catalisadores heterogêneos na condensação aldólica entre furfural e acetona;
5. Avaliar a lixiviação de catalisadores heterogêneos na condensação aldólica entre furfural e acetona.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bioquerosene

O petróleo é responsável por cerca de 36% de toda matriz energética no Brasil conforme mostra a Figura 2. O óleo bruto é a fonte primária de origem fóssil de produção de derivados e produtos petroquímicos.

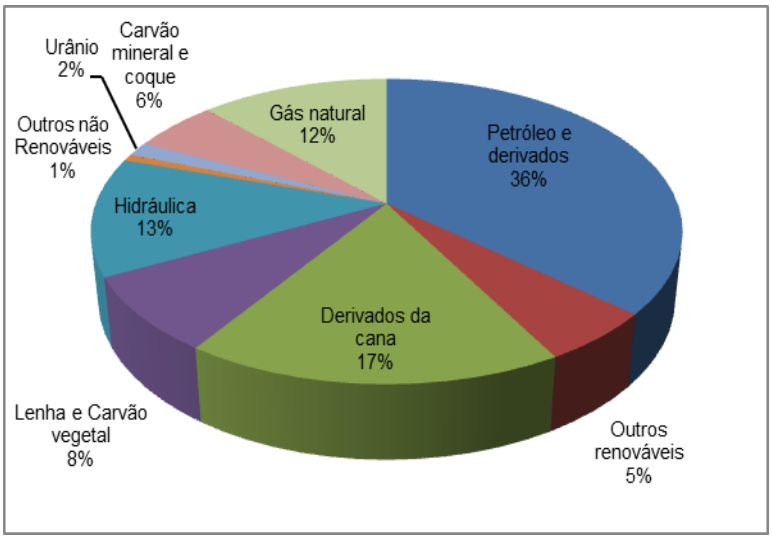


Figura 2: Matriz Energética Brasileira. Fonte: EPE, 2017.

O querosene de aviação é um combustível de recurso fóssil não renovável, obtido da destilação do petróleo. Ele é composto por hidrocarbonetos com cadeias entre oito e dezesseis átomos de carbono. Sua composição é formada por alcanos, cicloalcanos e pequena quantidade de olefinas e aromáticos. Entre 70%-85% dos constituintes são alcanos lineares e isoalcanos de cadeia ramificada, cicloalcanos ou naftênicos (DO BRASIL, et al, 2012).

A exploração e o refino de petróleo, além do uso de derivados, trazem alguns aspectos negativos, tais como questões geopolíticas, aumento de gases de efeito estufa que provocam aquecimento global, poluição aérea, grande impactação associada à cotação do barril de petróleo entre outros problemas. Diante disso, novas tecnologias de produção energética sustentáveis têm sido desenvolvidas no

sentido de buscar novas rotas para substituir os combustíveis de origem fóssil. A produção de biocombustíveis tem sido subsidiada pelos governos em uma tentativa de explorar as adversidades climáticas e econômicas.

De acordo com as informações da Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA), a aviação é responsável por 2% das emissões de dióxido de carbono presentes para a atmosfera. As projeções da IATA sugerem que atingirão um nível de 3% de emissões até 2030. Em consequência, as companhias aéreas e a IATA se comprometeram em aumentar a eficiência anual dos combustíveis em 1,5% ao ano até 2020, crescimento neutro do carbono até 2020 e redução absoluta de 50% nas emissões até 2050 em comparação aos níveis de 2005. Estas ações estimulam a pesquisa, desenvolvimento e comercialização de biocombustíveis sustentáveis para aviação (CHIARAMONTI et al., 2014).

A Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO), na sua 39ª Assembleia Geral, alinhada com as resoluções da COP-21, aprovou em outubro de 2016 o CORSIA (Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation), que entrará em vigor em 2020, obrigando a indústria de aviação civil internacional dos países signatários a neutralizar ou compensar suas emissões de CO_2 acima da linha de crescimento neutro de carbono, tendo como referência o mesmo ano da efetividade. O Brasil, em novembro de 2016, implementou um acordo de Contribuição Nacionalmente Determinada (NDC) , tendo como uma das medidas a redução da taxa crescimento das emissões do setor de transporte. A maneira efetiva de neutralizar o crescimento das emissões é pela substituição dos combustíveis de origem fóssil por fontes renováveis (UDOP, 2017).

As energias renováveis representam 14% do consumo total no mundo ao passo que 40% de energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. O Brasil é pioneiro no uso de biocombustíveis, sendo referência para muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, segundo maior produtor de soja, tem baixo custo de produção de eucalipto e gera grandes quantidades de outros resíduos agrícolas. O país tem sua economia fortemente relacionada ao agronegócio. Em vista disso, o Brasil é um forte candidato para liderar a indústria de biocombustíveis de aviação mundial. (ANP, 2016).

O termo Biocombustível se refere a qualquer forma de energia renovável derivada de biomassa que pode ser sólida, líquida ou gasosa, além de serem produzidos a partir de uma variedade de matérias-primas e resíduos.

Há duas formas básicas de biocombustíveis: o primeiro tipo consiste na geração de bioenergia usando cavacos de madeira e resíduos agrícolas; o segundo envolve algum tipo de tratamento da biomassa para mudança da composição química. Alguns exemplos clássicos do segundo tipo são a fermentação de cana-de-açúcar para produção de etanol e extração de óleos de sementes de plantas para uso na produção de biodiesel.

A literatura possui muitos relatos sobre a produção de bioetanol e biodiesel. Entretanto, existem poucos avanços científicos referentes à produção de bioquerosene (VALÊNCIA et al., 2014; JUNG et al., 2010).

As companhias aéreas brasileiras vêm fazendo voos experimentais utilizando os biocombustíveis oriundos de diversas matérias-primas como óleo de cozinha usado, plantas oleaginosas como colza, pinhão manso, commelina e palma. As principais empresas de transporte aéreo tal como a Azul, LATAM e Gol testaram um *blend* do biocombustível. A empresa Azul Linhas Aéreas testou um biocombustível produzido no Brasil pela empresa Amyris a partir da fermentação de caldo de cana-de-açúcar com a levedura, produzindo o farneseno, que seguido de hidrogenação produz o farnesano, um hidrocarboneto alifático formado por 15 átomos de carbono (OLIVEIRA, 2013). A companhia Gol usou combustível fóssil misturado com biocombustível derivado de óleo de milho não comestível e óleo de cozinha (GASPARIN, 2012). A companhia LATAM comandou voos com biocombustível de fonte de óleo vegetal de sementes de pinhão manso misturado em 50% com querosene de aviação de combustível fóssil (ORSOLINI, 2010). Embora muitas empresas já possuam os certificados de ASTM D4054 e D1655, ainda não possuem permissão comercial para o uso do combustível *drop in*.

Segundo a resolução da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), n°20 de 24.6.2013, define-se como bioquerosene de aviação, os combustíveis derivados de biomassa renovável destinados ao consumo em turbinas de aeronaves, produzido pelos processos que atendam ao estabelecido no Regulamento Técnico ANP 01/2013. Uma vez que atenda os parâmetros exigidos

pela ANP, se torna combustível complementar ao querosene de origem fóssil, por apresentar características semelhantes em relação às propriedades físico-químicas (ANP, 2016).

3.2 Rotas tecnológicas de produção de bioquerosene

O processo de produção de biocombustível de aviação envolve não somente a escolha da matéria-prima, mas também a escolha de uma rota para geração do produto.

Os processos podem ser divididos em químicos, termoquímicos e bioquímicos. Vale destacar quatro rotas tecnológicas de produção de bioquerosene: (a) transesterificação de óleos vegetais e gorduras; (b) gaseificação da biomassa e síntese de Fischer-Tropsch; (c) hidroprocessamento de óleo vegetal; e (d) hidrólise, condensação aldólica e hidrogenação de biomassa lignocelulósica (FILHO, 2013; CHIARAMONTI et al., 2014; CREMONEZ et al., 2015; XING et al., 2010).

A primeira rota tecnológica de produção descrita abrange a reação de transesterificação de triglicerídeos e ácidos graxos. As principais matérias-primas para a produção de bioquerosene são óleos de palma, coco e babaçu, pois contém grande quantidade de ácido láurico, reduzindo custos em investimentos. As moléculas de ácido láurico contem doze átomos de carbono, não sendo necessária a etapa de craqueamento (CREMONEZ et. al, 2015).

A obtenção de bioquerosene por reação de transesterificação, descarbonilação e descarboxilação de óleos vegetais está sendo desenvolvida no Brasil. As reações são apresentadas na Figura 3. Basicamente, a matéria-prima consiste de óleos vegetais e gorduras animais ricas em triglicerídeos. O processo envolve uma reação de transesterificação entre os óleos vegetais e álcool na presença de catalisador homogêneo e/ou heterogêneo a pressão atmosférica e temperatura até 150 °C. O produto obtido contém uma mistura de ésteres e glicerina, sendo purificado em alto vácuo, obtendo um bioquerosene oxigenado constituído por uma mistura de ésteres de cadeia média. Os ésteres mais pesados (C>16) são separados, e depois de uma reação de descabonilação em leito fixo na presença de zeólitas, a temperatura na faixa entre 150°C e 800°C forma uma mistura de hidrocarbonetos e compostos

oxigenados. A mistura é destilada a atmosférica resultando em uma fração leve constituída por hidrocarbonetos compatíveis com a composição do querosene de origem fóssil na faixa de 10-16 átomos de carbonos. Além disso, uma corrente pesada de hidrocarbonetos oxigenados pode ser utilizada como subproduto (biogasolina) ou submetida a uma reação de descarboxilação e/ou hidrogenação. O produto é purificado mediante destilação a pressão atmosférica, obtendo hidrocarbonetos para uso também como bioquerosene e biogasolina (FILHO et al., 2013).

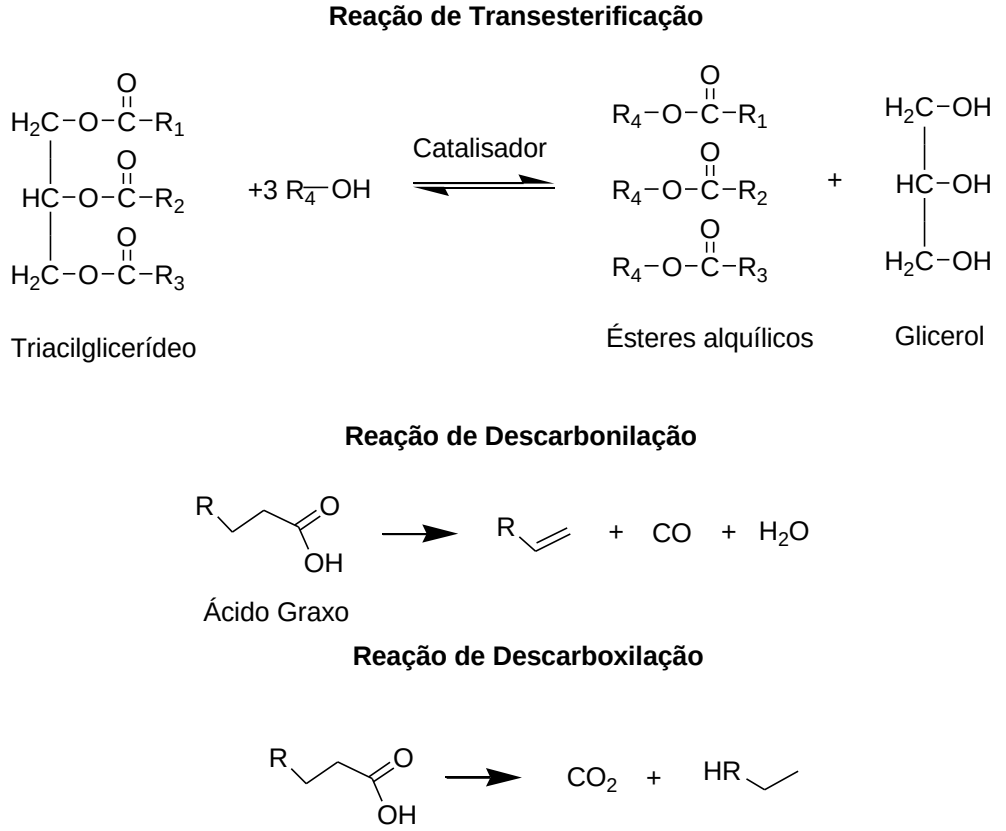


Figura 3: Esquema de reações de transesterificação, descarbonilação e descarboxilação.

A segunda rota química citada é formada por duas etapas principais: gaseificação da biomassa e reação de Fischer-Tropsch. É uma rota mais eficiente energeticamente, entretanto, tem alto custo. Dependendo do catalisador tende a favorecer a produção de alcanos de cadeias longas. No entanto, a tecnologia comercial existente é baseada na conversão indireta. Inicialmente se produz gás de síntese a partir de aquecimento de biomassa em altas temperaturas. Em seguida, os

gases gerados da parte sólida são purificados para serem convertidos em hidrocarbonetos através do processo chamado de Fischer-Tropsh cuja reação está representada na Figura 4. Este processo pode ainda incluir as etapas sequenciais de hidroprocessamento, craqueamento e separação (RAHMES et. al, 2009; BLAKEY et al., 2011; RAFATI et. al, 2017). O principal inconveniente desta tecnologia é a maior produção de hidrocarbonetos com característica semelhante ao diesel e não o querosene (LAMPRECHT, ROETS, 2006).

$$n\,CO + (n+m/2)H_2 \longrightarrow C_nH_m + nH_2O$$

Figura 4: Reação de Fischer-Tropsch.

A terceira rota de produção de bioquerosene envolve o hidroprocessamento de triglicerídeos presentes em óleos e gorduras. A primeira etapa do processo é a desoxigenação para produzir alcanos lineares na faixa de C_8-C_{22}. As principais etapas sequenciais desta rota química são hidrotratamento, hidrocraqueamento, isomerização e separação de produtos (HONG et al., 2013; VASQUEZ et al.; 2017). O objetivo é formar compostos orgânicos com número de átomos de carbono entre C_8-C_{16}. Recentemente, o óleo de macaúba foi utilizado em reação de hidrodesoxigenação na presença de catalisador de paládio suportado em carvão ativado (SILVA et al, 2016). Entretanto, o processo envolve altos custos operacionais, maior tempo gasto no processo e baixo rendimento.

A quarta rota tecnológica de produção de bioquerosene é relativamente pouco explorada cientificamente. A rota envolve uma combinação sequencial de reações de hidrólise, condensação aldólica e hidrogenação de biomassa para formação de compostos n-alcanos com cadeia hidrocarbônica na faixa de 8 a 15 átomos de carbonos.

Esta rota é renovável e sustentável, uma vez que toda biomassa de fonte lignocelulósica é transformada em furfural (molécula plataforma) para obtenção de hidrocarbonetos utilizados como aditivos em combustível de aviação. A geração de dióxido de carbono da combustão serve para ser utilizado na fotossíntese e

crescimento de novas plantas, transformando a rota de síntese em um ciclo de crescimento neutro de carbono.

A biomassa lignocelulósica é abundante, sendo composta por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero formado por unidades repetidas de glicose por ligações glicosídicas. A celulose é cristalina, possuindo intensas forças intermoleculares, resultando em um empacotamento de modo que é difícil de sofrer hidrólise. A hemicelulose é uma estrutura formada por diferentes unidades de monômeros tais como glicose, xilose, manose, galactose, arabinose e ramose. Estas unidades formam os polissacarídeos através de ligações glicosídicas. A xilose é o monômero mais abundante na hemicelulose. A estrutura da hemicelulose é amorfa, sendo mais facilmente hidrolisada por ácido diluído do que a celulose (OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S.; 2010).

Dessa maneira, a biomassa lignocelulósica é uma importante fonte de carboidratos para obtenção de produtos químicos e biocombustíveis. A indústria química a partir da glicose, produz em torno de $52x10^6$ toneladas de etanol e $65x10^4$ toneladas de sorbitol por ano (CORMA et al., 2007).

A rota química inicia-se com a escolha da biomassa lignocelulósica que passa por um pré-tratamento de hidrólise para separar a matriz da lignina, reduzir a cristalinidade da celulose e hidrolisar a hemicelulose. A posterior, a reação de desidratação de monômeros de glicose e xilose formam os compostos hidroximetilfurfural e furfural, respectivamente.

A etapa de hidrólise de açúcares utiliza ácidos minerais ou enzimas (WEST et al., 2008; XING et al., 2010). A hidrólise de biomassa lignocelulósica envolve o uso de um catalisador ácido ou enzima, que favorece a quebra de ligações β-1,4-glicosídicas do polissacarídeo. Os ácidos mais comumente usados são ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico. Esses possuem acidez necessária converter celulose em glicose e hemicelulose em xilose.

A Figura 5 mostra um esquema mecanístico de hidrólise de polissacarídeo. O mecanismo é dividido em cinco diferentes etapas: (1) protonação de oxigênio glicosídico entre as ligações dos monômeros, (2) cisão heterolítica da ligação C-O formando um carbocátion e grupo hidroxila ligado ao outro monômero, (3) reação de

molécula de água com carbocátion e (4) liberação do próton com consequente (5) regeneração do catalisador e de grupo hidroxila. A sequência é repetida até que o polissacarídeo seja todo convertido em monômeros. Entretanto, durante o processo, a fração da lignina não pode ser solubilizada e permanece não reagida, sendo necessária sua separação do meio. O efeito do catalisador ácido é dependente da eficiência da transferência do próton do catalisador para a celulose ao invés da concentração do próton no meio da reação (KUBICKA et al, 2011). O mecanismo de reação da hidrólise de celulose e hemicelulose é semelhante.

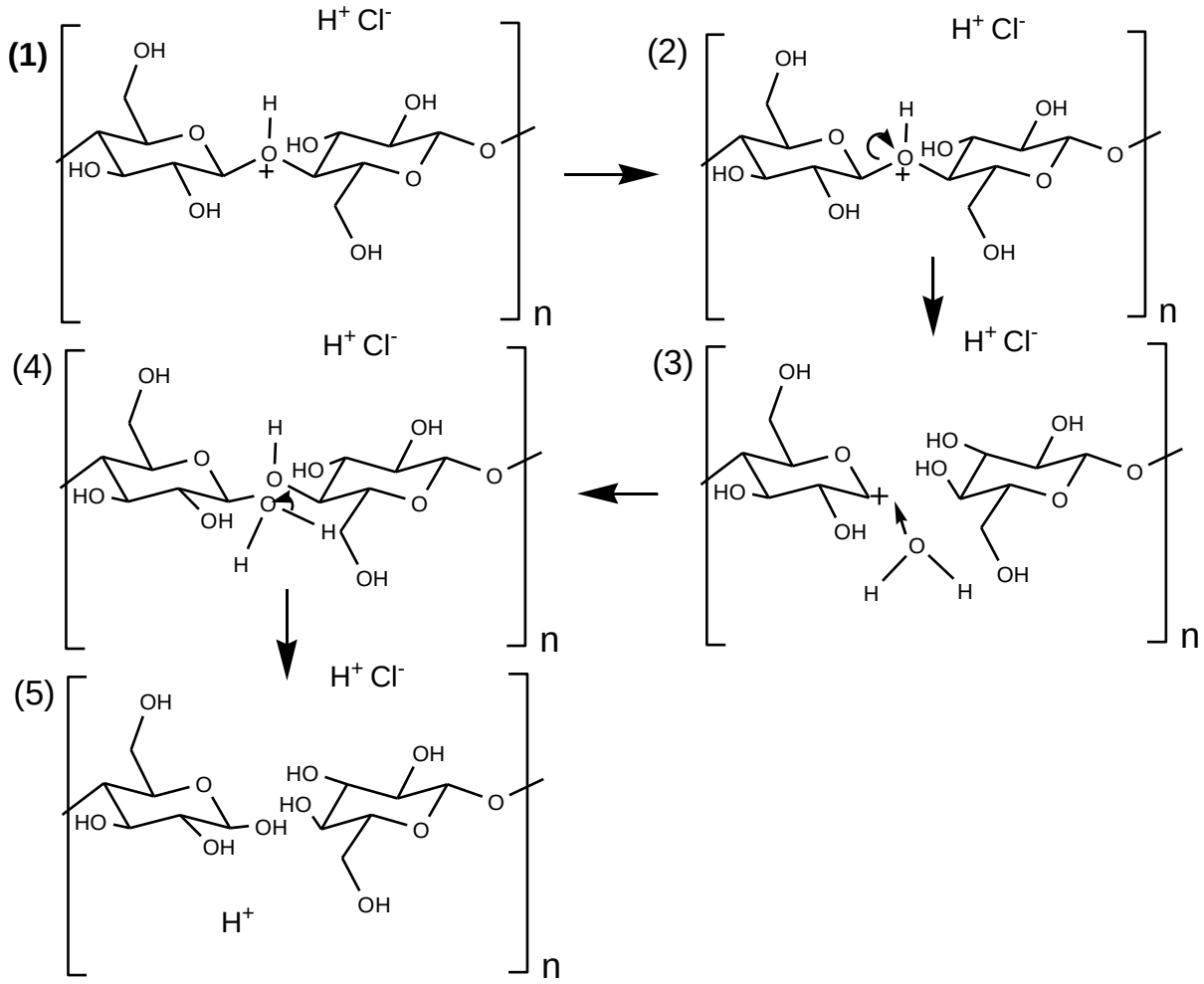


Figura 5: Representação mecanística de transformação de polissacarídeo em glicose via catálise ácida.

Especificamente, a desidratação envolve conversão de xilose em furfural. O mecanismo proposto é descrito pelo esquema mostrado na Figura 6. Inicialmente, ocorre a protonação em meio ácido da hidroxila do carboidrato, sendo o átomo de oxigênio fica carregado positivamente. Na sequência, é liberada uma molécula de água devido à formação de uma dupla ligação C=C pela quebra de ligação C-O do éter heterocíclico, pois o nucleófilo do ácido (:A) atacou um átomo de hidrogênio, rompendo uma ligação C-H e formando uma ligação dupla C=O na molécula. A seguir, ocorre a protonação de outro átomo de oxigênio de outra hidroxila, sendo outra molécula de água é liberada, formando um íon hidrônio (H_3O^+) após um ataque de um átomo de hidrogênio que fazia ligação simples C-H da cadeia orgânica. O íon hidrônio ataca de outra hidroxila na cadeia orgânica, liberando outra molécula de água. Por fim, há quebra de uma ligação O-H da hidroxila restante devido a afinidade do átomo de hidrogênio com o nucleófilo (:A) do composto iônico ácido, e o átomo de oxigênio deficiente de prótons ataca o carbocátion, fechando a cadeia para finalmente formar o composto orgânico furfural.

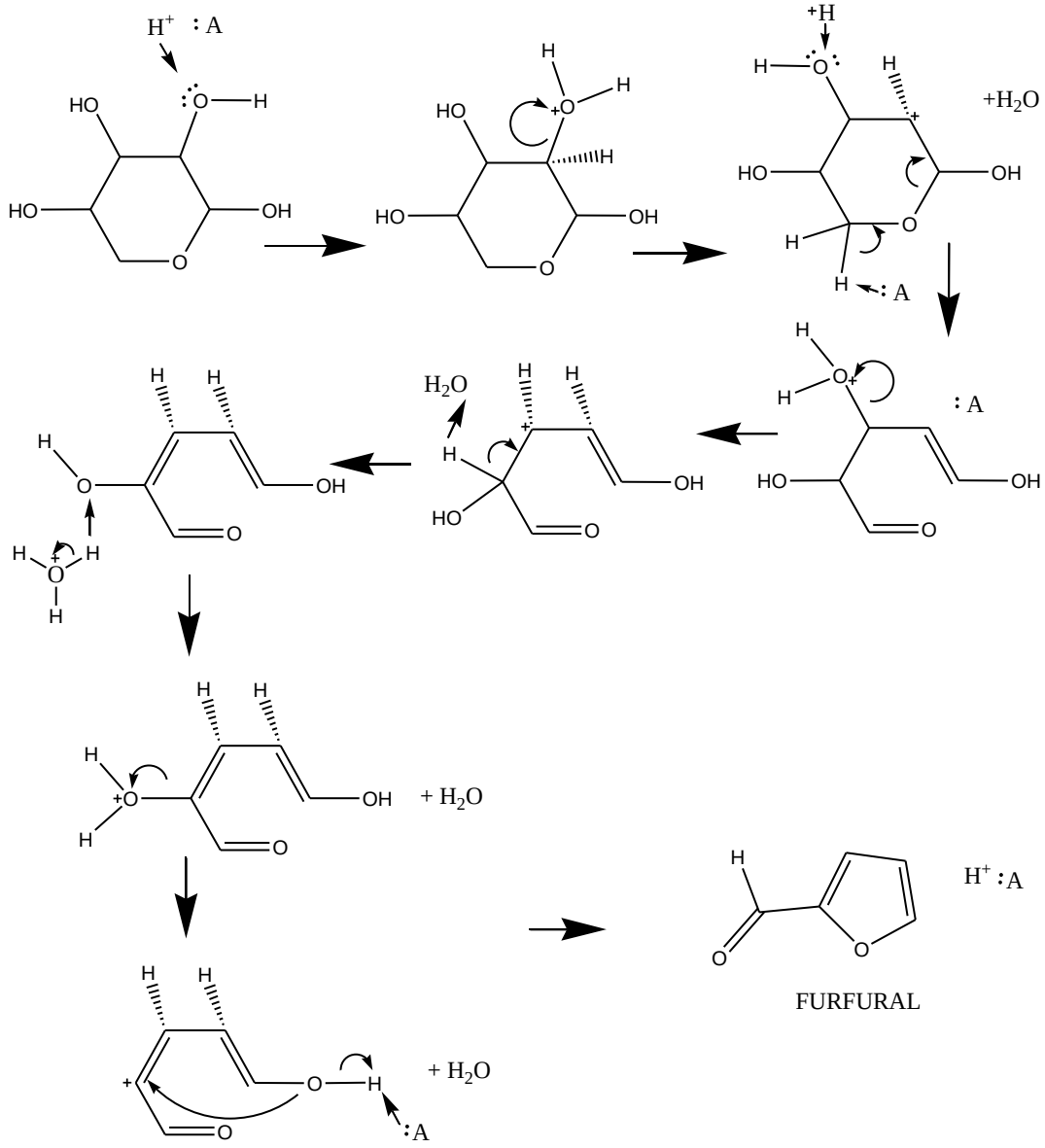


Figura 6: Mecanismo de conversão de xilose em furfural.

Alternativamente, os catalisadores sólidos também podem auxiliar na transformação da biomassa lignocelulósica em furfural e 5-hidroximetilfurfural. Alguns catalisadores são bastante ativos tais como a resina de troca catiônica do tipo Amberlyst-15, fosfato de nióbio, ZSM-5, zeólita BEA, entre outros (MOLINA et al., 2015; ZHANG et al, 2017; TONG et al., 2010). A zeólita BEA tem dois tipos de sítios: ácidos de Lewis e Bronsted. A isomerização da glicose em frutose ocorre nos sítios de Lewis e a desidratação ocorre nos sítios de Bronsted, obtendo uma conversão global de 78% de glicose e 55% de seletividade de 5-hidroximetilfurfural (HMF). O catalisador foi recuperado por filtração e regenerado por calcinação. O

rendimento de HMF foi igual em cinco reusos (OTOMO et al., 2014). A isomerização de glicose em frutose é desejável porque a frutose é mais reativa na produção de HMF. A desidratação da xilose produz o furfural e a glicose o HMF. A Figura 7 ilustra um esquema da combinação da hidrólise e desidratação para obter Furfural e HMF (LAMMINPÃÃ et. al., 2015; GARCIA-SANCHO et al., 2017).

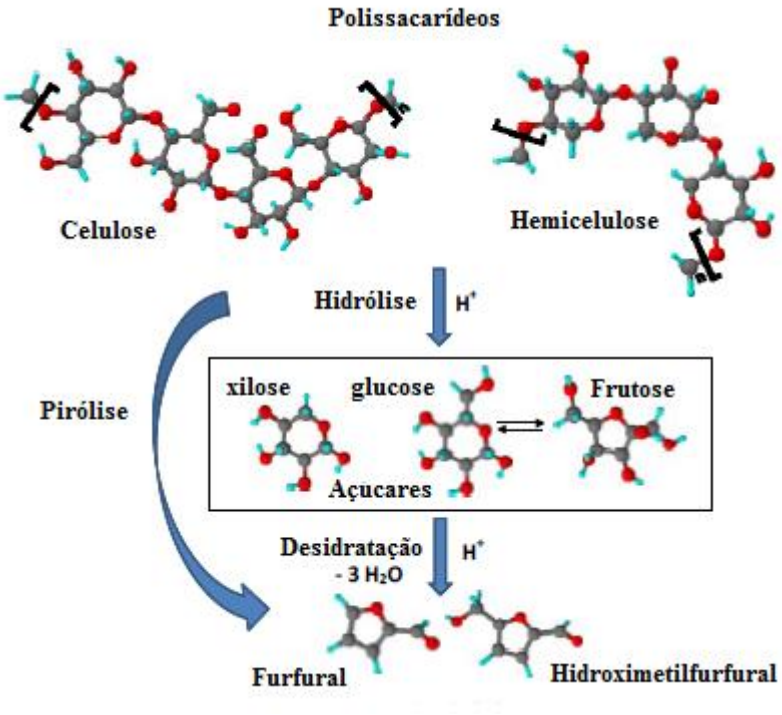


Figura 7: Esquema de produção de furfural a partir da biomassa lignocelulósica. Esferas vermelhas são átomos oxigênio, esferas cinzas são átomos de carbono e esferas azuis claras são átomos de hidrogênio. Fonte: KUBICKA et al, 2011.

Hoje em dia, as principais matérias-primas para produção de furfural são sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar. A China é, atualmente, a maior produtora de furfural (WIN, 2005).

Conforme mostra a Figura 8, a partir do furfural se obtem vários intermediários e produtos com alto valor agregado (ZEITSCH, 2000).

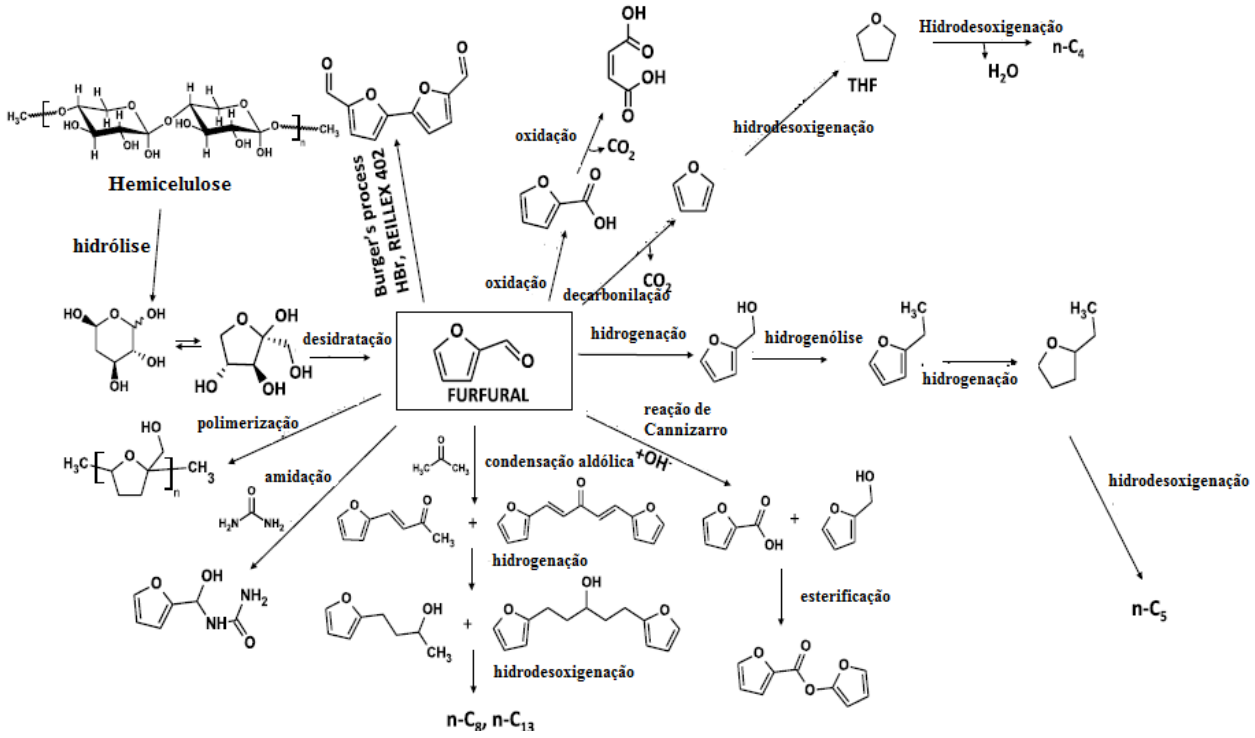


Figura 8: Plataforma química de furfural. Fonte: KUBICKA, 2011.

Em especial, a condensação aldólica entre furfural e acetona seguida de hidrogenação é uma sequência de reações de uma interessante rota química para formação de compostos alcanos líquidos derivados de biomassa lignocelulólica. Os catalisadores homogêneos tais como hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio já foram testados nesta rota química (KELLY, JACKSON, 2002).

O mecanismo da condensação aldólica entre o furfural e acetona catalisada por hidróxido de sódio é formado por diferentes etapas, como é observado na Figura 9. Inicialmente, a base remove o hidrogênio alfa da acetona resultando em espécie rica em elétrons denominada enolato (carbânion). Este íon é estabilizado pela deslocalização de carga em direção ao oxigênio eletronegativo representado pelas estruturas de ressonância. A seguir, o carbânion ataca o carbono da carbonila do furfural, formando um composto instável oxiânion que fixa o próton da água. Há um ataque do íon hidroxila formada em um átomo hidrogênio formando um carbânion que é estabilizado com a formação de uma dupla, formando o composto 4-(2-Furil)-3-buteno-2-ona e regenerando a base hidroxíla(FAKHFAKH et al., 2008).

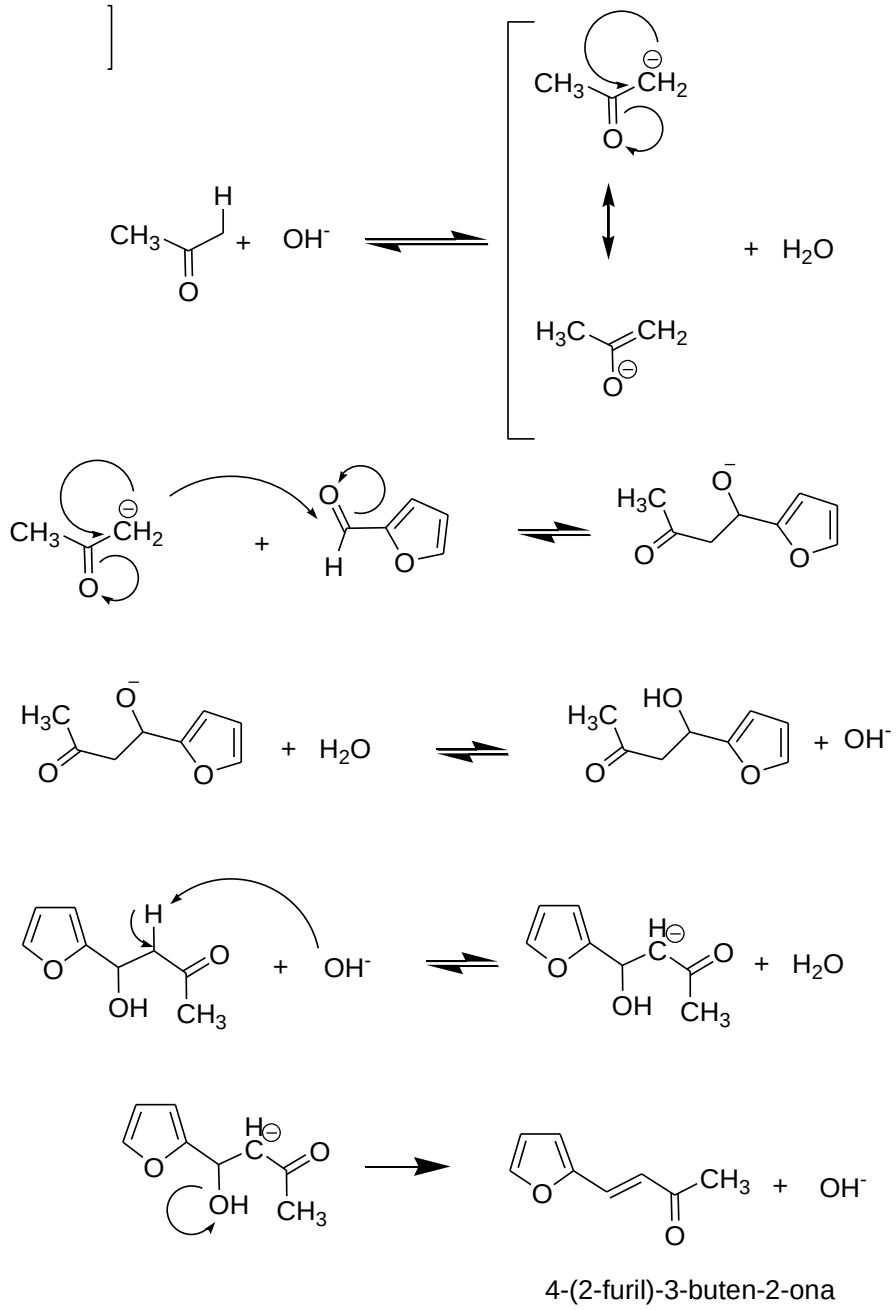


Figura 9: Esquema mecanístico de condensação aldólica entre furfural e acetona em catálise básica. Fonte: FAKHFAKH et al., 2008.

Existe a possibilidade de haver a formação do 1,5-bis-(2-furanil)-1,4-pentadien-3-ona, quando há excesso de furfural. Subprodutos podem ser formados como a própria autocondensação da acetona para formar diacetona álcool e óxido de mesitila. A reação de canizzarro entre duas moléculas de furfural pode formar 2-ácido furanóico e álcool furfurílico. As reações estão apresentadas na Figura 10 (FAKHFAKH et al., 2008).

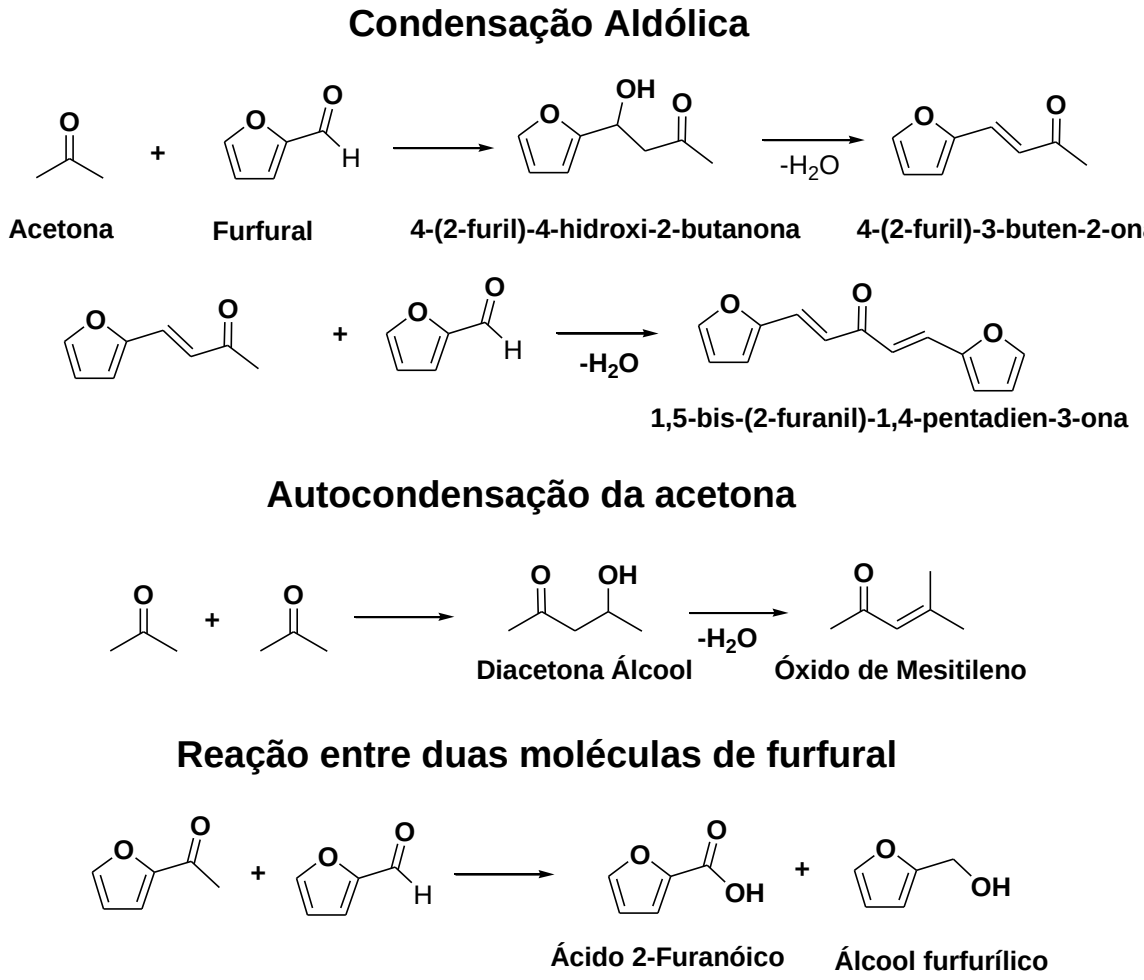


Figura 10: Reação de Condensação aldólica, reação de autocondensação de acetona e reação entre duas moléculas de furfural.

A hidrogenação é uma reação entre o gás hidrogênio e compostos orgânicos, ocorrendo inserção de átomos de hidrogênio na molécula orgânica. A reação é importante na remoção de átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio em compostos contendo heteroátomos presentes em uma mistura de combustível. Durante o refino de petróleo é comum à realização de tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, embora tenha altos custos relacionados aos tratamentos de derivados de petróleo.

Na reação de hidrogenação são utilizados catalisadores metálicos, de modo que o material tenha sítios ativos para promover a quebra da ligação da molécula de hidrogênio e adsorção química de hidrogênio. Alguns metais largamente utilizados na hidrogenação de compostos orgânicos são paládio, platina, níquel, rutênio, ródio, etc.

Huber, Dumesic e colaboradores publicaram em 2005 um trabalho referente à produção de n-alcanos líquidos por uma rota química baseada a partir de carboidratos de biomassa lignocelulósica (Huber et al., 2005). Este trabalho é o primeiro usando uma combinação sequencial de reações de hidrólise/desidratação de polissacarídeos, condensação aldólica e hidrogenação, formando uma rota química atraente, aplicada na formulação de combustíveis automotivos. A desidratação foi realizada por catalisadores ácidos, a condensação aldólica por catalisadores sólidos básicos e desidratação/hidrogenação por catalisadores de metais nobres suportados. A principal ideia do bioprocesso é a utilização de um reator catalítico de quatro fases com uma entrada para cada item: reagentes orgânicos em meio aquoso, hexadecano, gás hidrogênio e catalisador. O hexadecano torna a fase orgânica mais hidrofóbica removendo as espécies hidrofóbicas (produtos) do catalisador antes de haver a formação de coque no mesmo (HUBER et al., 2005).

Na sequência de trabalhos relacionados à rota química, West, Dumesic e colaboradores empregaram um sistema bifásico, utilizando tetraidrofurano (THF) com objetivo de separar os produtos solúveis no meio orgânico e insolúveis em água. O cloreto de sódio é usado para diminuir a miscibilidade entre as fases orgânica e aquosa (WEST et al., 2008). Entretanto, diante do uso do solvente orgânico e quantidade de água no processo, o sistema bifásico não foi a melhor alternativa para produção dos n-alcanos lineares. Constatou-se também a formação de ácidos orgânicos que podem neutralizar o catalisador básico (WEST, LIU et al., 2008).

Esta rota inclusive foi testada com três catalisadores diferentes usados em cada etapa. Inicialmente, os carboidratos foram hidrolisados na presença de HCl e transformados em hemicelulose e oligômeros de xilose. Na sequência os açúcares foram desidratados para formar o furfural. A reação de condensação aldólica entre furfural e acetona, seguida da hidrogenação dos intermediários formados produziram n-alcanos. A reação de condensação aldólica foi catalisada por NaOH levando a excelentes rendimentos, porém um catalisador homogêneo não é facilmente reutilizado, sendo difícil a separação do meio reacional. Os catalisadores testados em reações de hidrogenação foram Pd/Al_2O_3 e $Pt/NbOPO_4$. A sequência do processo envolvido está ilustrada na Figura 11 (WEST et al., 2008).

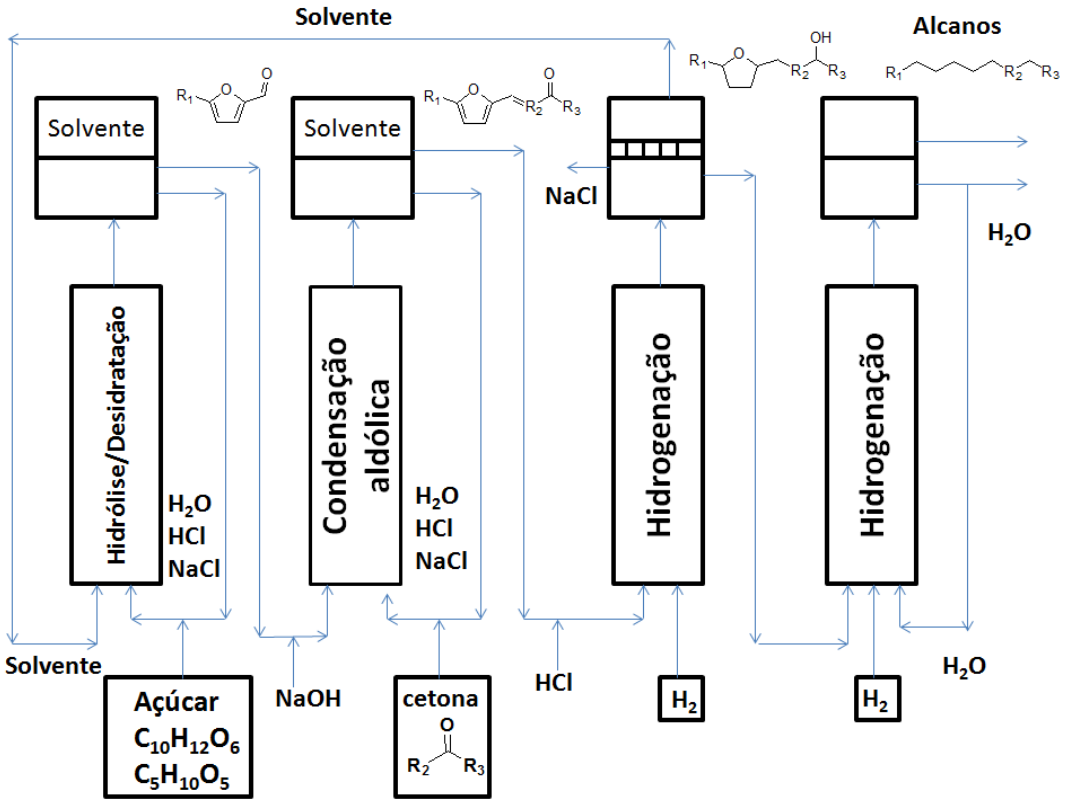


Figura 11: Fluxograma de processo simplificado da combinação das reações de hidrólise, condensação aldólica e hidrogenação. Fonte: WEST et al, 2008.

Alguns catalisadores heterogêneos básicos avaliados em reação de condensação aldólica são os óxidos metálicos como MgO-Al_2O_3 (hidrotalcitas), MgO-ZrO_2 , MgO-TiO_2, CaO-MgO e nanopartículas de MgO estabilizadas com glucosamina (KIKHTYANIN et al, 2015; FABA et al, 2013;CHEDDA et al., 2007;LI et al, 2014). A ativação dos catalisadores é através da adição de água ao sistema. O problema referente aos óxidos metálicos é a diminuição da estabilização hidrotérmica na qual os óxidos metálicos são hidrolizados transformando óxidos (O^{-2}) em hidróxidos. As hidrotalcitas obtiveram até dois reciclos na reação de condensação aldólica, porém tiveram queda brusca na conversão de furfural após o primeiro reuso. Os óxidos MgO-ZrO_2 e MgO-TiO_2 foram ativos cataliticamente , no entanto, não houve caracterização dos sítios básicos após o reuso dos catalisadores. Além disso, alguns trabalhos não fazem nem mesmo a qualificação e quantificação dos sítios catalíticos básicos antes da reação. Alguns resultados de catalisadores básicos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de atividade catalítica de condensação aldólica entre furfural e acetona em mistura equimolar por diferentes catalisadores básicos.

Catalisador	Razão mássica Furfural/Catalisador [mg.mg^{-1}]	Temperatura [°C]	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-Ac [%]	Seletividade F-Ac-F [%]	Referências
MgO-ZrO_2[a]	4	120	54	45	55	SHEN et al., 2011
MgO-Al_2O_3[a]	12	50	64	31	43	FABA et al. 2013
MgO-ZrO_2[a]	12	50	81	14	61	FABA et al. 2013
Glucosamina-MgO[b]	15	80	99	87	12	LI et al, 2014
Hidrotalcita[c] Co-Al	6	120	83	68	28	XU et al. 2011
Dolamita $CaMg(CO_3)_2$[d]	11	50	80	-	-	O'NEILL et al. 2014
Hidrotalcita Mg-Al[c]	5	90	80	68,9	-	LIU et. al, 2010

F-Ac representa o composto 4-(2-Furil)-3-buten-2-ona; F-Ac-F representa o composto 1,5-bis-(2-furanil)-1,4-pentadien-3-ona

Os catalisadores ácidos também foram testados em reação de condensação aldólica. As zeólitas possuem sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Os melhores resultados são os catalisadores zeólitas do tipo HBEA(25) e HBEA(37) com conversões de furfural de 50% a 100 °C em 2 h de reação. No entanto, teve formação de coque. Não foram realizados testes de reciclo catalítico (KIKHTYANIN et al, 2013). As zeólitas do tipo MWW apresentaram atividade catalítica nas mesmas condições operacionais, o melhor catalisador foi MCM-22 que teve conversões de furfural de 62%, seletividade ao F-Ac em torno de 80% e rendimentos de 50% (KIKHTYANIN et al, 2014). Os materiais MCM-22 tiveram melhores atividades catalíticas devido à formação de "supercages", o que não existe nos catalisadores MCM-36, MCM-49 e MCM-56. No entanto, todos os catalisadores tiveram drástica diminuição na conversão em reuso devido à formação de coque, um material carbonáceo que ficou aderido a zeólita. Houve formação de um subproduto da dimerização de F-Ac dado que aos sítios ácidos estão presentes nos catalisadores. A Figura 12 demonstra a reação de obtenção do subproduto $(F\text{-}Ac)_2$ da dimerização.

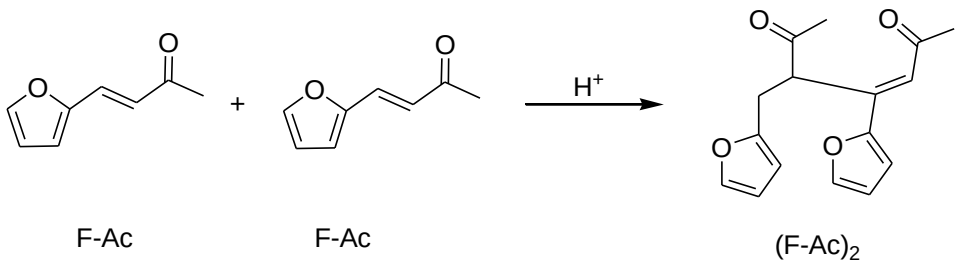


Figura 12: Reação de dimerização de F-Ac através de sítios ácidos de Bronsted da zeólita.

As estruturas metal orgânicas (MOFs) de ferro e cobre foram testadas a 100 °C durante 4 h, obtendo conversões de furfural igual a 25% e 3%, respectivamente, com seletividades ao F-Ac acima de 70% Porém, não foram realizados testes de reuso (KIKHTYANIN, KELBICHOV et al, 2014).

Ainda não existem explicações relacionadas à participação dos sítios ativos de Lewis e Bronsted de zeólitas e centros ativos de Lewis em MOFs no mecanismo reacional da condensação aldólica entre furfural e acetona, embora tenham sido realizadas caracterizações dos sítios ácidos por meio de técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com acetonitrila e piridina.

A Tabela 2 resume os resultados de atividades catalíticas de materiais com propriedades ácidas testados na condensação aldólica entre furfural e acetona.

O uso de catalisadores heterogêneos bifuncionais é uma estratégia para síntese de produtos em reator *one-pot*. O metal de transição paládio suportado em diferentes materiais tais como MgO-ZrO_2, MgO-glucosamina, MgO-Al_2O_3, e CaO-TiO_2. O método de síntese do suporte em meio básico foi por co-precipitação e o metal foi ancorado no suporte por impregnação úmida. A Tabela 3 apresenta resultados da atividade catalítica. Na presença de água, os óxidos geram a base, o que formam sítios básicos mais ativos, porém causam uma instabilidade hidrotérmica que prejudica o reuso destes catalisadores mássicos devido à lixiviação da base. Outro fator que desfavorece o uso dos catalisadores óxidos e óxidos duplos é a alta sensibilidade ao ambiente de CO_2 o que deixa os catalisadores desativados, sendo que ainda também não existem tratamentos eficazes para regeneração desses catalisadores (ABELLO, et al, 2008; XU et al, 2011; XU et al., 2013; DEBECKER et al., 2009).

Tabela 2: Catalisadores sólidos testados em reação de condensação aldólica entre razão molar acetona/furfural 10:1 e condições reacionais de 100 °C durante 2 h.

Catalisador (Zeólitas)	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-Ac	Seletividade F_2-Ac	Seletividade $(FAc)_2$	Referências
[a]MCM-22	60	82	6,7	11,5	
[a]MCM-22-REUSO	33	91,7	3,5	4,8	
[a]MCM-49	55	85,4	5,4	9,2	
[a]MCM-49 -REUSO	37	92,5	2,9	4,5	
[a]MCM-36	34	83,7	3,2	13,1	KIKHTYANIN
[a]MCM-36-REUSO	5	100	0	0	et al., 2014
[a]HBEA(25)	20	87	5	8	
[b]Cu-BTC	2,7	70	0	0	
[b]Fe-BTC	26,2	71	20	1	KIKHTYANIN
[b]MFI	6,4	100	0	0	,KELBICHOV
[b]BEA	29	83	5,5	11,5	et al., 2014
[b]Zeólita Y-K-Imp	50	45	35	15	KIKHTYANIN et al., 2018

a- Razão mássica furfural/catalisador 7,1 ; b- Razão mássica furfural/catalisador 3,25; F_2Ac representa representa o composto 1,5-bis-(2-furanil)-1,4-pentadien-3-ona

Tabela 3: Resultados de atividade catalítica em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona em mistura equimolar durante 24 h.

Catalisador	Temperatura [°C]	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-Ac [%]	Seletividade F-Ac-F [%]	Referências
Pd-MgO-ZrO_2[a]	120	98	35	62	BARRETT et al, 2006
Pd-MgO-ZrO_2[a]	50	58	31	24	BARRETT et al, 2006
Pd-MgO-Al_2O_3[b]	50	54	12	3	FABA et al. 2013
Pd-MgO-ZrO_2[b]	50	73	29	30	FABA et al. 2013

a)razão mássica furfural/catalisador igual 3,8 e b) razão mássica furfural/catalisador igual 12

A sílica mesoporosa pode ser utilizada como suporte para funcionalização de diferentes espécies básicas, servindo como catalisador heterogêneo na rota química que envolve a combinação das reações de hidrólise, condensação aldólica e hidrogenação para produção de n-alcanos na faixa de 8-13 átomos de carbono.

3.3 Materiais mesoporosos ordenados

Os catalisadores sólidos podem ser formados por materiais porosos naturais ou sintéticos. Segundo IUPAC, os sólidos porosos são classificados de acordo com o diâmetro dos poros como: (a) microporosos (diâmetro<2nm), (b) mesoporosos (2nm<diâmetro<50nm), (c) macroporosos (diâmetro>50nm) (IUPAC, 1972).

As zeólitas são uma classe de materiais microporosos que são comumente aplicados como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos, apresentando estreita faixa de tamanho de poros. Devido ao pequeno tamanho de poros, seu uso é restrito à síntese de compostos com tamanho relativamente pequeno (DAVIS, 2002). Diante disso, iniciou-se o desenvolvimento de materiais com maior tamanho de poros para aplicação em processos químicos mais específicos.

A sílica mesoporosa é bastante estudada e utilizada por causa de suas características peculiares. A sílica é um composto inorgânico o qual possui alta estabilidade térmica e química. Além disso, possui uma alta área superficial específica (~1000 m^2/g) e diâmetro de poros grande que varia entre 2 e 50 nm (KING, KELLY, 2002).

Os materiais mesoporosos ordenados da família M41S, materiais desenvolvidos pela *Mobil Oil Company*, representam uma classe de materiais de sílica nanoestruturada. Esses materiais possuem uma estrutura ordenada de poros que possuem tamanho de diâmetro na faixa 2 – 10 nm, além de exibir paredes de sílica amorfa. A Figura 13 exibe três tipos específicos destes materiais: (a) MCM-41 (estrutura mesoporosa hexagonal), (b) MCM-48 (estrutura cúbica) e (c) MCM-50 (estrutura laminar) (HOFFMANN et al, 2006).

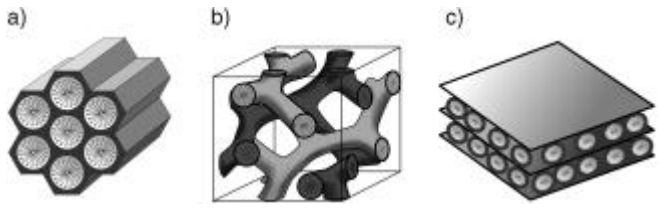


Figura 13: Materiais mesoporosos do tipo MCM. (a) MCM-41, (B)MCM-48, (C)MCM-50. Fonte: HOFFMANN et al, 2006.

Outra classe de materiais nanoestruturados é conhecida como *Santa Barbara Amorphous* (SBA). Um tipo específico é o SBA-15. Estes materiais assim como MCM-41 possuem um conjunto de canais cilindros que formam um arranjo hexagonal. No entanto, a SBA-15 possui inclusive microcanais que servem de comunicação entre os mesoporos e paredes mais espessas do que MCM-41. Por essas características, os materiais mesoporosos ordenados de SBA-15 têm maior estabilidade térmica e hidrotérmica comparado ao MCM-41 (GALARNEAU, 2008). Naturalmente, têm surgido outros tipos de materiais mesoporosos de sílica. A Tabela 4 lista alguns destes materiais.

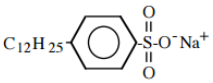
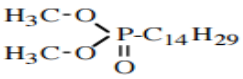
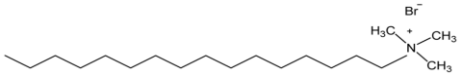
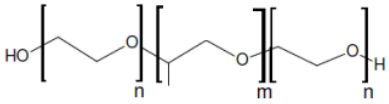
Tabela 4: Tipos de materiais mesoporosos e seu arranjo.

Mesofase	Estrutura
MCM-41	Hexagonal (p6)
MCM-48	Cúbica (la3d)
MCM-50	Lamelar
FSM-16	Hexagonal (p6)
SBA-1	Cúbica (Pm3n)
SBA-3	Hexagonal (p6)
SBA-15	Hexagonal (p6)
SBA-16	Cúbica (Im3m)
FDU-12	Cúbica (Fm3m)
AMS-8	Cúbica (Fd3m)

Fonte: ZHAO, 2004

A síntese de materiais mesoporosos envolve o uso de surfactantes que são agentes direcionadores de estruturas. O agente direcionador estrutural (*template*) possui espécies orgânicas que interagem com espécies de óxidos de silício, formando um tipo de sílica mesoporosa. Alguns *templates* são considerados anfifílicos. As moléculas possuem duas regiões diferentes: a cabeça polar (hidrofílica) e a cauda apolar (hidrofóbica). A Tabela 5 lista alguns tipos de surfactantes que podem ser iônicos ou neutros. Os surfactantes iônicos podem ser catiônicos, aniônicos e anfóteros.

Tabela 5: Tipos de surfactantes iônicos e neutros.

TIPOS/Aniônicos	Exemplos	Estrutura
Aniônicos		
Sulfatos	Alquil Sulfatos	(R-O-SO3$^-$ Na$^+$)
Sulfonatos	Dodecil benzeno sulfonato de sódio	
Fosfatos	Dimetil-éter de ácido tetradecil fosfônico	
Catiônicos		
Sais de Alquilamônio	Brometo de Hexadecil trimetil amônio	
Neutros		
Polioxietileno-Polioxipropileno	Plurônico P123	

Em solução, a concentração de surfactantes pode formar agregados moleculares chamados micelas apresentado na Figura 14. A concentração mínima na qual se inicia a formação de micelas se chama concentração micelar crítica (CMC) (PALMQVIST, 2003).

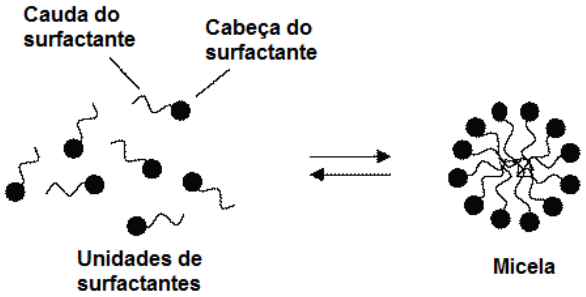


Figura 14: Esquema de formação de uma micela de um surfactante (formado por cabeça e cauda) em meio aquoso. Fonte: SHARMA, 2015.

A formação de micelas é proveniente da diminuição da área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas (cauda apolar) do surfactante e a água (polar). A formação do agregado leva o surfactante a uma situação onde as cabeças hidrofílicas estão muito próximas umas das outras, gerando repulsão eletrostática que se opõe ao processo de micelização. Neste contexto, os contra-íons (do próprio surfactante ou de aditivos) desempenham um papel fundamental, blindando a carga

do agregado e diminuindo o potencial elétrico e a repulsão entre as cabeças das moléculas (SCHENATO, 2003).

Os surfactantes são moléculas orgânicas de grande dimensão. É o caso do surfactante iônico Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB). Em uma dada concentração micelar crítica, forma as micelas, espécies que se arranjam próximas umas das outras formando um ordenamento cilíndrico. É importante ressaltar que outros tipos de surfactantes podem formar micelas esféricas ou outros ordenamentos (PEREZ-SÁNCHEZ, 2013).

Os surfactantes, em particular, os iônicos haleto de alquiltrimetil amônio de cadeia longa na forma de cristal-líquido do tipo liotrópico conduz a formação de um compósito mesoestruturado ordenado durante a hidrólise e condensação de precursores de sílica. Os materiais mesoporosos são obtidos com subsequente remoção do surfactante por extração ácida ou calcinação (HOFFMANN, 2006).

Em 2004, Kubota e colaboradores mostraram que materiais mesoporosos MCM-41 recém-sintetizados com surfactante CTAB estavam ocluindo os seus poros. Além disso, os materiais apresentavam propriedades básicas devido a grande quantidade de arranjos $(SiO_3)SiO^-$ terminais onde o direcionador molecular era o grupo orgânico CTA^+ do surfactante. A Figura 15 dilustra um esquema da sílica MCM-41 com seus poros ocluídos pelo *template* CTAB.

Martins e colaboradores (2004, 2006) por meio das técnicas de RMN de ^{29}Si e XPS na região O1S demonstraram que os sítios ativos eram ânions siloxi (SiO^-), e como os mesoporos estavam ocluídos, a reação ocorria apenas na entrada dos poros. Esse material foi aplicado em catálise sendo sugerido que a atividade catalítica ocorre devido aos sítios ativos ânions $\equiv SiO^-$ terminais localizados próximos à entrada dos poros. Martins e colaboradores (2006) publicaram um estudo aplicando o material em reação de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e cianoacetato de etila, mostrando atividade catalítica. Fabiano e colaboradores (2010) testaram a MCM-41 com poros preenchidos com CTAB em reação de transesterificação de óleo de canola com metanol, provando alta conversão de óleos vegetais em biodiesel devido à presença desses ânions siloxi na superfície do material, possivelmente na boca dos poros.

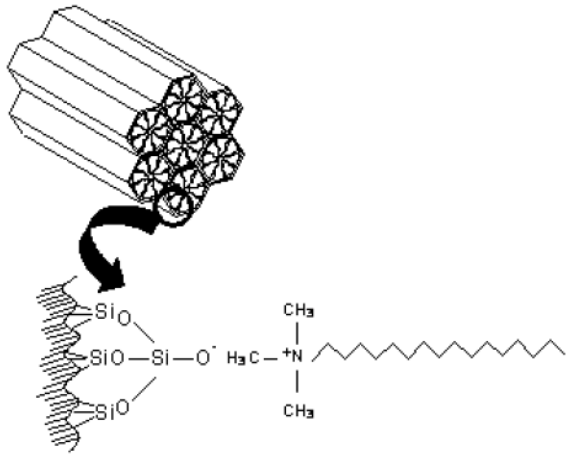


Figura 15: Sílica mesoporosa MCM-41-S com surfactante CTAB. Fonte: Martins et al. 2006.

Tendo em vista as diferentes interações que podem ocorrer entre os compostos inorgânicos formadores da sílica mesoporosa e os surfactantes, a Figura 16 mostra o esquema simplificado dessas interações. Se a reações de síntese ocorrem em meio básico, as espécies de sílica estão na forma aniônica; os surfactantes tal como sais de amônio quartenário (cabeça positiva) podem ser usados para que haja interação eletrostática entre o *template* e o precursor da sílica. No entanto, em reações em meio ácido, é necessário utilizar um íon X^- (haleto) para haver interação eletrostática entre o surfactante e o precursor. Quando a carga do surfactante (cabeça) é negativa, em meio básico, é necessário utilizar um intermediador íon M^+ para que tenha interação eletrostática. Quando utilizados surfactantes neutros, o tipo de ligação entre o *template* e a fonte de sílica se dá por ligação de hidrogênio (HOFFMANN et al, 2006).

Copolímeros em bloco, tal como óxido alquil de polietileno e copolímeros plurônico em tri-bloco têm sido eficientes surfactantes neutros para síntese de sílica mesoporosa, pois possuem disponibilidade comercial, baixo custo, não são tóxicos e têm caráter anfifílico. Estes *templates* são importantes para obtenção de materiais com morfologias adequadas para melhor controle da composição, estruturas do poro e porosidade (ZHAO, 1998).

A estrutura da molécula do surfactante copolímero neutro P123 é formada por poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (POE_x-POP_y-POE_x). O valor de x afeta a estrutura das paredes e y está relacionado com o tamanho dos poros do material. A estrutura é anfifílica, uma vez que possui um

número de hidrofilicidade gerado pelos óxidos de etileno e hidrofobicidade pelas unidades de óxido de propileno. A estrutura do copolímero é apresentada pela Figura 17:

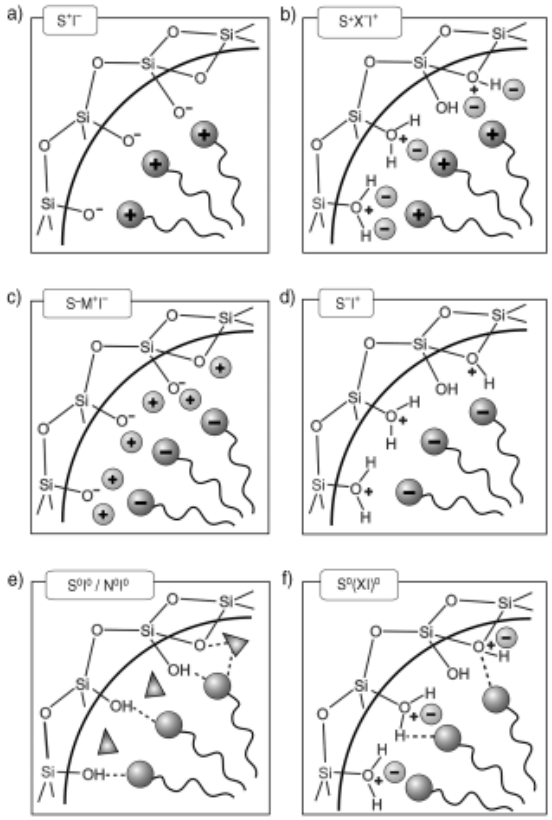


Figura 16: Interações entre surfactante(S) e o fonte de sílica(I) em meio básico(a,c), ácido(b,d) e neutro. M é um contra-íon com função de intermediador. Fonte: HOFFMANN, 2006.

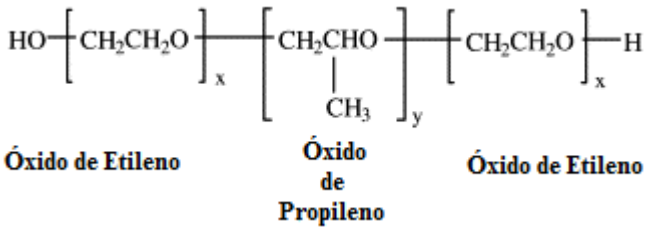


Figura 17: Unidade básica de um copolímero em bloco formado por etileno e propileno.

No copolímero Plurônico P123 a letra “P” indica que as micelas no seu interior estão na forma de bastão (paste) e o código numérico define os parâmetros estruturais. Os primeiros dois dígitos são referentes à massa molecular do bloco de óxido de propileno. Estima-se a massa molecular do polímero em unidade de Daltons. Os números 12 devem ser multiplicados por 300, resultando em 3600 Da

de óxido de propileno. O último dígito representa o teor em peso do bloco óxido de etileno. O número 3 significa 30% (m/m) de óxido de etileno (KABANOV, 2002).

Os copolímeros em solução também formam micelas, pois tendem a se organizar quando solubilizados em determinados solventes. Quando alcançado o ponto de neblina através de aquecimento, ocorre a separação de fases, as micelas formam uma coroa da micela no poli (óxido de etileno) sendo hidrofílica e um núcleo no poli(óxido de propileno) sendo hidrofóbica. Ao adicionar o precursor de sílica haverá inicialmente afinidade com o núcleo, com posterior deslocamento para a coroa da micela com a condensação. Então forma-se um material estruturado. Os *templates* formados por surfactantes copolímeros em triblocos são responsáveis por formar um tipo especial de sílica mesoporosa SBA-15. A síntese é em meio ácido (HOFFMANN, 2006).

As sílicas mesoporosas ordenadas podem ser formadas por dois mecanismos diferentes: O primeiro tipo de mecanismo é chamado de *direcionador cooperativo da fase de cristal líquido* demonstrado pela Figura 18a- onde a fase líquida cristal é formada com adição de baixa concentração de surfactantes juntamente com uma fonte de silício, formando estrutura bem definida (MONNIER et al, 1993). O segundo mecanismo é nomeado *agente direcionador na fase de cristal líquido,* representado pela figura 18b – primeiro formam-se as micelas com alta concentração de surfactante sob determinadas condições de temperatura e pH, formando uma fase cristal líquido liotrófico. Após isso, a fonte de sílica, normalmente tetraetilortosilicato (TEOS) ou Tetrametilortosilicato (TMOS) é adicionada junto às micelas para posterior formação da estrutura da sílica (ATTARD et al, 1995).

A estrutura da sílica mesoporosa é formada por unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH) na superfície. Esses grupos podem ser modificados por diversas reações.

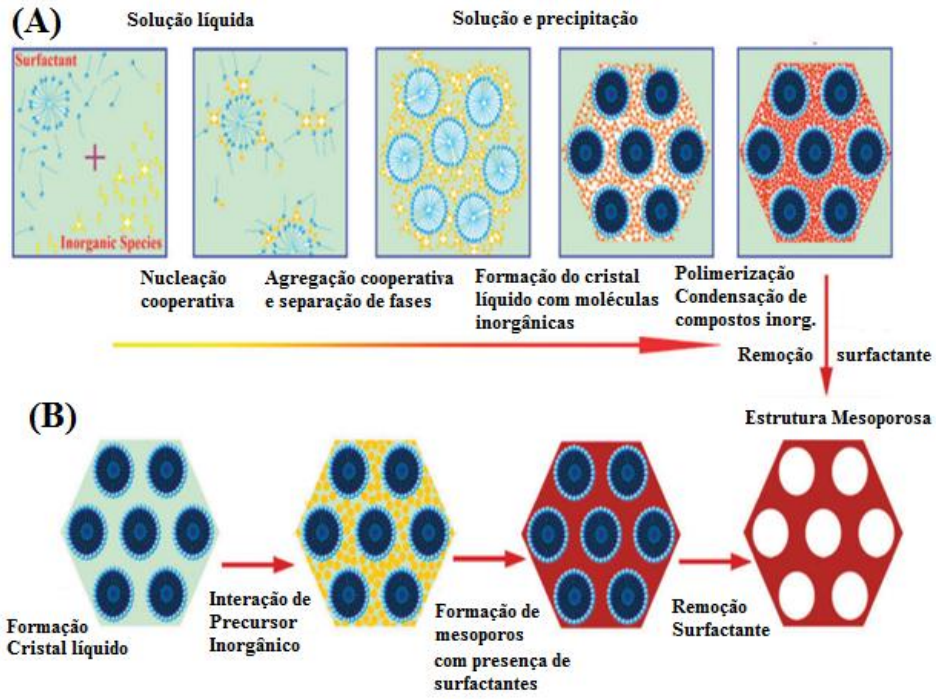


Figura 18: Esquema de formação de estrutura mesoporosa ordenada hexagonal: (A) método cooperativo e (B) método cristal-líquido. Fonte: WAN et al, 2007.

3.4 Sílica híbrida orgânica-inorgânica

Os materiais híbridos orgânicos - inorgânicos podem ter efeitos sinérgicos, isto é, combinar as características associadas a cada tipo de material, aproveitando melhor as propriedades de cada componente. Não somente o somatório das individualidades é importante, mas também a natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e da morfologia dos correspondentes domínios podendo ter uma contribuição multifuncional (JOSÉ, PRADO, 2005).

Os materiais híbridos apresentam propriedades interessantes como elevada área superficial, estabilidade térmica e mecânica, além de fácil síntese. A estrutura pode ser projetada e controlada em nível molecular. O material híbrido pode ser funcionalizado de acordo com a aplicação específica.

Os materiais híbridos são classificados em três classes quanto á interação e a natureza da ligação química entre os compostos orgânicos e inorgânicos (JOSÉ, PRADO, 2005):

Classe I: Interação entre os compostos orgânicos e inorgânicos por ligação de hidrogênio, forças de Van der Walls, eletrostáticas ou ligações iônicas;

Classe II: Interação entre os compostos orgânicos-inorgânicos por ligação covalente ou iônico-covalente;

Classe III: Combinação entre os dois tipos de interação descritos nas classes I e II.

O material híbrido orgânico-inorgânico é formado por um composto inorgânico, por exemplo a sílica, e um composto orgânico funcionalizante como substituintes organosilanos com grupos funcionais desejados, sendo quimicamente ligado à superfície do composto inorgânico através de reação de sililação. A Figura 19 apresenta um conjunto de compostos organosilanos, também chamados de agente sililantes, que podem ser funcionalizados na matriz inorgânica da sílica (SHARMA et al., 2015).

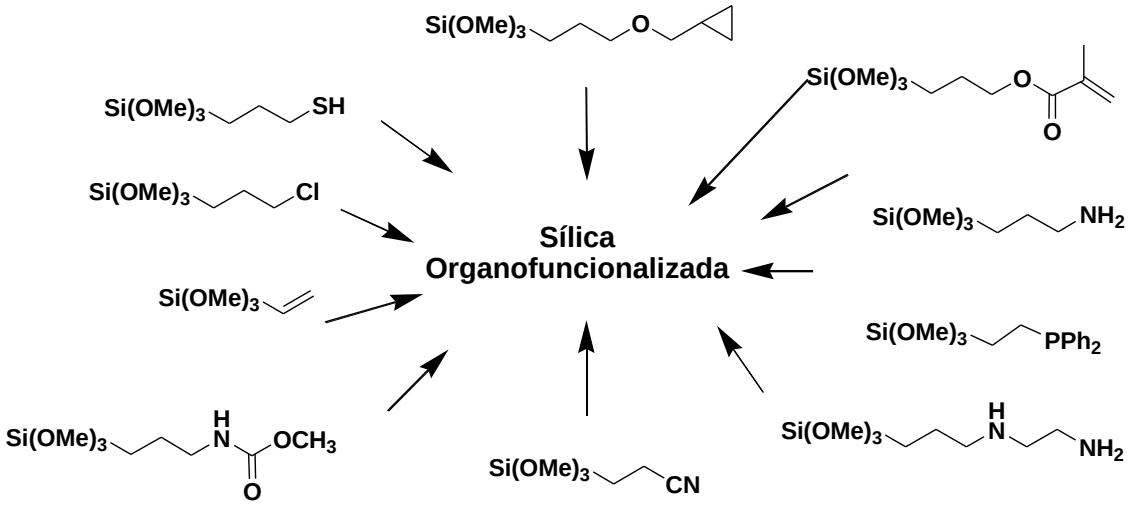


Figura 19: Agentes sililantes usados na funcionalização da sílica. Fonte: SHARMA, 2015.

Os compostos orgânicos com funções aminas são bases de Lewis e de Bronsted. O 1,5,7-Triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) é uma base forte com valor de pKa do ácido conjugado igual 26. (SCHROEDER et al. 1995) O TBD tem sido usado na catálise em algumas reações orgânicas, por exemplo, na reação de Henry, na reação de Michael e reação de Horner-Wadsworth-Emmos, Claisen-Schimidt e entre

benzaldeído e 1-metoxi-2-metil-1-trimetil siloxipropeno (HORVATH et al. 1996; SIMONI et al. 2000; COTA et al., 2011; SRIVASTAVA et al., 2007). Essa base foi ancorada em sílica mesoporosa e empregada na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel, obtendo excelentes rendimentos (LIMA et al., 2014). O 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) possui um grupo amino primário, enquanto que a piperazina tem estrutura cíclica com a presença de dois grupos aminos secundários. Elas possuem valores de pKa do ácido conjugado igual a 10,5 e 9,8 respectivamente. Ambas já foram aplicadas em reações de condensação de Knoevenagel (RANA et al., 2017; SHANMUGANATHAN et al., 2010) e também na captura de dióxido de carbono (DAS et al.,2016). A Figura 20 mostra as estruturas químicas dos compostos orgânicos APTES, PIP e TBD os quais possuem bom potencial para serem funcionalizados em sílica e aplicados como catalisadores básicos em reações químicas.

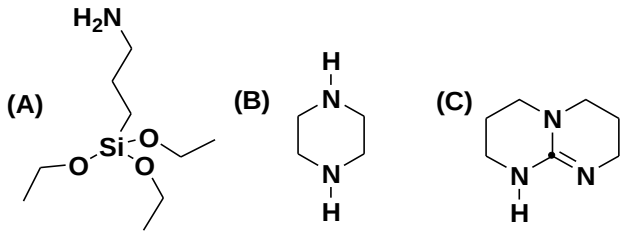


Figura 20: Estruturas químicas de compostos amino-orgânicos (a)APTES, (b)PIP e (c) TBD.

A sílica possui grupos silanóis com características levemente ácidas, permitem com que a estrutura seja modificada por compostos com funções orgânicas tais como ácidos carboxílicos, sulfônicos, alcoóis, aminas e tióis (NIKOLIC et al, 2012; LEYDEN, COLLINS, 1980).

A modificação química da estrutura da sílica para formação de um material híbrido pode ser feita usando algum tipo de composto organosilano sem ou com funções orgânicas específicas. O composto organosilano que não tiver função orgânica deve reagir com outro composto com grupo orgânico específico para obter alguma propriedade característica básica ou ácida (SOLLER-ILLIA et al, 2002).

A sílica mesoporosa funcionalizada (material híbrido) vem se expandindo significativamente e avançando em aplicações tais como sorção, catálise, cromatografia, armazenamento de gases, etc (JOSÉ, PRADO, 2005). O material híbrido apresenta as características da sílica mesoporosa, por exemplo, a estabilidade térmica e características básicas e/ou ácidas conferidas pelo composto orgânico.

Existem duas metodologias distintas de síntese para funcionalização de sílica: co-condensação e pós-síntese (BRUWHILER, 2010, HOFFMANN et al, 2006).

3.4.1 Método de co-condensação (Síntese direta)

Este método de preparo é baseado na formação da sílica mesoporosa concomitantemente a funcionalização com o agente sililante. A Figura 21 representa um esquema do método e da estrutura funcionalizada. Este método consiste em fazer uma adição sequencial da fonte de sílica e do agente sililante que é um composto organosilano $(R'O)_3SiR$.

As micelas são preparadas a partir da adição do surfactante em meio aquoso. Em seguida, são adicionados à fonte precursora de sílica tetraalcoxissilanos $(RO)_4Si$, podendo ser o TEOS ou TMOS junto com agente sililante. Os materiais híbridos preparados possuem ligações covalentes entre os compostos orgânicos e inorgânicos (HOFFMANN et al, 2006).

Em geral, teoricamente, este método envolve uma maior funcionalização dentro dos poros da estrutura mesoporosa; o agente sililante também pode participar da hidrólise e condensação da sílica mesoporosa, consequentemente, pode ser que somente os grupos funcionais orgânicos do próprio composto estejam mais livres, evitando o bloqueio dos poros e facilitando a difusão molecular (HOFFMANN et al, 2006).

Em teoria, a síntese por este método deixa os grupos orgânicos homogeneamente distribuídos (BRUWHILER, 2010). Entretanto, a adição dos compostos organosilanos com funções orgânicas pode formar uma estrutura totalmente desordenada ou alterar o tipo da estrutura mesoporosa da sílica.

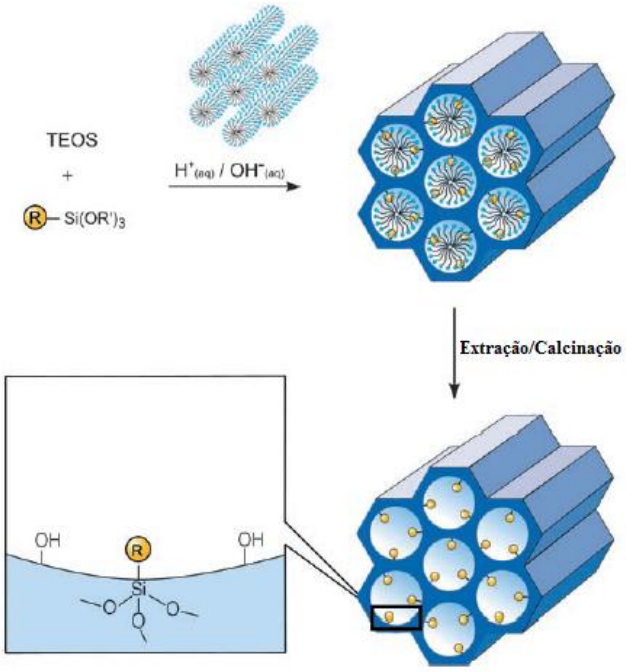


Figura 21: Método co-condensação para organosilanos terminais do tipo $(R'O)_3SiR$. R=grupos funcionais orgânicos. Fonte: HOFFMANN et al., 2006.

Normalmente, o teor de grupos orgânicos funcionais presentes na sílica não pode exceder em 40% em mols em relação ao total do material. Portanto, a quantidade dos grupos orgânicos ancorados na parede dos poros é geralmente menor do que corresponderia para uma dada concentração inicial da mistura de reação (HOFFMANN, et al., 2006). Essas observações podem ser explicadas pelo fato do aumento da proporção de agente funcionalizante $(R'O)_3SiR$ na mistura de reação favorecer as reações de condensação. As taxas de condensação e hidrólise de diferentes precursores é um problema constante, então, a distribuição homogênea de diferentes grupos orgânicos na estrutura não pode ser garantida.

A remoção do surfactante por este método não pode ser feita por calcinação, pois pode remover os compostos organosilanos ligados covalentemente à estrutura inorgânica do material. O método de remoção do surfactante é a extração ácida que exige maior tempo do que a calcinação (HOFFMANN,et al., 2006).

A sílica mesoporosa funcionalizada com grupos ácidos sulfônicos foi sintetizada pelo método de co-condensação e empregada em reação de desidratação de glicerol em fase gasosa. Bons resultados de conversão de glicerol e seletividade a acroleína foram atingidos a temperatura igual a 300 °C. Em reações

em temperatura superior houve desativação do catalisador por formação de coque e perda de sítios ativos por decomposição térmica (DALLA COSTA et al., 2016).

3.4.2 Método de pós-síntese (*Grafting*)

O método é baseado na funcionalização de compostos organosilanos na superfície da sílica. Inicialmente, prepara-se a sílica pura e depois reage o material com o agente sililante. A principal modificação consiste na reação entre os compostos organosilanos [$(R'O)_3SiR$], possuindo ou não grupos orgânicos funcionais e os grupos silanóis livres da superfície dos poros da sílica mesoporosa, formando ligações covalentes entre o composto orgânico e inorgânico. A Figura 22 mostra o esquema do método e da estrutura funcionalizada.

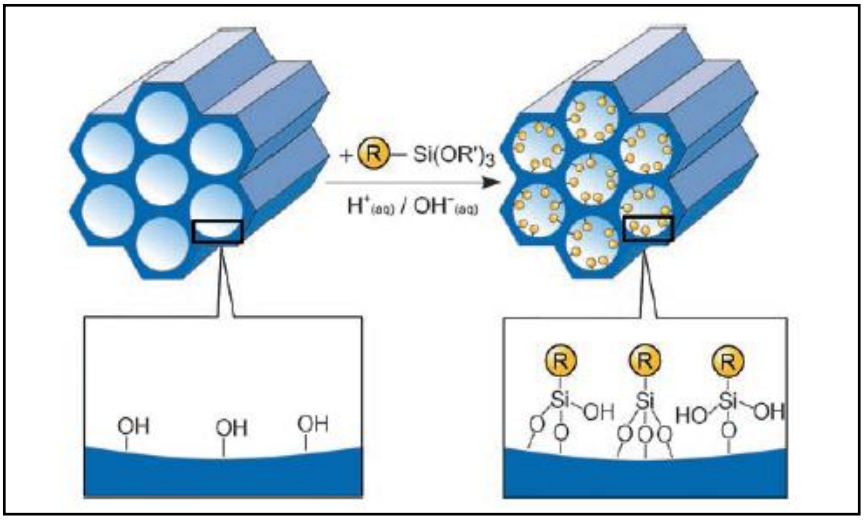


Figura 22: Método pós-síntese envolvendo a sílica e o agente sililante do tipo (R'O)3SiR. R=grupos funcionais. Fonte: HOFFMANN et al, 2006.

Uma característica do emprego deste método é que a sílica mesoporosa pode ser preparada em grande quantidade para ser funcionalizada. Em geral, outro aspecto é que a estrutura mesoporosa se mantém organizada mesmo após a formação do material híbrido. Em contrapartida, há um emprego de maior número de etapas de síntese do que no método de co-condensação. Além disso, o agente sililante ao ser adicionado e adsorvido na sílica reduz a porosidade do material dependendo do tamanho do composto organosilano funcionalizado. Este método induz a uma reação preferencial do agente sililante na abertura e na superfície

externa dos poros. Em consequência, pode haver uma distribuição não homogênea dos compostos orgânicos dentro dos poros e canais, inclusive em menor grau de ocupação (BRUWHILER, 2010).

Para que ocorra funcionalização mais eficaz é necessário haver ativação dos grupos silanóis da sílica mesoporosa a fim de facilitar a ligação com os compostos organosilanos (agente sililante). Dessa maneira, é necessária a eliminação das moléculas de água presentes por meio de aquecimento na faixa de 100 °C a 200 °C. A carga térmica acima desta temperatura pode levar à condensação dos grupos silanóis, formando grupos siloxanos e diminuindo a reatividade da superfície da sílica (ILER, 1979).

A sílica mesoporosa ordenada pode ser funcionalizada por duas rotas diferentes considerando a síntese direta (QUINTANILLA et al., 2006).

Na rota homogênea, no primeiro momento prepara-se um produto pela reação entre composto organosilano e outro composto orgânico com função orgânica desejada, depois ancorar o agente sililante com função orgânica no composto inorgânico. A rota heterogênea, o primeiro momento serve para ancorar o composto organosilano na superfície do composto inorgânico. Após isso, outro composto orgânico funcional é adicionado ao produto para formar um material híbrido com função desejada (QUINTANILLA et al., 2006).

Os materiais de sílica mesoporosa tipo SBA-15 e MCM-41 com 2-Mercaptopiridina foram funcionalizados através dos dois tipos de rotas. A rota homogênea possui melhor eficiência na adsorção de mercúrio, uma vez que teve melhor ancoramento de grupos orgânicos funcionais (QUINTANILLA et al., 2006).

A sílica mesoporosa MCM-41 foi funcionalizada com o composto DL-Alanina. O catalisador foi empregado em reação de Knoevenagel entre furfural e acetilacetona. O catalisador teve boa atividade catalítica, sendo reciclado por quatro vezes (APPATURI et al., 2017).

Os catalisadores com propriedades básicas bem definidas pode ser uma excelente estratégia para uso em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona. A sílica mesoporosa funcionalizada com grupos orgânicos nitrogenados possui grande potencial catalítico, uma vez que tem sítios básicos bem definidos e

escolhidos de acordo com composto orgânico desejado e o método de funcionalização.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes empregados na síntese de catalisadores e nos testes catalíticos estão especificados na Tabela 6. Os reagentes foram adquiridos do fornecedor Sigma-Aldrich.

Tabela 6: Lista de reagentes utilizados na pesquisa.

Reagentes/Purificação
Brometo de Hexadeciltrimetil Amônio >98%
Hidróxido de Sódio >98%
3-Aminopropiltrietoxisilano 99%
Piperazina 99%
Ácido Clorídrico 37%
Tetraetilortosilicato 98%
3-Cloropropiltrietoxisilano 95%
1,5,7-Triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno 98%
Hidreto de Sódio 90%
Carbonato de Sódio >99,5%
Acetona >99,9%
Furfural 99%
Metanol 99,9%
Etanol 99,5%
Hidróxido de Amônio 28-30%
Plurônico P123 M_n 5800
Tetraidrofurano 99,9%
Ácido Clorídrico 37%
Acetato de Etila 99,8%
4-(2-Furil)-3-buten-2-ona 95%

4.2 Síntese de catalisadores

Inicialmente, os materiais mesoporosos tipo MCM-41 e SBA-15 foram sintetizados puros, isto é, sem a presença de compostos com funções orgânicas imobilizados na matriz inorgânica.

Os catalisadores formados por sílica mesoporosa do tipo MCM-41 e SBA-15 foram funcionalizados com grupos orgânicos nitrogenados APTES, PIP e TBD através de dois métodos: co-condensação e pós-síntese. Primeiramente, seis catalisadores MCM-41-APTES, MCM-41-PIP, MCM-41-TBD, SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD foram preparados pelo método de co-condensação. Na sequência, outros dois catalisadores MCM-41-TBD(PS) e SBA-15-TBD(PS) foram preparados pelo método pós-síntese.

4.2.1 MCM-41 puro

O material foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: 1 g (2,74 mmol) de CTAB foi misturado a uma solução de 3,5 mL de hidróxido de sódio 2 mol/L e 240 mL de água, inseridos em um balão equipado com sistema de refluxo, sendo a mistura aquecida a 80 °C com agitação magnética durante 30 min. Na sequência, 5 mL (22 mmol) de TEOS foram adicionados a essa solução resultante a qual foi agitada vigorosamente por 2 h a 80 °C sob atmosfera de nitrogênio. Após esta etapa, a solução foi filtrada, e o sólido lavado com água e metanol. A etapa seguinte foi a remoção de surfactante do sólido por extração ácida com solução de 0,3 mL de ácido clorídrico concentrado e 100 mL de metanol em aparelho Soxhlet durante 24 h a 60 °C. Na sequência, o material foi imerso em solução de carbonato de sódio em metanol por 24 h a 60° C. Logo após, o material foi novamente lavado com água deionizada e metanol. Finalmente, o sólido foi seco na estufa a 70 °C durante 12 h (HUH et al., 2003).

O material MCM-41-S foi preparado da mesma maneira, porém sem etapa de extração ácida, ou seja, após a reação a 80 °C durante 2 h, o material foi diretamente seco na estufa a 70 °C durante 12 h.

4.2.2 SBA-15 puro

O material foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: 4 g de surfactante Plurônico P123 foi solubilizado em 125 g de ácido clorídrico 2 mol/L a 40

°C durante 5 h. Na sequência, foi adicionada gota a gota 8 mL (35 mmol) de TEOS ficando a mistura sob agitação durante 22 h a 40 °C. Após isso, o material foi envelhecido a 90 °C por 24 h sob condição estática, sendo depois o sólido filtrado e seco a 60 °C por 24 h. O surfactante ainda presente no sólido foi removido por extração em Soxhlet com solvente etanol durante 24 h. Por fim, o material foi seco em estufa a 70 °C por 12 h (MARCOUX et al, 2015).

4.2.3 Síntese dos catalisadores funcionalizados pelo método de co-condensação

Três materiais de sílica mesoporosa MCM-41 foram funcionalizados denominados MCM-41-APTES, MCM-41-PIP e MCM-41-TBD. Outros três materiais de sílica mesoporosa SBA-15 foram funcionalizados denominados SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD.

4.2.3.1 MCM-41-APTES

A relação molar de reagentes para síntese dos materiais mesoporos funcionalizados foi 2,74 mmol CTAB:14 mmol base::22 mmol TEOS:5,75 mmol APTES. O agente sililante foi o composto organosilano 3-Aminopropiltrietoxisilano, representado na Figura 23.

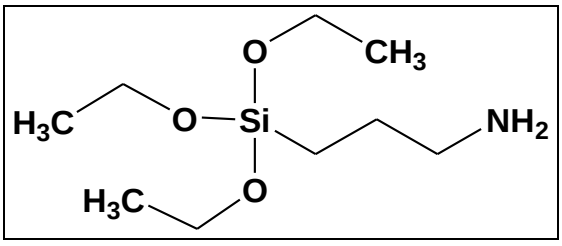


Figura 23: Composto organosilano 3-aminopropiltrietoxisilano (Agente sililante).

Quatro tipos de materiais MCM-41-APTES foram preparados. O primeiro identificado como MCM-41-APTES(1) teve o seguinte procedimento de síntese:

misturou-se 1 g (2,74 mmol) de surfactante CTAB em 3,5 mL de solução de hidróxido de sódio 2 mol/L e 240 mL de água, com agitação durante 30 min em aquecimento a 80 ºC. Em seguida, adicionou-se 5 mL (22 mmol) de TEOS e 1,08 mL (5,75 mmol) de 3-Aminopropiltrietoxisilano de maneira rápida e sequencial em solução que ficou sob agitação durante 2 h a 80 ºC. Na sequência, o sólido foi filtrado e lavado com água e metanol A extração ácida do material foi realizada em extrator soxhlet com uma solução de 0,3 mL de ácido clorídrico e 100 mL de metanol durante 24 h a 60 °C. O material foi colocado em solução de carbonato de sódio em metanol a 60 ºC durante 24 h. O material resultante foi lavado com água deionizada e metanol, sendo depois seco a 70 °C por 12 h (HUH et al., 2003).

Outros três materiais preparados foram modificados em relação ao primeiro material MCM-41-APTES(1). O segundo material sintetizado MCM-41-APTES(2) mudou-se o tempo de extração ácida para 6 h. O terceiro material MCM-41-APTES(3) foi modificado em relação ao primeiro, não havendo as etapas de remoção do surfactante CTAB e neutralização. O quarto material MCM-41-APTES(4) sintetizado foi preparado igual ao primeiro, porém buscou-se modificar a quantidade de agente sililante, usando metade da quantidade APTES usada na síntese de MCM-41-APTES(1).

A Tabela 7 mostra resumidamente o tempo de extração ácida e a quantidade de agente sililante adicionada em cada material preparado.

Tabela 7: Materiais MCM-41 funcionalizados com APTES em diferente tempo de extração e quantidade de agente sililante

Catalisador	Tempo extração ácida [h]	Agente sililante [mmol APTES]
MCM-41-APTES(1)	24	5,75
MCM-41-APTES(2)	6	5,75
MCM-41-APTES(3)	-	5,75
MCM-41-APTES(4)	24	2,8

4.2.3.2 MCM-41-PIP

O preparo do material consistiu em um procedimento típico em duas etapas: inicialmente foi preparado o agente sililante para depois esse ser funcionalizado na

matriz de sílica. O procedimento de síntese foi baseado na funcionalização de dialquil-aminopiridina em sílica mesoporosa (CHEN et al, 2005).

A primeira etapa de preparação do agente sililante envolveu a reação entre o 3-Cloropropiltrietoxisilano e piperazina. Uma solução de 1,88g (21,86 mmol) de piperazina em 35 mL de THF foi adicionada gota a gota a uma suspensão de 0,88g (36 mmol) de hidreto de sódio em 15 mL de THF a 0 °C (banho de gelo). A solução resultante foi agitada por 2 h a temperatura ambiente. Uma solução de 5,5 mL (23 mmol) de 3-Cloropropiltrietoxisilano em 5 mL de THF foi introduzida na solução resultante a 0 °C e a mistura foi agitada por 24 h a 70 °C sob refluxo. Ao final, o sólido foi filtrado da mistura reacional, formando o agente sililante para ser funcionalizado na sílica. A Figura 24 mostra um esquema da primeira etapa do preparo do material.

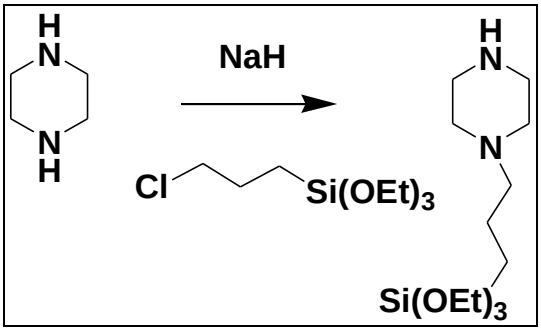


Figura 24: Formação do agente sililante com piperazina.

Após a formação do agente sililante iniciou-se a segunda etapa de síntese do material que envolve a formação dos mesoporos e funcionalização do agente sililante na sílica, concomitantemente. A relação molar entre os reagentes foi 2,74 mmol CTAB:14 mmol base: 22 mmol TEOS:5,8 mmol agente sililante.

Cerca de 1 g (2,74 mmol) de surfactante CTAB foi misturado com 3,5 mL de hidróxido de sódio 2 mol/L e 240 mL de água deionizada seguido de agitação por 30 min a 80 °C. Na sequência, 5 mL (22 mmol) de TEOS e 5,8 mmols de agente sililante foram adicionados ao meio contendo as micelas. A reação foi agitada vigorosamente a 80 °C por 2 h, seguida de filtração do sólido formado. O material foi lavado com água e metanol. A remoção do surfactante no sólido foi realizada por

extração ácida em aparelho de soxhlet com uma solução de 0,3 mL de ácido clorídrico em 100 mL de metanol durante 24 h a 60 °C. Após a extração, o material foi colocado em solução de carbonato de sódio em metanol para neutralização do ácido durante 24 h a 60 °C. Em seguida, o material foi lavado com água deionizada e metanol. O sólido foi seco em estufa à 70 °C durante 12 h (HUH et al, 2003).

4.2.3.3 MCM-41-TBD

O preparo do material consistiu em um procedimento em duas etapas: inicialmente foi formado o agente sililante para depois ser funcionalizado na sílica (CHEN et al, 2005).

A primeira etapa de preparação do agente sililante envolveu a reação entre o 3-Cloropropiltrietoxisilano e TBD. Uma solução de 3,2 g (23 mmol) de 1,5,7-Triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno em 35 mL de THF foi adicionada gota a gota a uma suspensão de 0,88 g (36 mmol) de hidreto do sódio em 15 mL de THF a 0 °C (banho de gelo). A solução resultante foi agitada por 2 h a temperatura ambiente. Uma solução de 5,5 mL (23 mmol) de 3-Cloropropiltrietoxisilano em 5 mL de THF foi introduzida a solução resultante a 0 °C. Na sequência, a mistura reacional foi agitada por 24 h a 70 °C sob refluxo. Ao final, a solução foi filtrada, sendo que o sólido formado o agente sililante pronto para ser funcionalizado na sílica. A Figura 25 apresenta o esquema da primeira etapa de síntese do material.

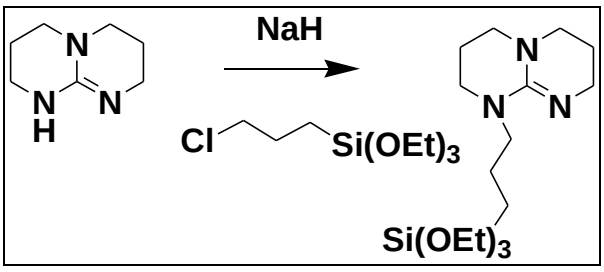


Figura 25: Formação de agente sililante com TBD.

Após a formação do agente sililante, iniciou-se a segunda etapa da síntese do material que é a concomitante formação dos mesoporos e funcionalização do agente

sililante na sílica. A relação molar entre os reagentes foi 2,74 mmol CTAB:14mmol base:22,4 mmol TEOS:5,8 mmol agente sililante.

Cerca de 1 g (2,74 mmol) de surfactante CTAB foi misturado com 3,5 mL de hidróxido de sódio 2 mol/L e 240 mL de água deionizada e a solução resultante foi agitada durante 30 min a 80 °C. Na sequência, 5 mL (22 mmol) de TEOS e 5,8 mmol de agente sililante obtido na primeira etapa de síntese foram adicionados a solução anterior. A reação foi agitada vigorosamente a 80 °C por 2 h, seguido de filtração da solução. O material sólido filtrado foi lavado com água e metanol. Posteriormente, extração ácida foi realizada em extrator Soxhlet com solução contendo 0,3 mL de ácido clorídrico concentrado e 100 mL de metanol a uma temperatura igual a 60 °C durante 24 h. A seguir, o material foi colocado em solução de carbonato de sódio em metanol durante 24 h a 60°C. Então, o sólido foi lavado com água deionizada e metanol. Finalmente, o sólido foi seco na estufa a 70 °C durante 12 h (HUH et al, 2003).

4.2.3.4 SBA-15-APTES

A síntese do material teve um procedimento típico: 4 g de surfactante Plurônico P123 foi solubilizado em 125 g de ácido clorídrico 2 mol/L a 40 °C sob agitação durante 5 h. Após isso, foram adicionados gota a gota 8 mL (35 mmol) de TEOS deixando a solução sob agitação magnética por 2 h a 40 °C. Na sequência, 1,1 mL (5,8 mmol) de APTES foram inseridos, lentamente, à solução que ficou sob agitação durante 20 h a 40 °C. A seguir, o meio de reação foi envelhecido sob condição estática a 90 °C por 24 h, sendo posteriormente filtrado. O sólido foi seco a 60 °C por 24 h. O surfactante foi removido por extração com solvente etanol por 24 h. Finalmente, o material foi seco em estufa a 70 °C durante 12 h (MARCOUX et al., 2015).

4.2.3.5 SBA-15-PIP

O preparo do material consistiu em um procedimento típico em duas etapas: inicialmente foi preparado o agente sililante para depois esse ser funcionalizado na matriz de sílica (CHEN et al, 2005).

A primeira etapa de preparação do agente sililante envolveu a reação entre o 3-Cloropropiltrietoxisilano e piperazina. Uma solução de 1,88 g (22 mmol) de piperazina em 35 mL de THF foi adicionada gota a gota à uma suspensão de 0,88 g (36 mmol) de hidreto de sódio em 15 mL de THF a 0 °C (banho de gelo). A solução resultante foi agitada por 2 h a temperatura ambiente. Uma solução de 5,5 mL (23 mmol) de 3-Cloropropiltrietoxisilano em 5 mL de THF foi introduzida na solução resultante à 0 °C, sendo posteriormente agitada por 24 h à 70 °C. Ao final, a solução foi filtrada e o sólido formado é o agente sililante pronto para ser funcionalizado na sílica.

Após a formação do agente sililante, iniciou-se a segunda etapa da síntese do material que é a concomitante formação dos mesoporos e funcionalização do agente sililante na sílica. O procedimento típico foi o seguinte: 4 g de surfactante plurônico P123 em 125 g de ácido clorídrico 2 mol/L a 40 °C durante 5 h sob agitação. Após isso, foi adicionada gota-gota 8 mL (35 mmol) de TEOS deixando sob agitação por 2 h a 40 °C. Na sequência 5,8 mmol de agente sililante com piperazina da primeira etapa foram adicionadas à solução que ficou sob agitação magnética por 20 h à 40 °C. Após isso, o material passou por uma etapa de envelhecimento em condição estática a 90 °C por 24 h, sendo depois filtrado e seco a 60 °C por 24 h. Na sequência, o surfactante presente no sólido foi removido por extração com solvente etanol durante 24 h. Por fim, o material foi seco novamente em estufa a 70 °C por 12 h (MARCOUX et al., 2015).

4.2.3.6 SBA-15-TBD

O preparo do material consistiu em um procedimento típico em duas etapas: inicialmente foi preparado o agente sililante para depois esse ser funcionalizado na matriz de sílica (CHEN et al, 2005).

A primeira etapa de preparação do agente sililante envolve a reação entre o 3-Cloropropiltrietoxisilano e TBD. Uma solução de 3,2 g (23mmol) de TBD em 35 mL de THF foi adicionada gota a gota a uma suspensão de 0, 88 g (36 mmol) de hidreto de sódio em 15 mL de THF a 0 °C (banho de gelo). A solução resultante foi agitada

por 2 h a temperatura ambiente. A seguir, uma solução de 5,55 mL (23 mmol) 3-Cloropropiltrietoxisilano em 5 mL de THF foi introduzida a solução resultante anterior a 0 °C. Depois da adição, a solução foi agitada por 24 h a 70 °C. Após isto, a solução foi filtrada. O sólido formado foi o agente sililante pronto para ser funcionalizado na sílica.

Após a formação do agente sililante, iniciou-se a segunda etapa da síntese do material que é a concomitante formação dos mesoporos e funcionalização do agente sililante na sílica. A segunda etapa teve o seguinte procedimento típico: 4 g de surfactante plurônico P123 foi solubilizado em 125 g de ácido clorídrico 2 M a 40 °C durante 5 h. Após isso, foram adicionados gota a gota 8 mL (35 mmol) de TEOS e a solução agitada por 2 h a 40 °C. Na sequência, 5,8 mmol de agente sililante da primeira etapa foram adicionados a solução que ficou sob agitação por 20 h a 40 °C. O material passou pela etapa de envelhecimento sob condição estática a 90 °C por 24 h, sendo depois o sólido filtrado e seco a 60 °C por 24 h. O surfactante presente no sólido foi removido por extração com solvente etanol por 24 h. Finalmente, o material foi seco em estufa a 70 °C durante 12 h (MARCOUX et al, 2015).

4.2.4 Síntese dos catalisadores funcionalizados pelo método de pós-síntese

MCM-41 e SBA-15 puros foram preparados conforme descrito nas seções 4.2.1 e 4.2.2. Os materiais antes de serem usados foram ativados por meio de aquecimento a 120 °C durante 10 h. Este procedimento foi importante para remoção da água adsorvida ao material.

4.2.4.1 MCM-41-TBD(PS)

O material foi formado em duas etapas: A primeira etapa consistiu na funcionalização de composto 3-Cloropropiltrietoxisilano em MCM-41 puro. Em torno de 3 g de MCM-41 foi suspenso em THF sob atmosfera de nitrogênio, reagindo com 4 mL (16 mmol) de 3-Cloropropiltrietoxisilano sob refluxo por 90 min sob agitação. Após esse período, o etanol formado na mistura junto com o THF foram removidos

do sistema na parte de cima. Novamente, foi acrescentado 4 mL (16 mmol) de 3-Cloropropiltrietoxisilano ficando sob refluxo pelo mesmo tempo. Esse procedimento de adição de 3-Cloropropiltrietoxisilano foi repetido três vezes. O material foi filtrado e lavado em um extrator soxhlet com 200 mL de solvente diclorometano e éter dietílico durante 20 h. Finalmente, o material foi seco, obtendo o composto MCM-41-Cl. A Figura 26 ilustra o esquema de preparação do material MCM-41-Cl.

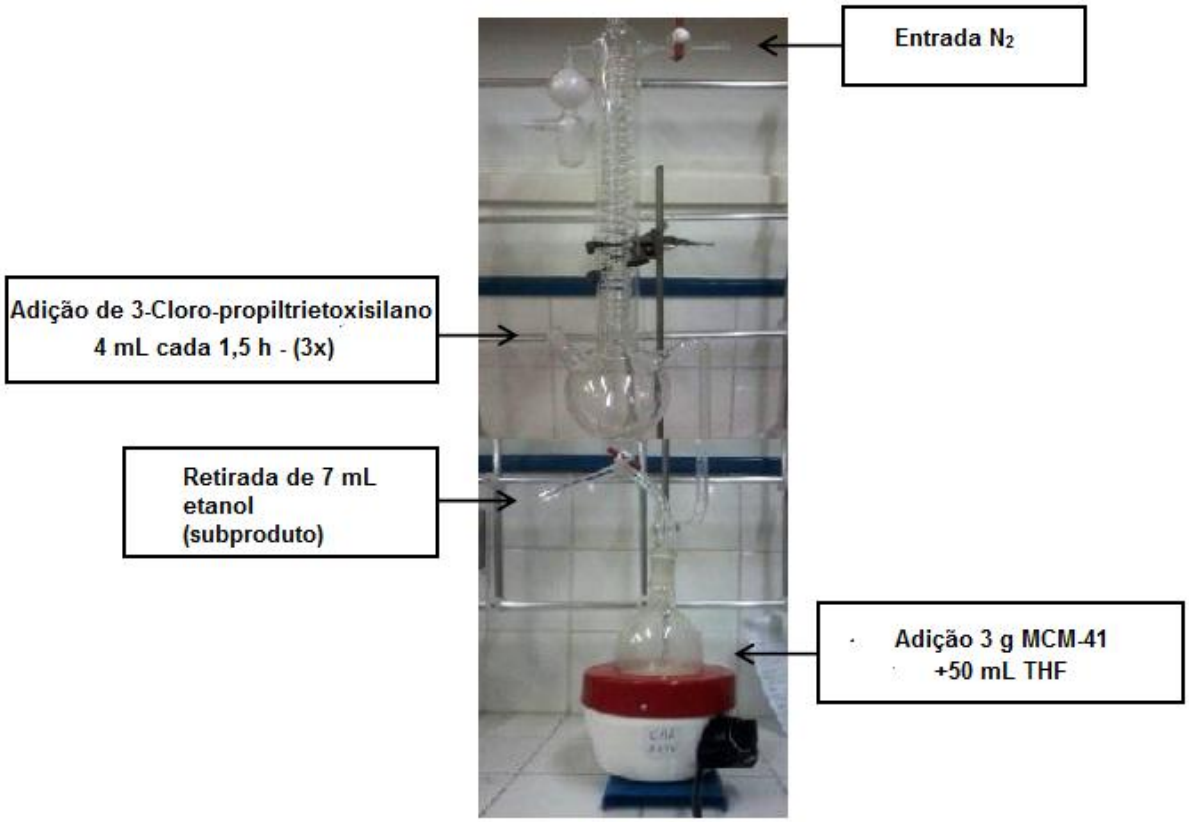


Figura 26: Síntese de MCM-41-Cl

A segunda etapa de síntese foi realizada da seguinte maneira: uma suspensão de 400 mg (17 mmol) de NaH em 15 mL de THF foi inserida em uma balão de fundo redondo. Após isso, outra solução de aproximadamente 1,2 g (8,6 mmol) de TBD foi dissolvida em 140 mL de THF e adicionada gota a gota na suspensão anterior a 0 °C (banho de gelo). O sistema foi agitado durante 2 h a temperatura ambiente (CHEN et al, 2005). Esta solução foi adicionada gota-gota a uma outra suspensão de MCM-41-Cl em THF a 0 °C. O sistema foi agitado durante 24 h a 70 °C. O sólido foi filtrado da mistura e lavado em extrator soxhlet com 200 mL de solvente éter dietílico e diclorometano. Finalmente, o material MCM-41-TBD(PS) foi seco em estufa a 60 °C

durante 12 h (LIMA, et al., 2014). A Figura 27 ilustra o esquema da segunda etapa de síntese de MCM-41-TBD(PS).

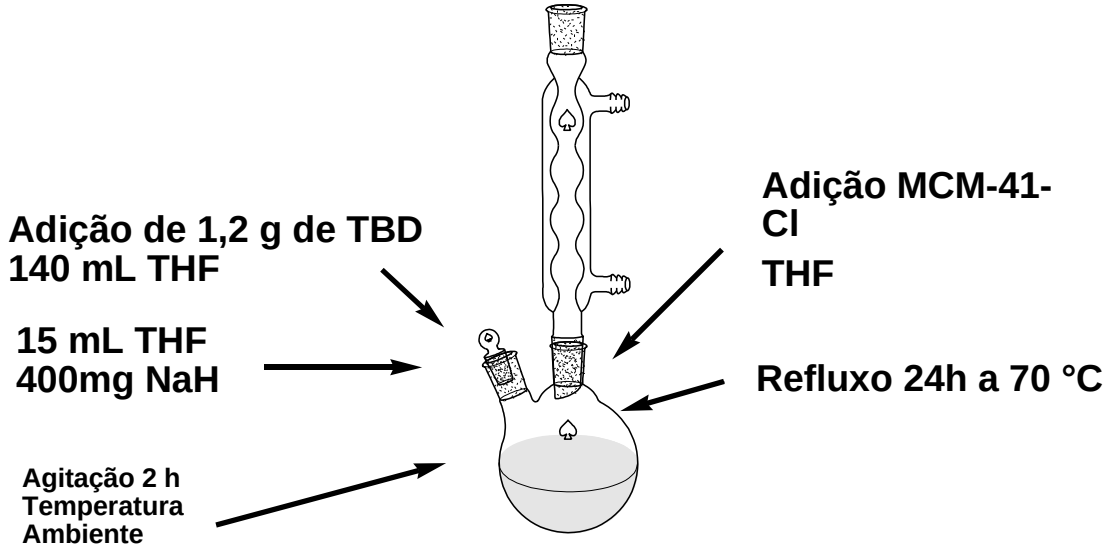


Figura 27: Síntese de MCM-41-TBD(PS)

4.2.4.2 SBA-15-TBD(PS)

O catalisador foi formado em duas etapas: A primeira etapa consistiu na funcionalização de 3-Cloropropiltrietoxisilano em SBA-15 puro. Em torno de 3 g de SBA-15 foi suspenso em THF sob atmosfera de nitrogênio, reagindo com 4 mL (16 mmol) de 3-Cloropropiltrietoxisilano sob refluxo por 90 min sob agitação. Após este período, o etanol formado junto com o THF foi removido do sistema. Novamente, foi acrescentado 4 mL de 3-Cloropropitrietoxisilano, ficando sob refluxo pelo mesmo tempo. Este procedimento de adição de 3-Cloropropiltrietoxisilano foi repetido três vezes. O material foi filtrado e lavado em um extrator de soxhlet com 200 mL de solvente diclorometano e éter dietílico durante 20 h. A seguir o material foi seco, obtendo o composto SBA-15-Cl.

A segunda etapa de síntese foi realizada da seguinte maneira: uma suspensão de 400 mg (17 mmol) de NaH em 15 mL de THF foi inserida em balão de fundo redondo. Outra solução com cerca de 1,2 g (8,6 mmol) de TBD foi dissolvido em 140 mL de THF e adicionada gota a gota na suspensão anterior a 0 °C (banho de gelo). O sistema foi agitado durante 2 h a temperatura ambiente. Essa solução resultante

foi adicionada gota a gota a uma terceira solução de SBA-15-Cl com THF a 0 °C (CHEN et al, 2005). O sistema foi agitado durante 24 h a 70 °C. O sólido foi filtrado da mistura e lavado em extrator de soxhlet com 200 mL de solvente éter dietílico e diclorometano. Finalmente, o material SBA-15-TBD(PS) foi seco em estufa a 60 °C durante 12 h (LIMA, et al., 2014).

4.3 Caracterização de catalisadores e produtos do teste catalítico

Os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas: análise elementar CHN, espalhamento de raios-X a baixo ângulo, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, fisissorção de nitrogênio e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C.

Os reagentes e produtos nos testes catalíticos foram avaliados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

4.3.1 Análise elementar CHN

A análise elementar de átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). O funcionamento do equipamento é baseado no método de Pregl-Dumas em que as amostras são sujeitas a combustão em atmosfera de oxigênio puro e os gases resultantes são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica). O analisador elementar é da marca Perkin Elmer 400 series ii.

A equação 1 calcula o grau de funcionalização que é o percentual de átomos de nitrogênio presentes no catalisador:

$$Lo = \frac{\%Nx10}{\text{massa atômica N}} x100\% \qquad \textbf{(1)}$$

O %N é o teor de nitrogênio presente no material e massa atômica N está relacionada com o número total de átomos de Nitrogênio presente no material referindo-se ao agente sililante funcionalizado a sílica.

4.3.2 Espalhamento de raios-x a baixo ângulo

A aplicação da técnica foi realizada em laboratório de Biotecnologia Farmacêutica (pBiotech) no Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Rio de Janeiro(UFRJ). O equipamento é da marca Bruker D8 com fonte de raios-X com tubo microfundido com 50 kV e 1,0 mA a 1,54 ˚A. O comprimento de onda raios-X é 1,5418 ˚A(CuKα). A distância da amostra ao detector foi de 740 nm e a temperatura da amostra foi mantida 25 °C. As amostras foram expostas durante 300 s e a imagem foi processada e integrada utilizando o software Diffrac.Eva v 4.0. A análise foi feita variando o ângulo difração na faixa 2Θ entre 0° e 5.

4.3.3 Espectroscopia na região de infravermelho

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi realizada no laboratório de análise química, Instituto de Química na UFRJ. O equipamento é da marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100. Os espectros das amostras foram avaliados utilizando uma dispersão em KBr e obtendo-se uma pressão de 5 ton. cm^{-2}, realizando 32 varreduras na faixa de comprimento de onda 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}.

4.3.4 Termogravimetria

As análises usando a técnica de termogravimetria foram feitas no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica (LARHCO), pólo Xisto Química na UFRJ. A análise termogravimétrica foi realizada em um instrumento modelo TA Instrument TGA 2050 com rampa de aquecimento de 10 °C/min em uma

faixa de 25 °C-900 °C, sob gás nitrogênio com fluxo volumétrico de 50 mL/min. Em torno de 10 mg de material foi pesado para cada análise.

4.3.5 Fisissorção de nitrogênio

As análises de fisissorção de nitrogênio foram medidas no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica (LARHCO), no Pólo de Xisto Química na UFRJ. O equipamento utilizado foi o ASAP 2020 V304 e-serial 1200. O nitrogênio foi adsorvido a uma temperatura de -196 °C. A análise teve como objetivo conhecer as propriedades texturais dos materiais tais como área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros. A área superficial específica foi estimada através da equação BET, utilizando pressão relativa $P/Po \leq 0,3$ (BRUNAUER, EMMET, TELLER, 1938). O volume total de poros foi calculado na dessorção na pressão relativa P/Po igual a 0,984. O diâmetro do poro foi calculado através do ponto de inflexão da curva do gráfico de volume de poro cumulativo versus diâmetro obtido pela equação BJH (BARRETT, JOYNER, HALENDA, 1951). As amostras foram pré-tratadas a uma temperatura de 120 °C durante 6 h.

4.3.6 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos do Instituto de Química da UFRJ em equipamento marca Bruker com frequência de 400 MHz com polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP/MAS). Para análises em sonda com núcleo de ^{13}C, o rotor foi ajustado em velocidade de rotação de 6 kHz, enquanto que para análise com núcleo de ^{29}Si a velocidade de rotação foi igual a 5 kHz. O tempo de contato foi de 2 ms e pulsos de repetição de 4 s.

4.3.7 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

A análise dos reagentes e produtos presentes na reação foi realizada em um cromatógrafo da marca Agilent Technologies modelo 6850 localizado no Laboratório

de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica (LARHCO) do Pólo de Xisto Química na UFRJ. O detector seletivo de massas quadrupolar modelo 5973 da marca Agillent Technologies é acoplado ao cromatógrafo gasoso. A coluna cromatográfica foi HP-5 (5% Fenil, 95% Dimetilpolisiloxano) com comprimento de 30 m, espessura de filme de 0,25 µm e diâmetro interno de 0,25 mm. As condições operacionais do equipamento foram temperatura inicial do forno igual a 50 °C, tempo inicial de 1,5 min, temperatura máxima de 250 °C. A taxa de aquecimento foi de 15 °C/min, modo Split com razão 100:1. A conversão, rendimento e seletividade foram determinadas com base em curvas de calibração de furfural e 4-(2-Furil)-3-buten-2-ona. O apêndice B mostra um cromatograma com tempo de retenção dos reagentes e produtos e também as curvas de calibração de furfural e F-Ac.

A conversão de Furfural foi calculada através da equação 2 :

$$\text{Conversão Furfural}[\%] = \frac{\text{mol Furfural início-mol Furfural final}}{\text{mol Furfural início}} \text{x}100\% \quad (\mathbf{2})$$

A seletividade do produto foi calculada baseada na equação 3:

$$\text{Seletividade F-Ac}[\%] = \frac{\text{mol F-Ac}}{\text{mol Furfural início-mol Furfural final}} \text{x}100\% \quad (\mathbf{3})$$

O rendimento de produto F-Ac foi calculado pela equação 4:

$$\text{Rendimento F-Ac}[\%] = \frac{\text{mol F-Ac}}{\text{mol Furfural início}} \text{x}100\% \quad (\mathbf{4})$$

O número de *turnover* (NT) foi calculado pela equação 5. A frequência de *turnover* foi calculada através da equação 6. O número de sítios básicos foi representado pela quantidade total de átomos de nitrogênio do catalisador (mmol de N) e calculado pela análise elementar CHN. Por aproximação, os sítios básicos considerados são todos os átomos de nitrogênio do composto orgânico agente sililante funcionalizado na sílica.

$$\text{NT} = \frac{\text{mol F-Ac}}{\text{mol N(CHN)}} \text{x}100\% \quad (\mathbf{5})$$

$$FT = \frac{\text{mol F-Ac}}{\text{mol N(CHN)xtempo}} x100\% \quad \textbf{(6)}$$

4.4 Descrição do sistema reacional

Os testes catalíticos envolvendo catalisadores homogêneos foram conduzidos em sistema aberto em refluxo, conforme mostra a Figura 28.

Os testes envolvendo catalisadores homogêneos e heterogêneos em temperatura acima de 50 °C foram conduzidos em um reator de aço-inox da marca Parr (1) com um controlador de temperatura (2) acoplado por termopar (3) ao reator que recebe agitação de uma placa com agitação magnética (4). O sistema reacional é mostrado na Figura 28.

Figura 28: Esquema de reação em sistema aberto em refluxo.

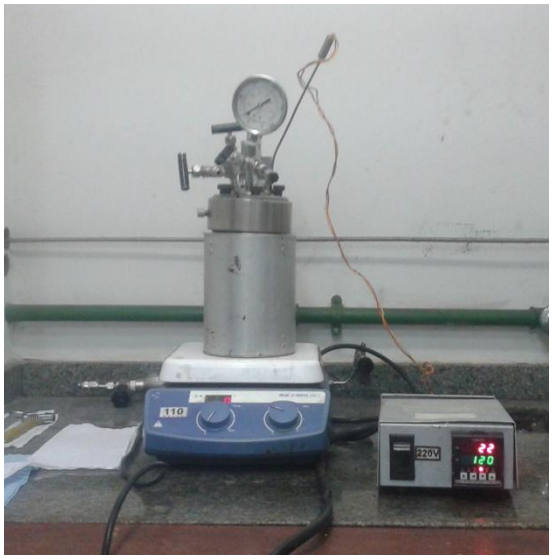


Figura 29: Esquema de reação em sistema fechado.

4.4.1 Testes em catálise homogênea

A avaliação catalítica foi realizada variando-se as seguintes variáveis: tipos de catalisadores TBD, APTES e PIP, quantidade de catalisador, temperatura de reação e razão molar acetona/furfural. Em todos os testes de avaliação catalítica a agitação magnética foi mantida em 900 rpm. Ao final de cada experimento foi retirada uma alíquota de 15 µL do meio reacional e solubilizada em 10 mL de acetato de etila, sendo então analisada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM). Todas as reações foram realizadas sob pressão com gás nitrogênio 1 atm.

As quantidades estabelecidas de uso de catalisador TBD e reagentes estão descritas na Tabela 8. A quantidade de 12 mmol de furfural foi usada em todas as reações. A partir disso, se estabeleceu as razões molares acetona/furfural e razão molar mol % catalisador/mol furfural.

Tabela 8: Quantidades de TBD e razões estabelecidas entre TBD e furfural.

Quantidade mássica [mg]	Quantidade molar [mmol]	Razão molar [mol % TBD.mol furfural^{-1}]	Razão mássica [g furfural.g catalisador^{-1}]
12,5	0,089	0,7	92,8
25	0,179	1,4	46,4
50	0,359	3	23,2
100	0,718	6	11,6

Na primeira série de testes catalíticos testou-se a atividade dos catalisadores TBD, APTES e PIP frente à reação de condensação aldólica entre a acetona e furfural a 50 °C durante 7 h, com 1,4 mol % de catalisador/mol de furfural e razão molar acetona/furfural 10:1. A mesma quantidade molar foi usada para testar APTES, PIP e TBD. Alguns efeitos de variáveis independentes reacionais foram estudados ao catalisador de melhor desempenho: temperatura, quantidade de catalisador e razão molar acetona/furfural.

Na segunda série de testes de avaliação catalítica o catalisador 1,5,7-Triazabiciclo[4.0.0]dec-5-eno (TBD) foi testado frente à condensação aldólica entre a acetona e o furfural, 1,4 mol % catalisador/mol furfural em todos os experimentos. Cada experimento foi avaliado em diferentes temperaturas: 25 °C, 50 °C, 75 °C e 100 °C. O tempo reacional foi igual a 7 h e a razão molar acetona / furfural 10:1.

Na terceira série de testes de avaliação do catalisador, todos os experimentos foram feitos à temperatura de 50 °C, variando-se a quantidade de catalisador 0,7; 1,4; 3 e 6 mol % de catalisador/mol de furfural. O tempo reacional experimental foi de 7 h e a razão molar acetona /furfural foi de 10:1 em todos os experimentos da série.

Na quarta série de testes de avaliação catalítica do catalisador a temperatura reacional foi mantida a 50 ^{0}C durante 6 h e variou-se a razão molar acetona/furfural. Foram testadas as razões molares acetona/furfural de 1:2, 1:1, 5:1, 10:1 e 15:1. A quantidade de catalisador 1,4 mol % de catalisador/mol furfural foi mantida constante em todos os testes.

O catalisadores homogêneo TBD foi comparadoo com catalisadores óxidos metálicos da literatura. O catalisador hidróxido de sódio foi testado em condições

experimentais idênticas ao experimento com TBD: 50 °C, razão molar acetona/furfural 10:1 e 3 mol NaOH%/mol furfural.

4.4.2 Testes em catálise heterogênea

Os catalisadores foram testados em reação de condensação aldólica entre acetona e furfural. Inicialmente, pesou-se uma quantidade de catalisador (100-400 mg) e adicionou-se ao reator. Logo a seguir foi adicionada uma quantidade de acetona (120 mmol) e furfural (12 mmol). O reator foi fechado e a temperatura (80-140 °C) acertada no controlador. A reação foi conduzida em um tempo determinado. As reações ocorreram em agitação magnética em torno de 1200 rpm. Todas as reações foram realizadas sob gás nitrogênio igual 1 atm. Ao final da reação, o catalisador foi filtrado e lavado com 30 mL de acetona. A fase líquida do meio reacional foi analisada por CG-EM. Uma alíquota de 15 µL da fase líquida foi diluída em 10 mL de acetato de etila para ser analisada em CG-EM. As análises foram feitas em triplicatas. A atividade catalítica foi calculada baseada nas equações 2- 6.

4.4.3 Testes de reuso

O teste de reuso foi realizado com catalisadores MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES(3), MCM-41-TBD(PS), MCM-41-S e SBA-15-TBD(PS). Após o reuso, o catalisador foi filtrado e lavado três vezes. Em cada lavagem foi usado 10 mL de acetona a temperatura ambiente durante 20 min com agitação em uma centrífuga. A acetona foi removida com uma pipeta de Pasteur. O catalisador foi seco em estufa a 60 °C e reutilizado em outra etapa de reuso.

Após cada ciclo de reação foi realizada análise CG-EM dos produtos a fim de avaliar a atividade dos catalisadores.

4.4.4 Testes de lixiviação

Os testes de lixiviação foram realizados em catalisadores: MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES(3), MCM-41-TBD(PS), MCM-41-S e SBA-15-TBD(PS). Em torno de 120 mmol de acetona foi inserido em um reator junto com 200 mg de catalisador. A reação foi conduzida a 120 °C ou 140 °C durante 24 h (Etapa 1). Após isto a mistura reacional foi filtrada (Etapa 2). A porção sólida filtrada (catalisador) foi analisada pela técnica de análise elementar CHN. A porção líquida e 12 mmol de furfural foram adicionados novamente no reator. A reação de condensação aldólica foi conduzida a 120 °C ou 140 °C durante 24 h (Etapa 3). Ao final da reação houve a determinação analítica dos produtos do meio reacional utilizando CG-EM (Etapa 4). As condições de temperatura (120 °C e 140 °C) e o tempo reacional (24 h) escolhido nos testes de lixiviação foram iguais aos testes catalíticos.

A Figura 30 ilustra o esquema do teste de lixiviação:

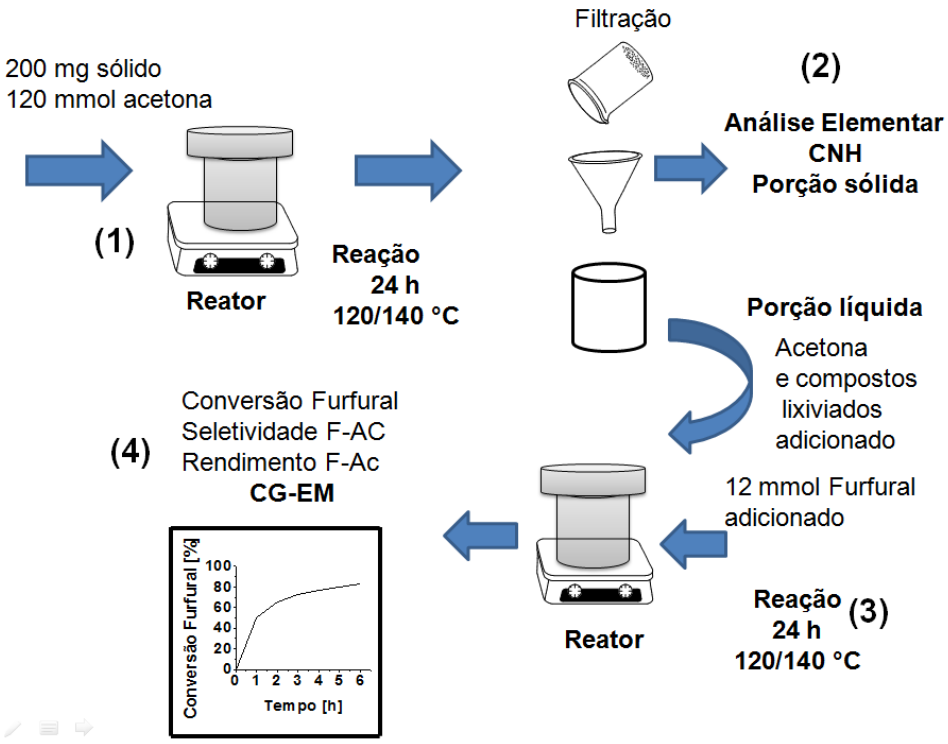


Figura 30: Esquema de teste de lixiviação.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização de sílica MCM-41 e SBA-15 funcionalizada

Os materiais formados por sílica mesoporosa pura (MCM-41 e SBA-15) e os seis catalisadores de sílica funcionalizadas (MCM-41-APTES, MCM-41-PIP, MCM-41-TBD, SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD) pelo método de co-condensação e dois catalisadores de sílica funcionalizadas (MCM-41-TBD(PS) e SBA-15-TBD(PS)) pelo método de pós-síntese foram analisados por meio de algumas técnicas de caracterização.

5.1.1 Análise elementar CHN

A análise elementar é uma técnica útil para verificar a funcionalização de cadeias orgânicas à matriz de sílica. Os materiais funcionalizados foram analisados em termos percentuais de átomos de carbono e nitrogênio de compostos organosilanos ligados à matriz inorgânica. A quantidade de centros básicos por grama de catalisador também foi determinada por meio de percentuais de átomos de nitrogênio, calculada pela equação 1.

Os percentuais dos átomos de carbono e nitrogênio estão listados na Tabela 9, assim como as razões atômicas carbono/nitrogênio experimental e teórica.

Tabela 9: Percentuais de átomos de carbono e nitrogênio obtidos por análise Elementar CHN de materiais MCM-41 e SBA-15 funcionalizados, grau de funcionalização e razões atômicas C/N experimentais e teóricas.

Material	C(m/m%)	N(m/m%)	L_o(mmol N/g)	C/N exp	C/N teo
MCM-41-S	9,07	0,63	-	14	16
MCM-41- APTES(1)	9,73	3,38	2,41	2,6	2,57
MCM-41-APTES(2)	17,70	3,44	2,45	5,1	2,57
MCM-41- APTES(3)	19,93	2,99	2,13	6,6	2,57
MCM-41- APTES(4)	7,56	2,14	1,52	3,5	2,57
MCM-41-PIP	4,38	1,27	0,45	3,4	3,00
MCM-41-TBD	4,84	1,30	0,30	3,6	2,85
MCM-41-TBD(PS)	6,24	1,68	0,35	3,5	3,00
SBA-15-APTES	9,69	3,03	2,15	3,2	2,57
SBA-15-PIP	5,34	1,30	0,45	4,1	3,00
SBA-15-TBD	3,57	0,95	0,20	3,7	2,85
SBA-15-TBD(PS)	5,23	1,31	0,31	4,0	2,85

Os materiais MCM-41 e SBA-15 funcionalizados com o agente sililante APTES tiveram elevado grau de funcionalização sobre a matriz inorgânica. A análise elementar dos materiais MCM-41-APTES(1), MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES(3) e SBA-15-APTES indicou um grau de funcionalização similar de compostos orgânicos ligados à sílica. Houve menor funcionalização do agente sililante APTES no material MCM-41-APTES(4), o que era esperado, uma vez que em sua síntese é usada menor quantidade do agente sililante APTES.

Constata-se que os materiais MCM-41-PIP e SBA-15-PIP possuem um grau de funcionalização similar. Da mesma maneira, os materiais funcionalizados com agente sililante com TBD também possuem valores similares.

O agente sililante APTES foi mais facilmente ancorado à matriz inorgânica do que os agentes sililantes PIP e TBD. Em primeiro lugar, o composto APTES está em fase líquida, o que facilita a difusão para funcionalização. Em segundo lugar, as moléculas de APTES têm menor tamanho do que as moléculas de piperazina e 1, 5, 7-triaza biciclo [4.4.0] dec-5-eno. Pode estar ocorrendo um impedimento de PIP TBD que prejudica a aproximação aos grupos silanóis da superfície e interior dos poros da sílica mesoporosa.

Os materiais MCM-41-APTES(1), MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) foram preparados pelo mesmo método de síntese, porém em diferentes tempos de extração ácida, sendo 24 h, 6 h e 0 h, respectivamente. A Tabela 9 mostra a razão atômica carbono/nitrogênio experimental e teórica dos materiais. Sabendo que a razão teórica C/N de CTAB é igual a 16 e as razões teóricas dos agentes sililantes estão entre 2,5 e 3, os materiais com razão C/N experimental maior do que a razão teórica pode ser indicativo de presença de surfactante na amostra. O material MCM-41-S possui alta razão atômica C/N próximo ao valor teórico do CTAB. Observa-se que os materiais sintetizados MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) possuem maior razão C/N experimental do que a razão teórica. No entanto, a razão C/N experimental de MCM-41-APTES(1) e MCM-41-APTES(4) é próxima a razão teórica.

5.1.2 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

Inicialmente, as amostras de MCM-41 pura e MCM-41 funcionalizadas foram analisadas pela técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo. A

caracterização do material permite identificar a real formação da sílica mesoporosa do tipo MCM-41. O sinal de reflexão principal é observado entre 0,5°-2,5°, referente ao índice de Miller (100).

O difratograma de espalhamento de raios-x em baixo ângulo confirmou que MCM-41 é a estrutura mesoporosa referente aos sinais correspondentes aos índices de Miller (100), (110), e (200), indicando que a amostra é condizente com a estrutura da MCM-41 padrão com reflexões associadas à simetria hexagonal p6mm (HUH et al. 2003). Entretanto, não foi possível verificar o quarto sinal referente ao índice de Miller (210), pois o equipamento tem uma restrição onde o ângulo de varredura varia entre 0°-5°. Todas as amostras do tipo MCM-41 funcionalizadas possuem sinais de reflexão referente ao índice de Miller (100) conforme observado na Figura 31 e Figura 32.

As intensidades dos sinais diminuíram nas amostras funcionalizadas MCM-41-APTES(1), MCM-41-PIP e MCM-41-TBD, uma vez que pode haver um decréscimo no ordenamento do sistema com a introdução do agente sililante funcionalizado. A presença de todos os sinais de reflexões do índice de Miller (100) nas amostras modificadas indica que a ordem da estrutura hexagonal foi mantida após a funcionalização, embora os sinais de reflexões secundárias não tenham aparecido.

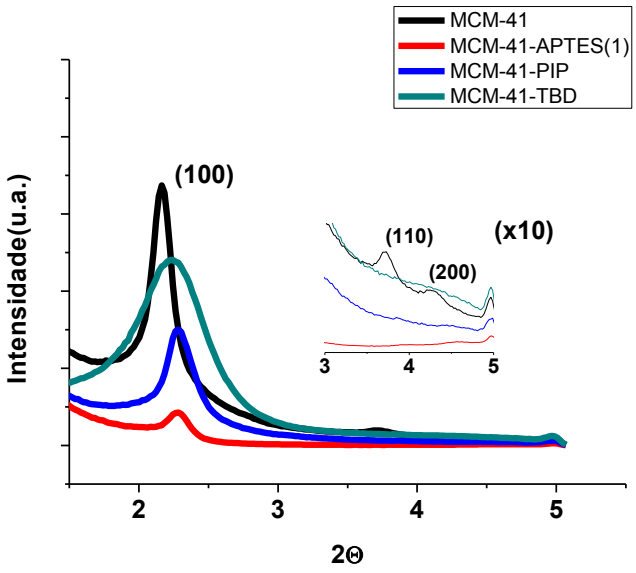


Figura 31: Difratograma de Raios-x em baixo ângulo para sílica mesoporosa MCM-41pura e funcionalizadas MCM-41 APTES(1), MCM-41-PIP e MCM-41-TBD.

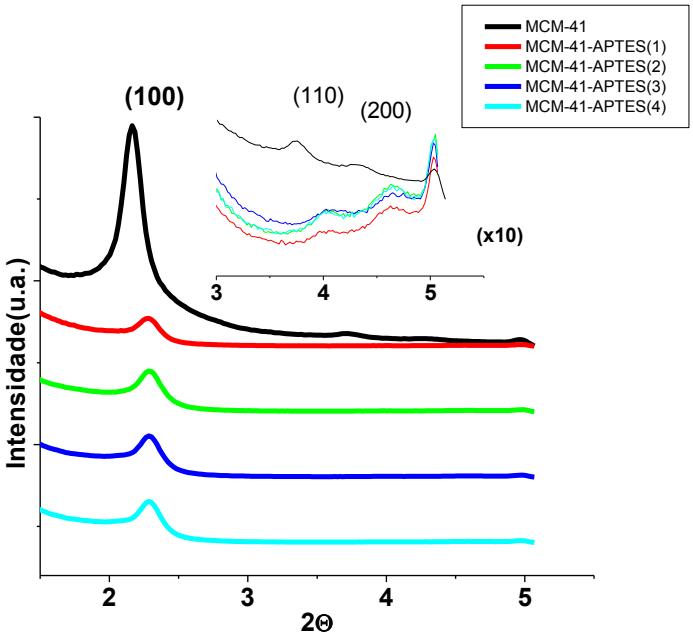


Figura 32: Difratograma de raios-X a baixo ângulo para sílica mesoporosa pura MCM-41 e MCM-41 funcionalizadas com APTES

O difratograma do material MCM-41-S é mostrado na Figura 33, apresentando sinais de reflexão referente aos planos (100), (110) e (200). O material com surfactante CTAB na superfície e interior dos poros apresenta sua estrutura hexagonal ordenada.

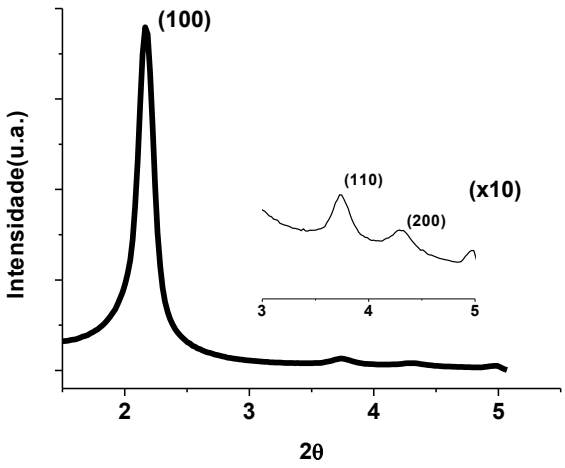


Figura 33: Difratograma de raios-X de sílica mesoporosa MCM-41-S.

De forma similar, o difratograma obtido do material MCM-41-TBD(PS), apresentado Figura 34, observa-se a presença do sinal de reflexão intenso referente ao plano (100). Os sinais secundários não ficaram evidentes, podendo concluir que a funcionalização do agente sililante na matriz da sílica diminuiu a ordenação do material.

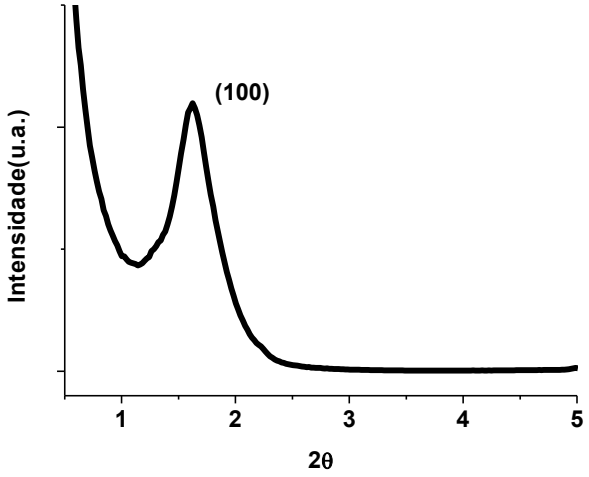


Figura 34: Difratograma de raios-X de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-TBD(PS)

Os materiais de sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizadas SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD também foram analisado pela técnica. O gráfico da Figura 35 mostra a presença do sinal intenso de reflexão referente ao índice de Miller (100) em torno de ângulo de 1°, relativo ao padrão da literatura (MARCOUX et al., 2015). É também possível perceber a presença de sinais de reflexões secundárias relativos aos índices de Miller (110) e (200). Dessa maneira, mesmo após a funcionalização a estrutura manteve um arranjo hexagonal ordenado.

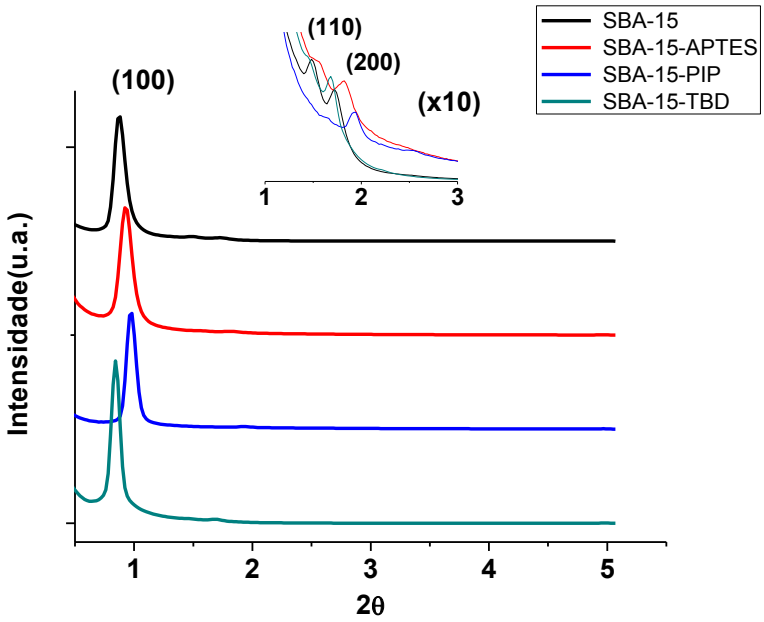


Figura 35: Difratograma de Raios-x em baixo ângulo de sílica mesoporosa pura SBA-15 e funcionalizadas SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD**.**

De forma similar, o difratograma do material SBA-15-TBD(PS) é apresentado na Figura 36, observou-se a presença do sinal intenso de reflexão referente ao índice de Miller (100) sem a presença dos outros planos. A funcionalização do agente sililante na sílica pode ter diminuído a ordenação da estrutura hexagonal dos canais.

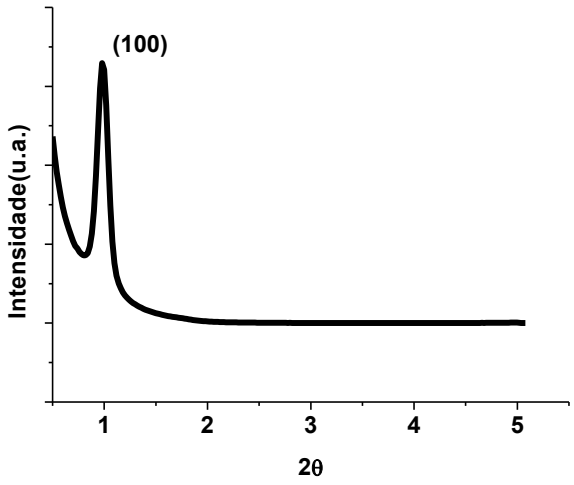


Figura 36: Difratograma de Raios-X a baixo ângulo de sílica mesoporosa SBA-15-TBD(PS) funcionalizada pelo método pós-síntese.

5.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia na região de infravermelho é importante para avaliar qualitativamente a presença de grupos orgânicos funcionais na matriz inorgânica. Além disso, pode indicar a presença de surfactantes nos materiais. Os espectros das sílicas mesoporosas funcionalizadas são mostrados nas Figura 37 a 41.

Em todos os materiais identifica-se a presença da banda na faixa 3200-3400 cm^{-1}, sendo atribuído ao estiramento da ligação O-H de grupos silanóis da superfície da matriz ou das moléculas de água adsorvida. Torna-se também evidente a banda na região de absorção em torno de 1630 cm^{-1} em todos os materiais, que caracteriza a deformação angular dos grupos hidroxila da molécula de água. As bandas características entre 1080 e 880 cm^{-1} são devidas ao estiramento Si-O simétrico e assimétrico na estrutura siloxano (Si-O-Si) da matriz inorgânica. A presença de bandas 1220 cm^{-1}, 801 cm^{-1} e 473 cm^{-1} está associada à formação da rede de sílica condensada. O estiramento de grupos silanóis (Si-O) pode ser detectado na região de absorção na faixa 900-960 cm^{-1}(SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Alguns espectros mostram a vibração assimétrica de grupos -CH_2- alifáticos na faixa de absorção de 2800-2900 cm^{-1} com contribuição da cadeia orgânica dos agentes sililantes e/ou também pela presença de surfactante CTAB para as sílicas mesoporosas MCM-41 e surfactante P123 para as sílicas mesoporosas SBA-15 (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Comparando os materiais MCM-41-APTES, observa-se a presença da uma maior intensidade nas bandas dos materiais com menor tempo de extração para MCM-41-APTES(2) e sem a etapa de extração ácida do surfactante para o MCM-41-APTES(3). Há também uma banda na região de absorção de 1500 cm^{-1} relativo à flexão C-H da cadeia orgânica da molécula do surfactante CTAB ou agente sililante ligado a matriz inorgânica (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000; BOURLINOS, KARAKOSTAS, PETRIDIS, 2003).

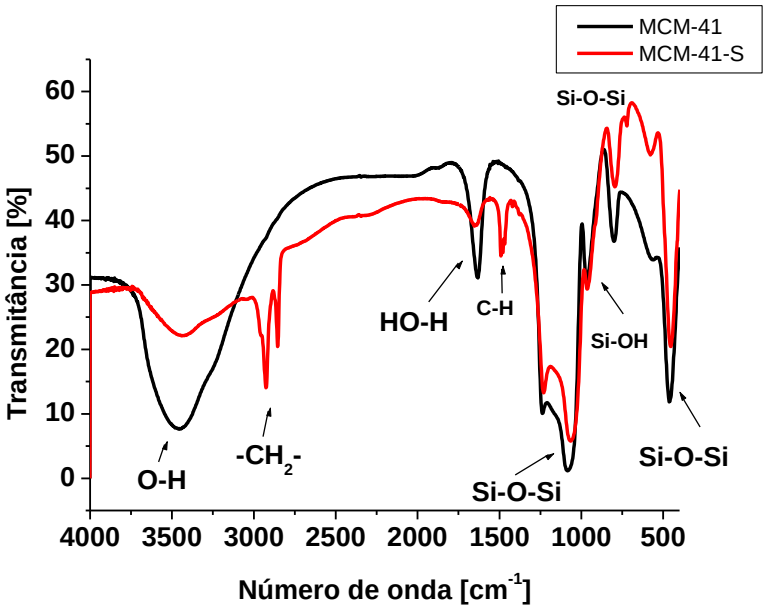


Figura 37: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa MCM-41 e MCM-41-S.

Nos casos das sílicas mesoporosas funcionalizadas com APTES, os espectros mostram uma presença da flexão N-H na região de absorção de 690 cm^{-1} e 1532 cm^{-1} do grupo funcional ($–NH_2$) identificada como deformações de vibrações do grupo amino do composto agente sililante APTES inseridos na matriz da sílica (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os espectros dos materiais MCM-41-TBD(PS) e SBA-15-TBD(PS) mostram a presença de uma banda na região 1450 cm^{-l} referindo à ligação C-N do agente sililante com TBD funcionalizado a sílica (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

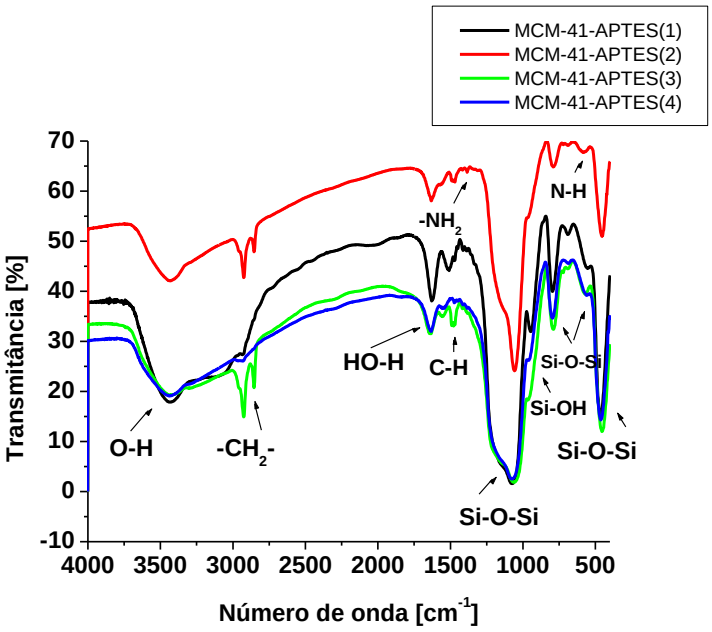


Figura 38: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-APTES(1), MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES(3) e MCM-41-APTES(4)**.**

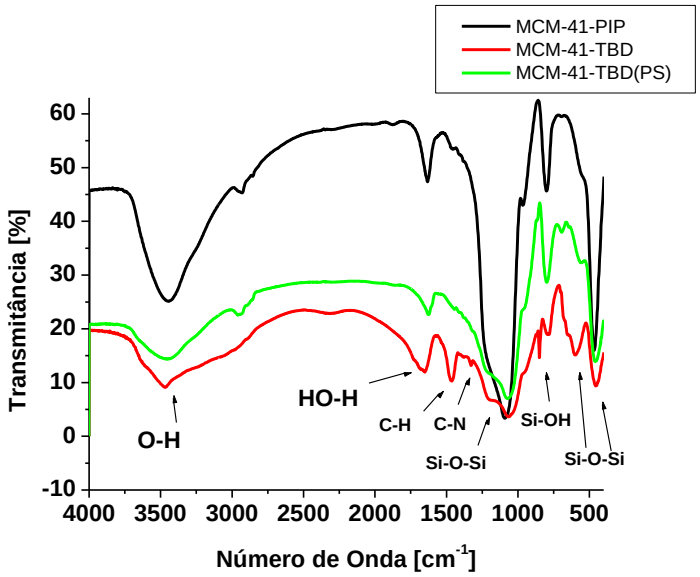


Figura 39: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-PIP, MCM-41-TBD e MCM-41-TBD(PS)

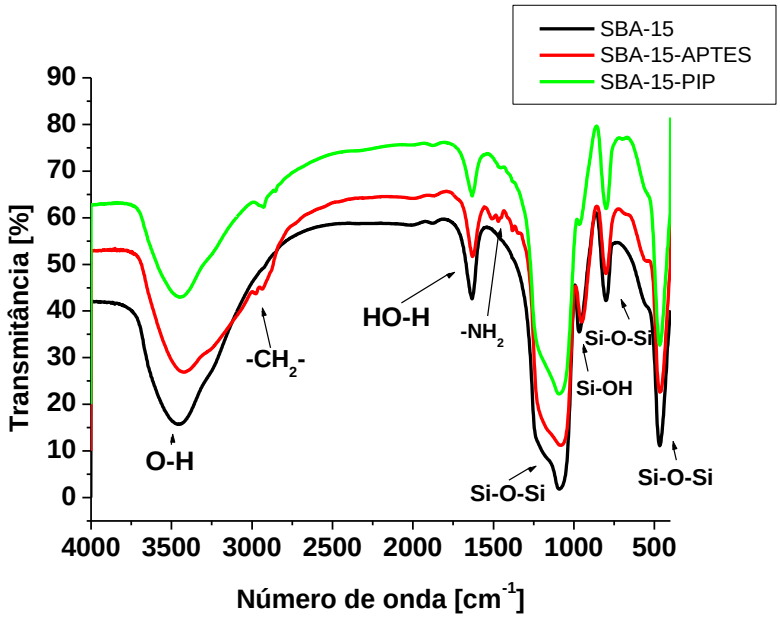


Figura 40: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa funcionalizada (a)SBA-15, (b)SBA-15-APTES e (c)SBA-15-PIP.

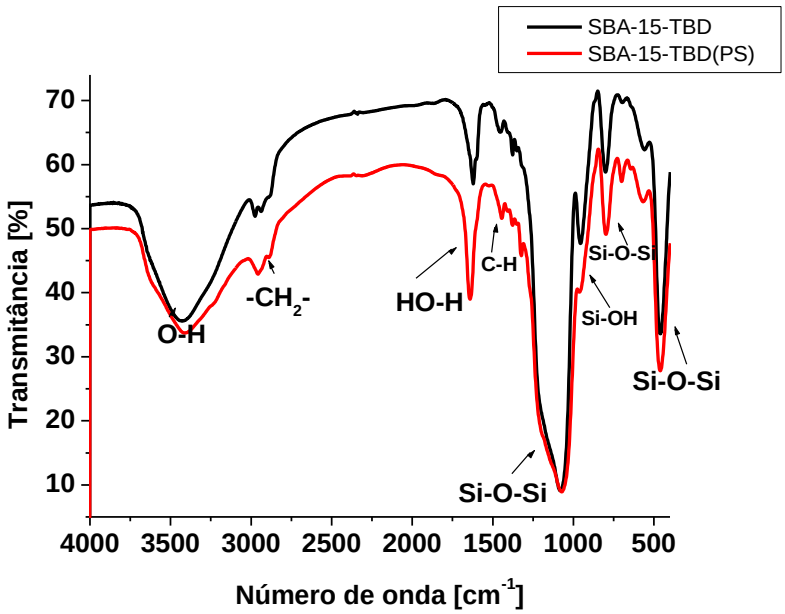


Figura 41: Espectros na região do infravermelho de sílica mesoporosa funcionalizada SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS).

5.1.4 Termogravimetria

Os materiais sintetizados foram caracterizados por análise termogravimétrica. A técnica é útil para verificar a estabilidade térmica dos materiais e os eventos térmicos associados ao material. A Tabela 10 ilustra resultados de perda de massa de materiais formados por sílica mesoporosa pura e funcionalizada de acordo com a variação de temperatura.

Tabela 10: Intervalos de temperatura (∆T) e percentuais de perda de massa (∆m) de sílica mesoporosa pura e funcionalizada.

Material	**∆T[1] [°C]**	**∆T[2] [°C]**	**∆T[3] [°C]**	**∆m [%]**		
				[1]	**[2]**	**[3]**
MCM-41	25-78	78-900	-	8,2	-	3,9
MCM-41-S	34-134	134-412	412-900	4,7	35	6,5
MCM-41-APTES(1)	33-212	212-442	442-900	10	22	6
MCM-41-APTES(2)	25-156	156-385	385-900	9,3	23	10,5
MCM-41-APTES(3)	32-153	153-456	456-900	6	21	6
MCM-41-APTES(4)	29-237	237-498	498-900	7	9	5
MCM-41-PIP	30-167	167-524	524-900	4	28	8
MCM-41-TBD	32-215	215-579	579-900	9	20	2
MCM-41-TBD(PS)	25-143	143-407	407-900	9	13	10
SBA-15	27-280	280-374	374-900	8	-	2
SBA-15-APTES	33-189	189-434	434-900	8	25	4
SBA-15-PIP	31-196	196-544	544-900	9	14	8
SBA-15-TBD	30-227	227-624	624-900	5	22	4
SBA-15-TBDP(PS)	24-226	226-578	578-900	5	15	7

As curvas termogravimétricas das sílicas mesoporosas puras e funcionalizadas são mostradas na Figura 42 e Figura 43. A primeira derivada da perda de massa com o aumento da temperatura permite observar duas a três regiões de perda de massa, de acordo com o material conforme mostram as Figuras 1A a 7A no apêndice A. Há duas regiões em relação ao material referente à sílica MCM-41 e SBA-15 puras. A primeira é atribuída à liberação de água sorvida ao material. A segunda se refere à condensação dos grupos silanóis a siloxanos. Essa sendo uma curva pouco sutil em virtude da baixa quantidade de grupos silanóis presentes após a síntese dos materiais.

Generalizando, os materiais MCM-41 funcionalizados apresentaram perfis característicos semelhantes de perda de massa, sendo que a primeira região diz respeito à liberação de moléculas de água do material. A segunda região baseia-se

na decomposição da cadeia orgânica pertencentes ao agente sililante e/ou compostos orgânicos do surfactante CTAB. A terceira região é a condensação de grupos silanóis a siloxanos. É importante ressaltar que para MCM-41-APTES(3) não houve remoção de surfactante, logo o segundo evento térmico tem elevada perda de massa. Essa perda de massa é referente à decomposição do surfactante CTAB e do composto organosilano APTES, agente sililante, ligado a sílica. O material MCM-41-S tem perda de massa maior do que o MCM-41-APTES(3)(PARIDA, RATH et al. 2009; QUINTANILLA et al. 2006;MARTINS, 2009).

Os materiais SBA-15 funcionalizados foram submetidos ao mesmo tempo de extração com solvente etanol e apresentam perfis de perdas de massas quase similares e três regiões de perda de massa com mesmas características dos materiais de sílica MCM-41 funcionalizados.

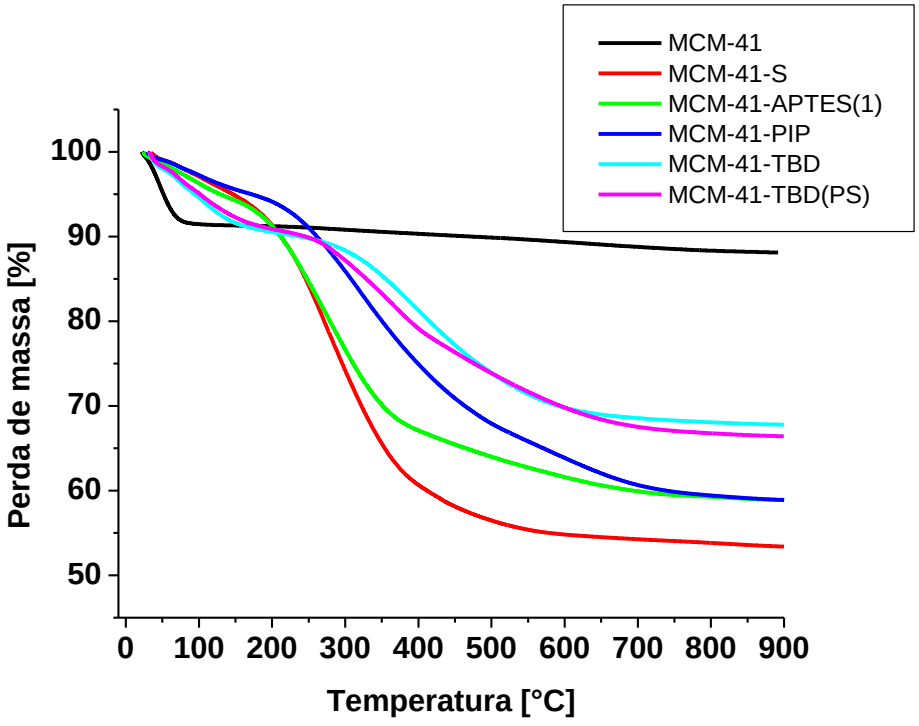


Figura 42: Curva termogravimétrica de sílica mesoporosa MCM-41, MCM-41-S, MCM-41-APTES(1) e MCM-41-PIP, MCM-41-TBD e MCM-41-TBD(PS).

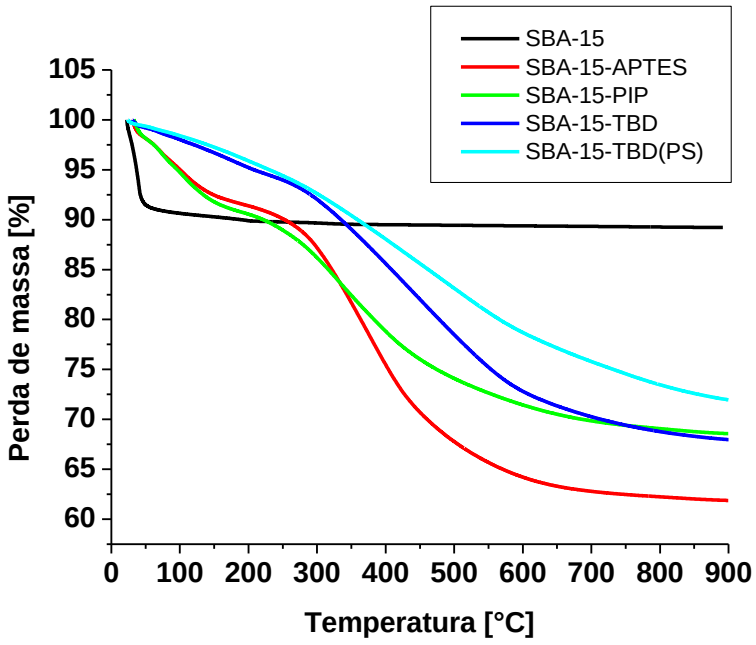


Figura 43: Curva Termogravimétrica de sílica SBA-15, SBA-15-APTES, SBA-15-PIP, SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS).

5.1.5 Fisissorção de nitrogênio

A caracterização textural das amostras de MCM-41, MCM-41-APTES, MCM-41-PIP, MCM-41-TBD, MCM-41- TBD(PS), SBA-15, SBA-15-APTES e SBA-15-PIP e SBA-15-TBD(PS) inclui a medida de área superficial específica, diâmetro de poros e volume de poros baseado na adsorção e dessorção de nitrogênio. Geralmente, a MCM-41 pura tem área específica entre 800-1100 m^2/g e SBA-15 em torno de 700-800 m^2/g (ALOTHMAN et al, 2012). A Tabela 11 apresenta os resultados das propriedades texturais dos materiais.

Tabela 11: Características texturais da sílica pura e funcionalizada obtidas pela técnica de fisissorção de nitrogênio.

Material	S_{BET} $[m^2g^{-1}]^a$	D_p $[nm]^b$	V_p $[cm^3g^{-1}]^c$
MCM-41	900	2,8	0,89
MCM-41-S	3	-	-
MCM-41-APTES(1)	19	2,5	0,10
MCM-41-APTES(2)	9	-	-
MCM-41-APTES(3)	34	2,9	0,42
MCM-41-APTES(4)	134	3,0	0,19
MCM-41-PIP	54	3,3	0,16
MCM-41-TBD	84	2,4	0,25
MCM-41-TBD(PS)	93	2,8	0,22
SBA-15	637	6,1	1,05
SBA-15-APTES	296	7,0	0,52
SBA-15-PIP	576	5,9	0,87
SBA-15-TBD	467	6,0	0,70
SBA-15-TBD(PS)	242	6,2	0,58

a-adsorção a pressão relativa de 0,3; b-Método BJH; c-volume de mesoporos;

Comparando os materiais MCM-41 puro com os funcionalizados, observa-se uma drástica diminuição na área superficial e volume de poros. Pode-se supor que o agente sililante ligado a matriz inorgânica pelo método de co-condensação, primeiramente, funcionalizou no interior da parede dos poros e depois na abertura dos poros, bloqueando a entrada dos canais. Pelo método de pós-síntese, a funcionalização aconteceu na área externa e na entrada dos poros.

O material MCM-41-S tem uma pequena área superficial comparada ao MCM-41 puro. Os poros do material MCM-41-S foram ocluídos pelo surfactante CTAB.

Da mesma forma, comparando a sílica SBA-15 pura e as sílicas SBA-15 funcionalizadas, pode-se dizer que houve diminuição da área superficial e volume dos poros. A diminuição é ocasionada pela presença de agente sililante que ocupa o interior dos poros do sólido.

Todos os materiais sintetizados são mesoporosos segundo as normas da IUPAC, uma vez que o tamanho do diâmetro de poros está na faixa de 2 nm – 50 nm. O tamanho dos poros da sílica MCM-41 pura e funcionalizada está de acordo

com a literatura, isto é, entre 2 a 3 nm (APPATURI et. al, 2018). O tamanho dos poros da sílica SBA-15 pura e SBA-15 funcionalizada está na faixa de 5 a 7 nm o que corrobora com a literatura (MARCOUX et. al., 2015).

5.1.6 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C.

A espectroscopia de ressonância magnética no estado sólido de ^{29}Si tem sido uma excelente técnica de caracterização de materiais silicatos. A técnica fornece informações estruturais da sílica e a funcionalização dos compostos organosilanos ligados a matriz inorgânica.

As espécies químicas funcionalizadas na sílica podem ser detectadas por sinais em sítios “T” e “Q”. A Figura 44 mostra as espécies equivalentes em cada sítio. Os deslocamentos químicos estão atribuídos ao padrão de referência tetrametilsilano.

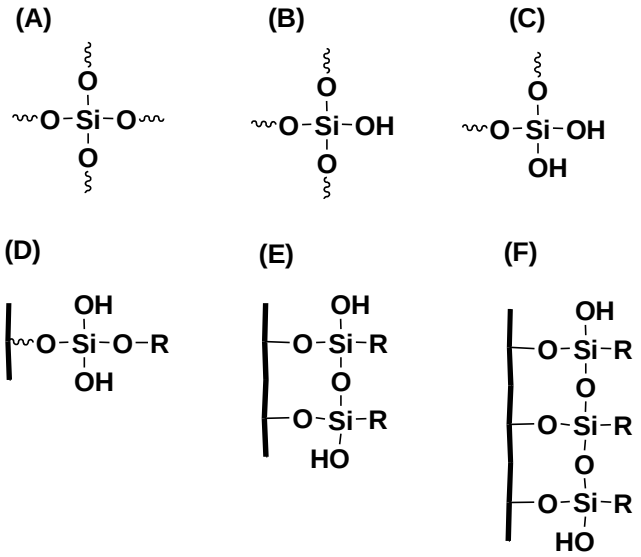


Figura 44: Espécies presentes na estrutura inorgânica em sítios (A)Q^4 , (B)Q^3, (C)Q^2, (D),T^1, (E),T^2, (F),T^3 , sendo R a cadeia referente ao composto organosilano ligado a sílica.

Os sítios “Q” fornecem informações da rede de silício e a natureza das ligações dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica. Quando o átomo de silício está ligado ao oxigênio ou ao hidrogênio, os sinais são designados pela letra Q. O sinal Q^4 indica que os átomos de silício estão ligados a quatro átomos de

oxigênio que por sua vez estão ligados a outros átomos de silício, correspondendo aos grupos siloxanos [(≡SiO_4)Si]. O sinal correspondente ocorre em deslocamentos químicos entre -108 e -120 ppm. O sinal Q^3 aparece entre -98 e -105ppm, indica que um átomo de silício está ligado a três outros átomos de oxigênio que por sua vez estão ligados a outros átomos de silício e um oxigênio ligado a um hidrogênio ou cátion, formando o grupo silanol na superfície da estrutura inorgânica [$(\equiv SiO)_3SiOH$]. O sinal Q^2 ocorre entre -90 e -100 ppm indica que o átomo de silício está ligado a dois oxigênios que estão ligados a outros átomos de silício e dois silanóis [$(\equiv SiO_2)_2Si(OH)_2$]. O sinal Q^1 aparece entre -80 e -90 ppm e corresponde a um átomo de silício ligado a três silanóis (LIMA et al., 2014; MARCOUX et al., 2015).

Os sítios “T” fornecem informações sobre as interações dos compostos organosilanos funcionalizados na superfície da sílica. Os agentes sililantes podem estar quimicamente ligados à superfície de forma monodentada (T^1), bidentada (T^2) e tridentada (T^3). A presença de sítios T^2 e T^3 confirmam a existência de ligações covalentes entre grupos orgânicos e a superfície da sílica. O sinal de deslocamento químico em -60 ppm representam átomos de silício na posição [$(=SiO)_2Si(OH)R$] corresponde ao sítio T^2 e o sinal em -68 ppm representam átomos de silício na posição [$(\equiv SiO)_3SiR$] corresponde ao sítio T^3 (LIMA et al., 2014; MARCOUX et al., 2015).

Os espectros de RMN de ^{29}Si para os compostos MCM-41, MCM-41-S e SBA-15, apresentados na Figura 45 e Figura 48, aparecem os três sinais em sítios Q^2, Q^3 e Q^4 em deslocamento químico 92, 102 e 110 ppm, respectivamente. A evidência desses sítios mostram que a estrutura da sílica possui uma rede formada por siloxanos e a superfície por grupos silanóis isolados e geminais, mesmo para o material MCM-41-S, o qual não foi removido o surfactante CTAB.

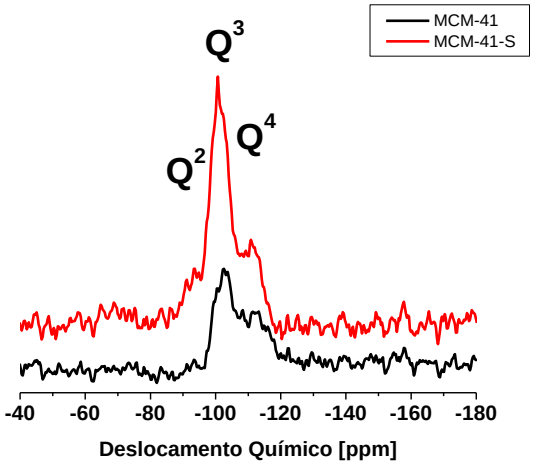


Figura 45: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa pura MCM-41 e com surfactante CTAB MCM-41-S.

A Figura 46 e Figura 47 ilustram os espectros de RMN em ^{29}Si de materiais MCM-41 funcionalizados com diferentes compostos organosilanos. Pode-se identificar também a presença de sinais em sítios Q^2, Q^3 e Q^4 em deslocamentos químicos em -92, -102, -110 ppm, respectivamente. Além disso, observa-se o aparecimento sinais em sítios T^2 e T^3 em todos os materiais funcionalizados em deslocamento químico de -59 ppm e -68 ppm, respectivamente. A presença dos sinais de sítios "T" confirma a ligação de agentes sililantes à sílica mesoporosa MCM-41.

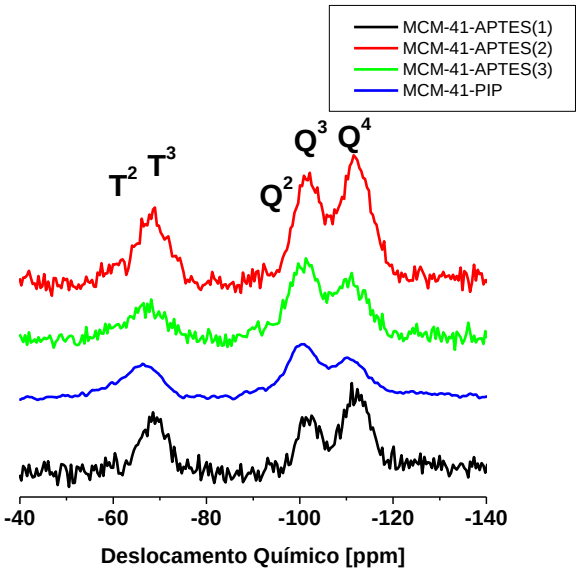


Figura 46: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-APTES(1), MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES e MCM-41-PIP.

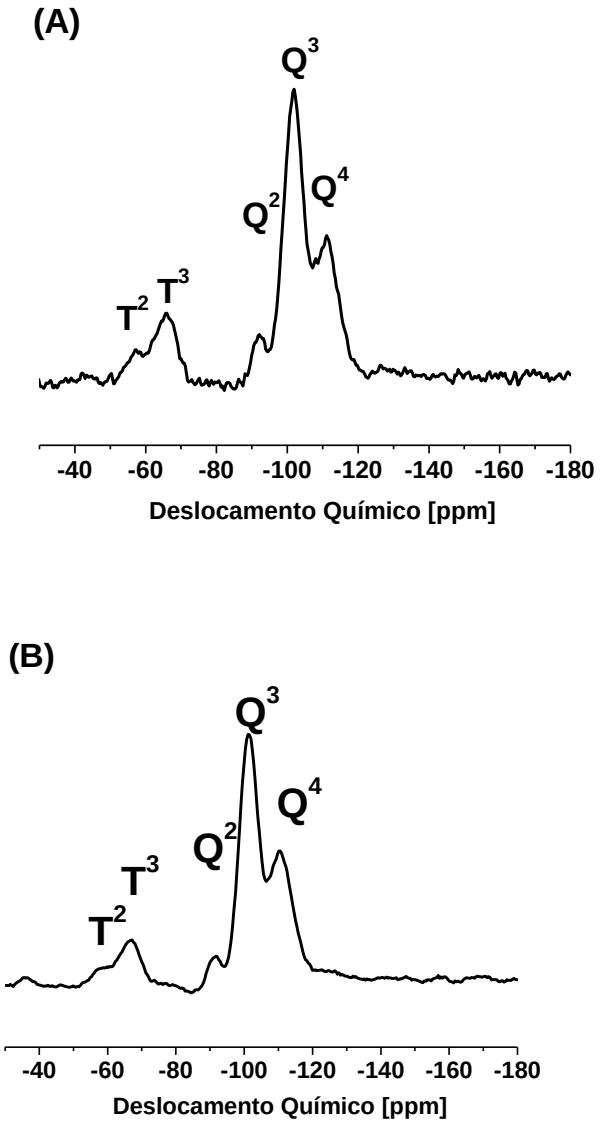


Figura 47: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa funcionalizada (a)MCM-41-TBD e (b)MCM-41-TBS(PS).

A Figura 48 e Figura 49 mostram os espectros da sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizadas com diferentes compostos organosilanos. Os sinais dos sítios “Q” e “T” são constatados em valores respectivos aos seus deslocamentos químicos. A evidência dos sinais em sítios “T” comprova a ligação covalente entre os compostos organosilanos e à sílica mesoporosa SBA-15 dos materiais.

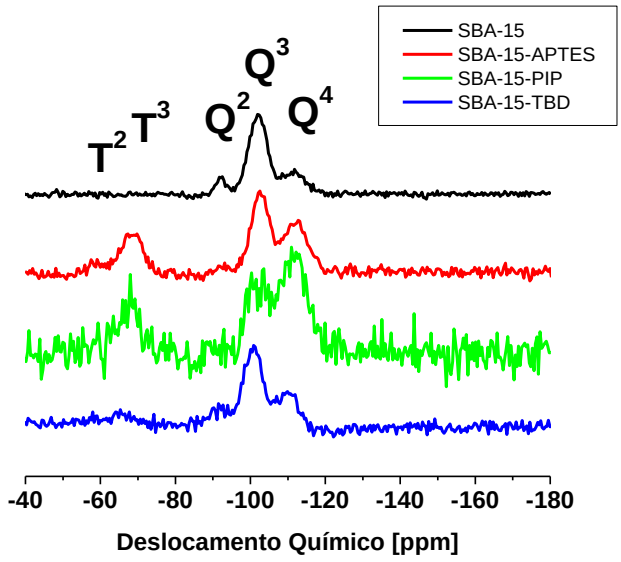


Figura 48: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa pura e funcionalizada SBA-15, SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD.

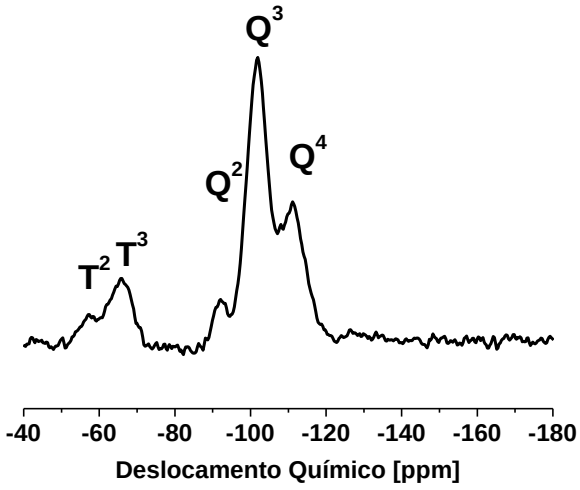


Figura 49: Espectros de RMN de ^{29}Si de sílica mesoporosa pura e funcionalizada SBA-15-TBD(PS).

A caracterização dos compostos de sílica mesoporosa funcionalizada também foi estudada através da técnica de RMN em estado sólido de ^{13}C. Esse estudo é uma importante ferramenta, porque também comprova a funcionalização dos compostos orgânicos APTES, PIP e TBD na matriz inorgânica. A técnica possibilita saber a estrutura da cadeia orgânica do agente sililante ligado à sílica.

Os picos nos espectros de RMN dos materiais foram identificados conforme a numeração dos átomos de carbono nas estruturas moleculares dos compostos funcionalizados na matriz inorgânica.

A Tabela 12 apresenta os respectivos valores de deslocamento químico para cada átomo de carbono identificado dos compostos organosilanos funcionalizados em sílica mesoporosa MCM-41 e SBA-15.

As Figuras 50, 51, 52 e 53 mostram os espectros de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa tipo MCM-41 pura e funcionalizada. Os sinais dos átomos de carbono dos compostos orgânicos estão em concordância com as estruturas dos agentes sililantes ligados a sílica mesoporosa funcionalizada.

Tabela 12: Deslocamento químico de espectros de RMN ^{13}C de CTAB e agentes sililantes APTES e com PIP e TBD funcionalizados na sílica mesoporosa MCM-41 e SBA-15.

Posição de carbono	Deslocamento químico (ppm)	Figura
CTAB[a]		
1	14	
2	24	50, 51
3	34	
4	30	
5	26	
6	24	
7	68	
8	55	
APTES[b]		
1	11	
2	23	51,54
3	44	
Agente sililante com PIP[c]		
1	11-13	
2	16-19	
3	58-60	52,55
4	42-52	
5	35-40	
Agente Sililante com TBD[d]		
1	10	
2,5	21-13	
3	44	53,56
4	150	
6	48-49	
7	55-60	

Referências na literatura [a] Xu et al. 2013; [b]PARRIDA et al. 2009; [C]LIMA et al. 2014; [d]KALITA e KUMAR, 2011.

A Figura 50A ilustra a inexistência de picos relativos a átomos de carbono para a MCM-41. A sílica MCM-41 não contém surfactante CTAB e nenhum outro composto orgânico ligado na estrutura. No entanto, o espectro referente ao material MCM-41-S possui sinais de átomos de carbono da cadeia carbônica do composto orgânico CTAB. Esse resultado é plausível, uma vez que não foi realizada a etapa de extração do *template*.

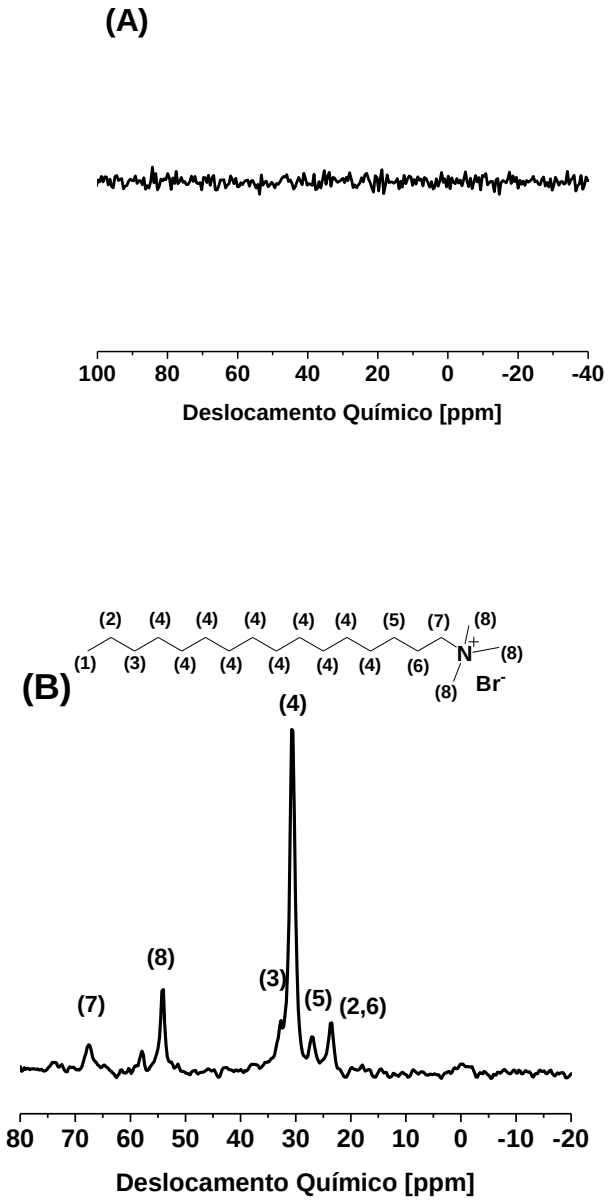


Figura 50: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa (A)MCM-41 e (B)MCM-41-S.

A Figura 51A e Figura 51D apresentam espectros com sinais de átomos de carbono relativos ao agente sililante APTES ligados a estrutura da sílica MCM-41.

Os três sinais no espectro são relativos aos carbonos C1, C2 e C3 conforme elucidada na Tabela 12. Isso mostra que a extração ácida em 24 h é eficiente para remoção do surfactante CTAB. Conforme apresenta na Figura 51B e Figura 51C, os espectros de RMN de ^{13}C do material MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) possuem deslocamentos químicos relativos aos átomos de carbono da estrutura do CTAB. O tempo de extração ácida de 6 h do composto MCM-41-APTES(2) mostrou ser ineficaz para remoção do surfactante. O composto MCM-41-APTES(3) não teve realizada sua etapa de extração ácida. É preciso salientar que no espectro de cada composto MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) aparece dois sinais de átomos de carbono C1 e C3 do agente sililante APTES ligado a matriz inorgânica.

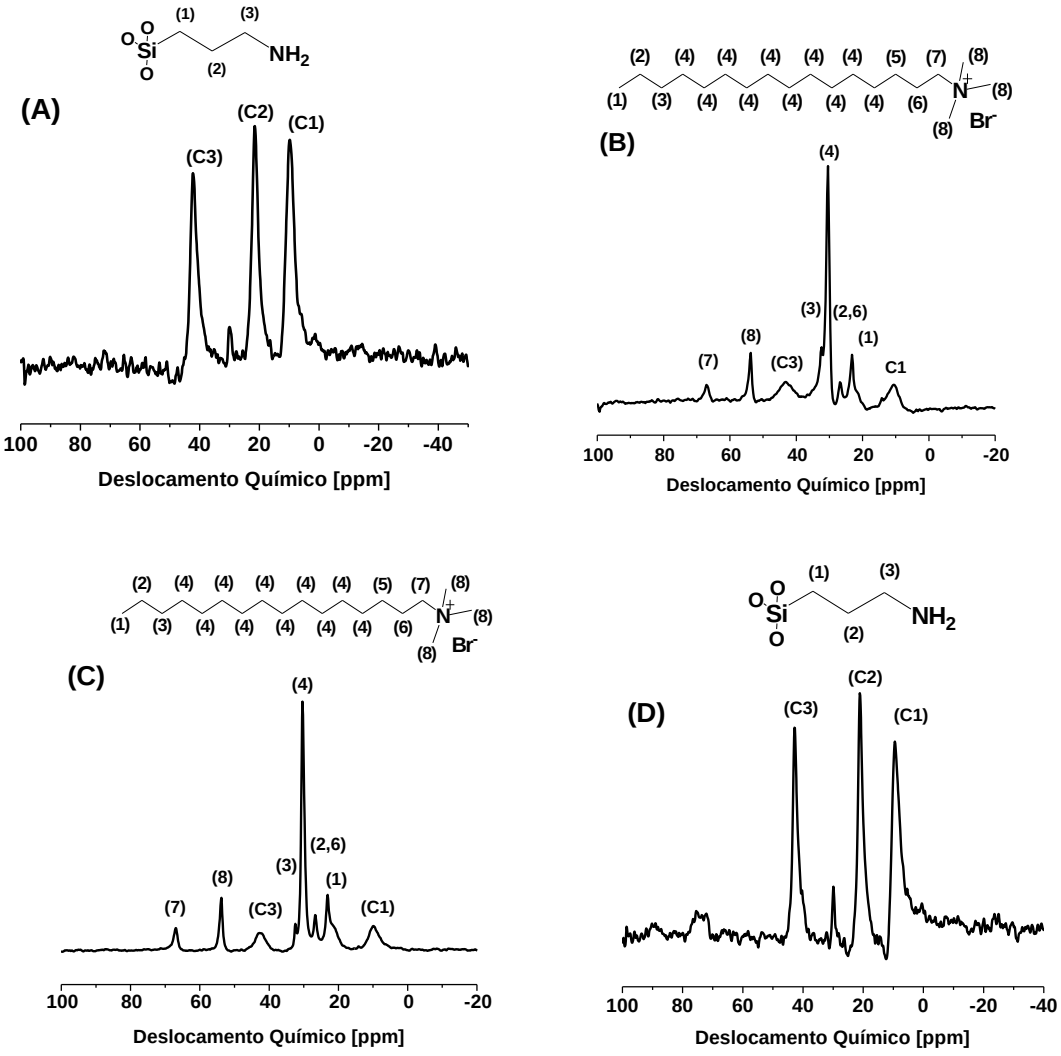


Figura 51: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada (A)MCM-41-APTES(1), (B)MCM-41-APTES(2), (C)MCM-41-APTES(3) e MCM-41-APTES(4).

Segundo apresentado na Figura 52, no caso do composto MCM-41-PIP, o espectro de RMN aparecem sinais relativos aos átomos de carbono C1 ao C5 do agente sililante com PIP ligado a matriz inorgânica.

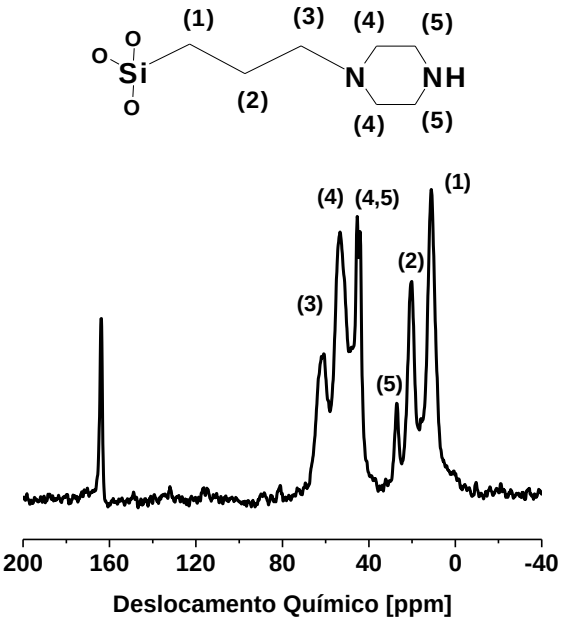


Figura 52: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada MCM-41-PIP.

Os espectros da sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada com TBD, são mostrados na Figura 53. Os deslocamentos químicos referentes aos carbonos da estrutura do TBD.. Portanto, as duas sínteses pelo método de co-condensação e pós-síntese são eficazes na funcionalização em sílica mesoporosa MCM-41.

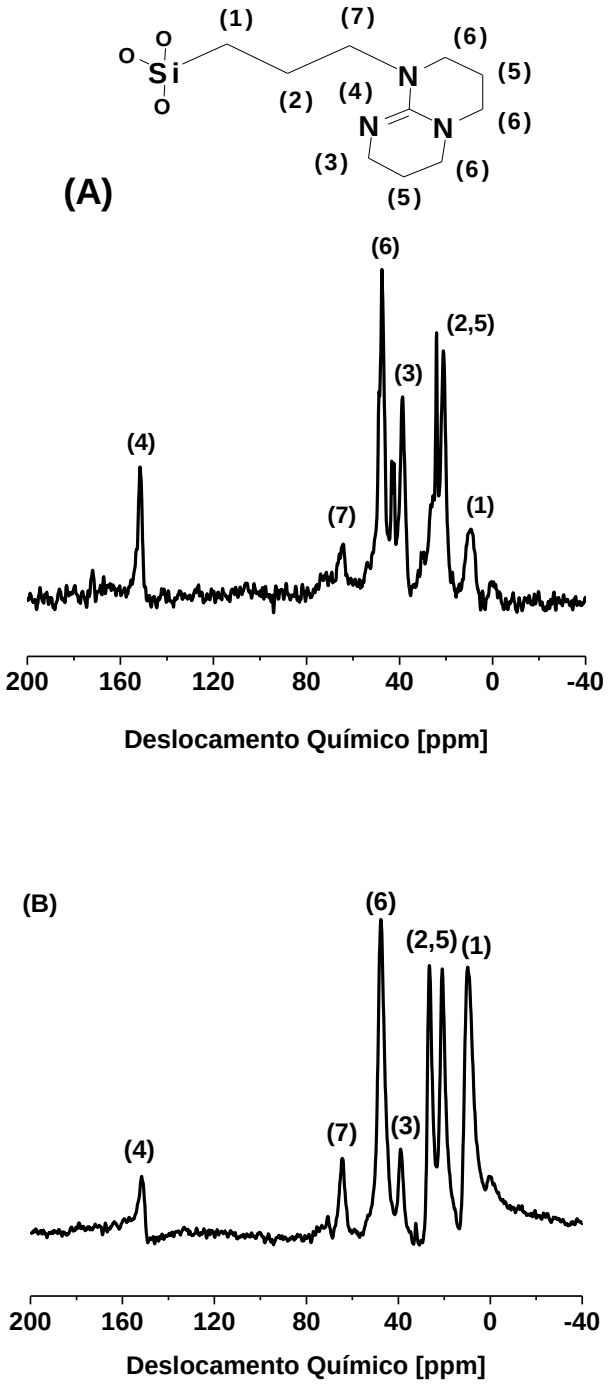


Figura 53: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada (A)MCM-41-TBD e (B)MCM-41-TBD(PS).

Os espectros de ressonância de compostos formados de sílica mesoporosa SBA-15 pura e SBA-15-APTES estão representados na Figura 54. O espectro do composto SBA-15 não apresenta sinais de átomos de carbono. O espectro do composto SBA-15-APTES mostra três sinais de átomos de C1, C2 e C3

comprovando que a sílica mesoporosa de SBA-15 foi funcionalizada pelo agente sililante APTES.

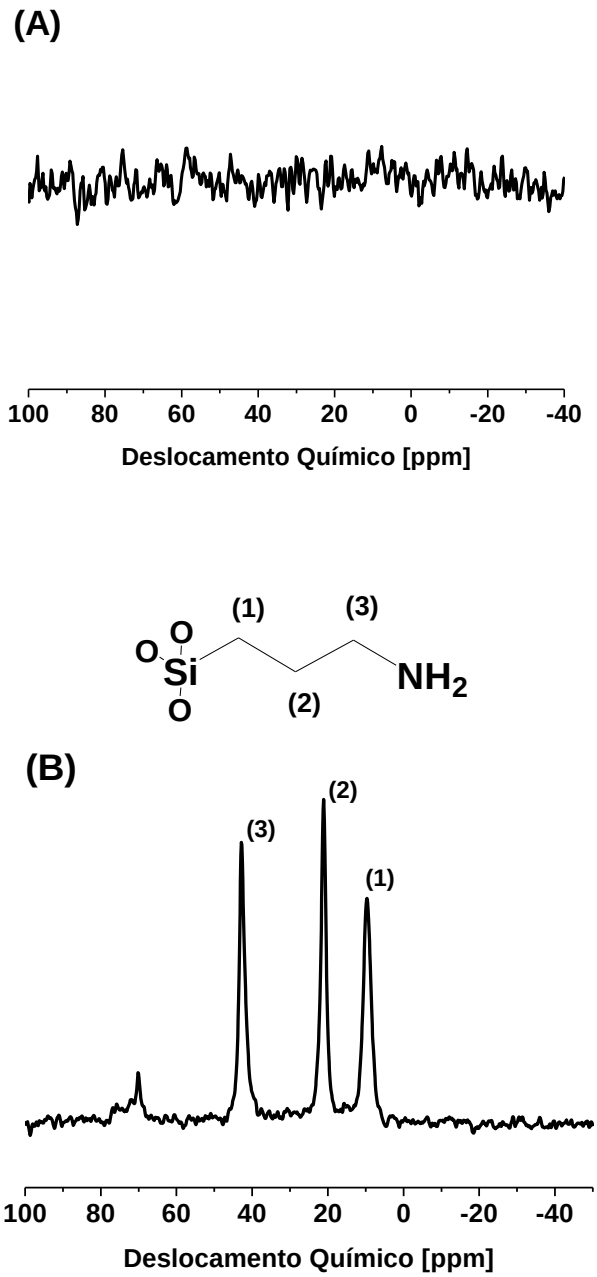


Figura 54: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa (A)SBA-15 e (B)SBA-15-APTES.

No caso do composto SBA-15-PIP, a Figura 55 apresenta um espectro de RMN de ^{13}C com cinco sinais de átomos de carbono atribuídos ao agente sililante

funcionalizado a sílica SBA-15. O sinal em deslocamento químico em 163 ppm não foi identificado.

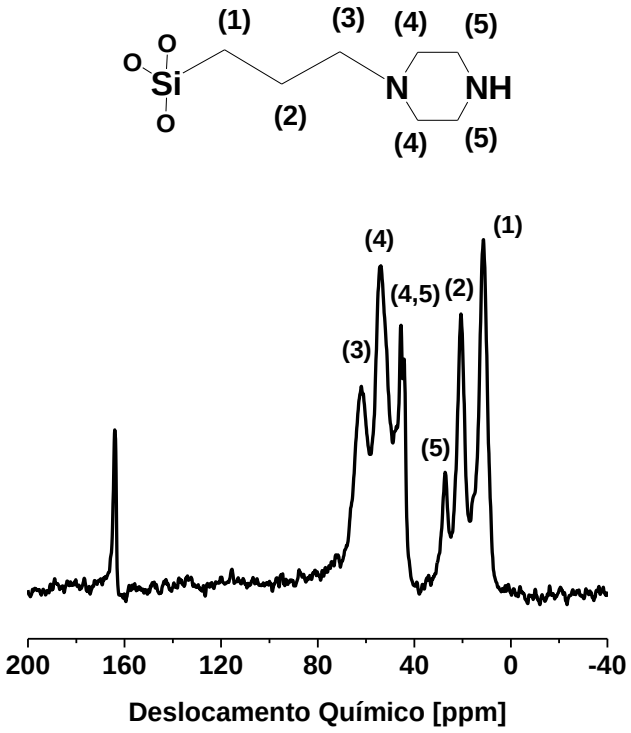


Figura 55: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada SBA-15-PIP.

A Figura 56 apresenta os espectros de RMN de carbono dos compostos SBA-15 funcionalizados com agente sililante com TBD sintetizados por dois métodos diferentes. Os sinais de átomos de carbono de C1-C7 são atribuídos ao agente sililante ligado a matriz de sílica SBA-15, portanto comprovam que as duas sínteses funcionalizaram a matriz inorgânica de forma eficiente.

Todos os sinais de átomos de carbono estão em boa concordância com os compostos organosilanos ligados a matriz inorgânica.

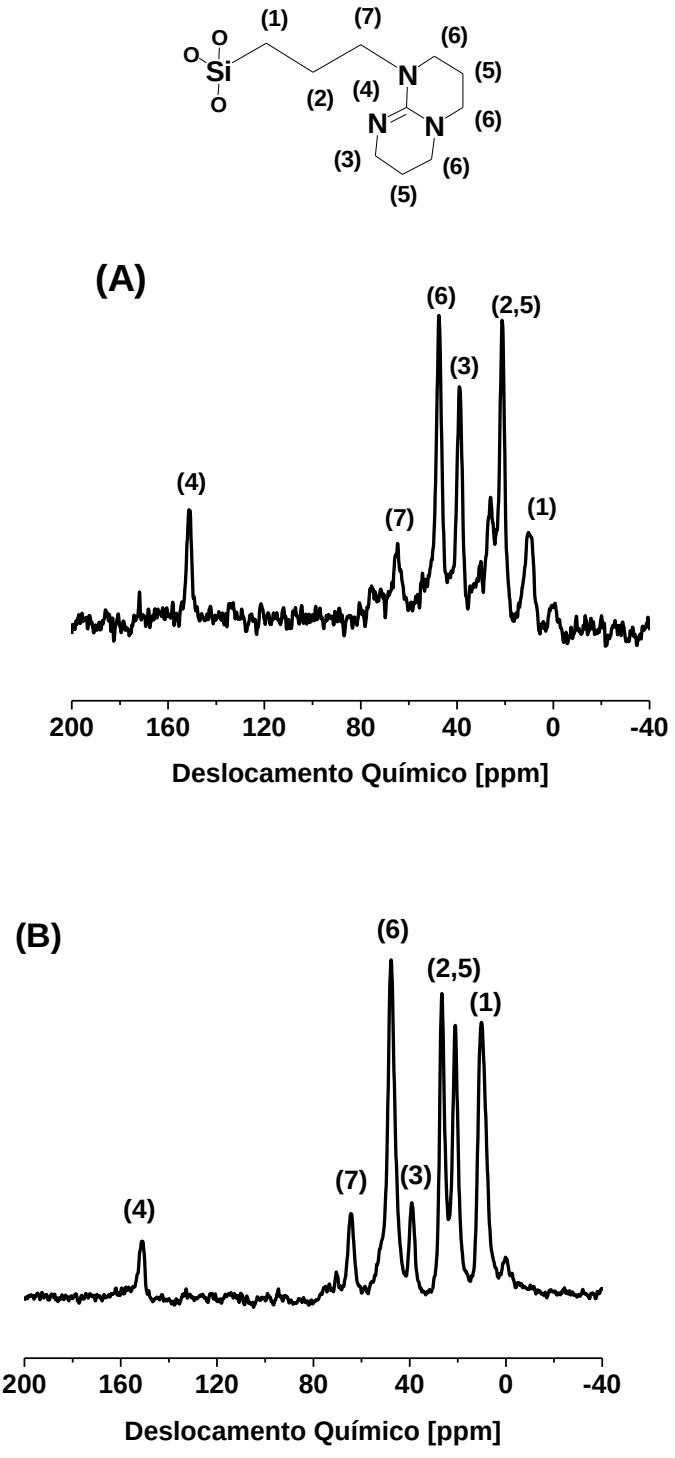


Figura 56: Espectro de RMN de ^{13}C de sílica mesoporosa funcionalizada (A)SBA-15-TBD e (B)SBA-15-TBD(PS).

5.2 Desempenho catalítico

5.2.1 Testes com catalisador homogêneo

Os compostos orgânicos nitrogenados APTES, PIP e TBD foram inicialmente testados como catalisadores homogêneos na reação de condensação aldólica entre furfural e acetona. A ideia foi verificar preliminarmente a atividade das bases para avaliação da funcionalização dos compostos em suporte inorgânico de sílica visando a heterogeneização posterior do sistema catalítico. Os testes com essas bases orgânicas são inéditos em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona.

5.2.1.1 Comparação de catalisadores à base amino-orgânica

Na primeira série de testes catalíticos, os três catalisadores compostos orgânicos com funções básicas APTES, PIP e TBD foram comparados na reação de condensação aldólica entre furfural e acetona. A Figura 57 mostra a conversão de furfural com o tempo. Nota-se a maior atividade catalítica do TBD, que apresentou 100% de conversão após cerca de 7 horas de reação. Neste mesmo tempo, o APTES converteu pouco mais de 47% de furfural e a PIP apenas cerca de 15%. A justificativa pode ser relacionada à basicidade das aminas. O pKa do ácido conjugado do TBD é igual a 26, enquanto o pKa do APTES e PIP são 10,5 e 9,8, respectivamente. Nestes testes catalíticos observou-se somente o intermediário F-OH e produto insaturado F-Ac. Inicialmente, a base remove o hidrogênio alfa da acetona resultando em espécie rica em elétrons denominada enolato (carbânion). Este íon é estabilizado pela deslocalização de carga por ressonância em direção ao átomo de oxigênio. A seguir, o carbânion ataca a carbonila do furfural formando uma nova ligação C-C. Após transferência de próton é formado o intermediário F-OH. Na sequência, pode ocorrer nova abstração do próton ácido adjacente à carbonila para gerar um enolato, o qual pode, na sequência, eliminar grupamento OH^- para gerar o produto insaturado 4-(2-Furil)-3-buteno-2-ona (F-Ac) (FAKHFAKH et al., 2008).

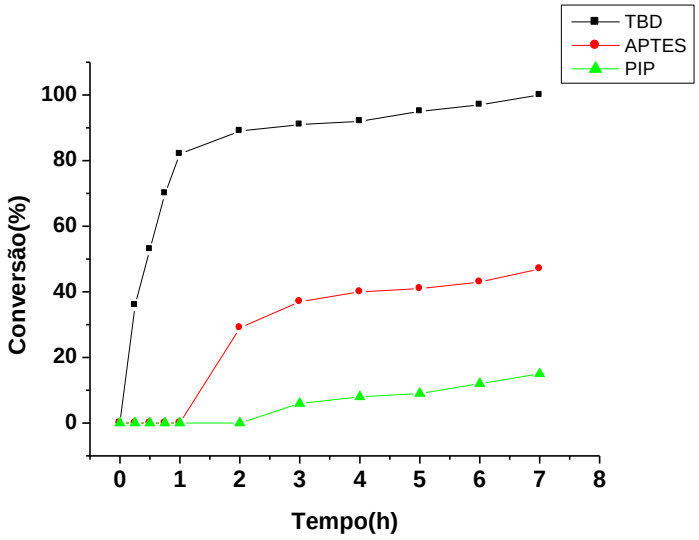


Figura 57: Conversão do furfural com o tempo de reação. Condição reacional: 50°C, 1,4 mol % de catalisador/mol furfural e razão molar acetona/furfural 10:1.

A Tabela 13 mostra os resultados de conversão e seletividade para os catalisadores, a 50 ^{o}C e 2 h de reação. A frequência de turnover [F.T.] foi calculada como parâmetro de atividade catalítica. Nota-se que o catalisador TBD teve maior frequência de *turnover*, logo maior atividade catalítica quando comparado aos catalisadores APTES e PIP. A seletividade ao F-Ac também foi maior com o catalisador TBD, corroborando a hipótese de sua maior basicidade ser a responsável pelo melhor desempenho catalítico, tanto em termos de conversão como de seletividade ao produto desejado.

Tabela 13: Desempenho catalítico dos catalisadores PIP, APTES e TBD.

Catalisador	**Conversão furfural [%]**	**Seletividade F-OH [%]**	**Seletividade F-Ac [%]**	**F.T. [mol F-Ac mol cat^{-1} h^{-1}]**
PIP	2	35	65	0,08
APTES	30	45	55	0,99
TBD	84	27	73	3,67

Os testes catalíticos seguintes foram realizados com o catalisador TBD, já que foi o que apresentou o melhor desempenho nos testes comparativos. Os

experimentos foram realizados com objetivo de investigar a influência das variáveis independentes na conversão de furfural e seletividade ao produto F-Ac. Os efeitos estudados foram a temperatura, quantidade de catalisador (% mol catalisador/mol de furfural) e razão molar acetona/furfural. O estudo destes efeitos busca encontrar uma faixa operacional de testes experimentais de reação para avaliar a viabilidade do uso de compostos com funções orgânicas específicas ancoradas em suportes inorgânicos utilizados como catalisadores heterogêneos.

5.2.1.2 Efeito da temperatura na atividade catalítica do TBD

O efeito da temperatura de reação foi estudado devido à sua importância na cinética de reação. Além disso, altas temperaturas podem favorecer a degradação do furfural, podendo formar co-produtos orgânicos ácidos, que podem neutralizar a base e limitar a formação de produtos da condensação. A Figura 58 e Figura 59 mostram o perfil da conversão de furfural e seletividade de produto F-Ac ao longo do tempo na faixa de temperatura investigada. Foram realizados quatro testes visando à comparação entre diferentes temperaturas 25 °C, 50 °C, 75 °C e 100 °C, usando 1,4 mol % de catalisador TBD/mol de furfural e 7 h de reação. A conversão do furfural após 7 h de reação variou de 60% a 100% com o aumento da temperatura entre 25 °C e 100°C. Nota-se que os resultados a 75 e 100 ^{o}C não diferem significativamente, com 100% de conversão na primeira hora de reação. Em todos os experimentos houve somente a formação do intermediário F-OH e do produto F-Ac. A 25 °C, ainda com baixa conversão de furfural, observa-se uma maior seletividade ao intermediário F-OH e baixa seletividade ao produto F-Ac. O teste a 50 °C já mostra maiores conversões de furfural e diminuição da seletividade ao intermediário F-OH, com prevalência do produto de F-Ac. Nas temperaturas mais altas, a conversão é igualmente maior assim como a seletividade ao F-Ac, que é praticamente o único produto observado.

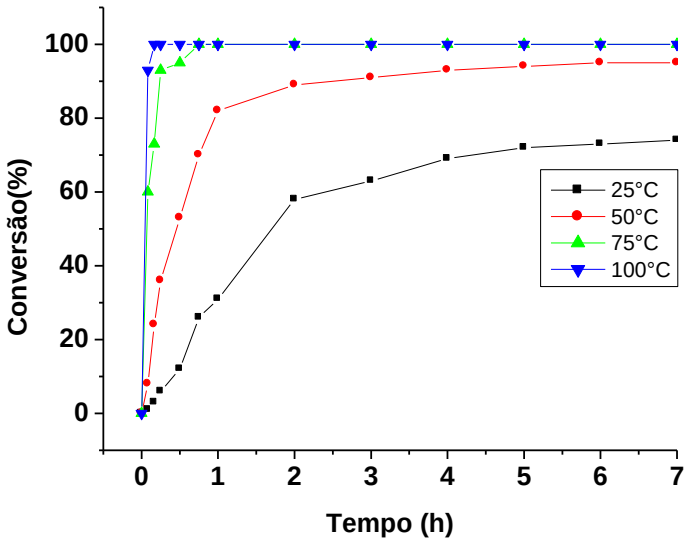


Figura 58: Influência da temperatura na conversão do furfural. Condições reacionais: 1,4 mol % catalisador TBD/mol furfural, razão molar acetona/furfural igual 10:1 e 7 h de reação.

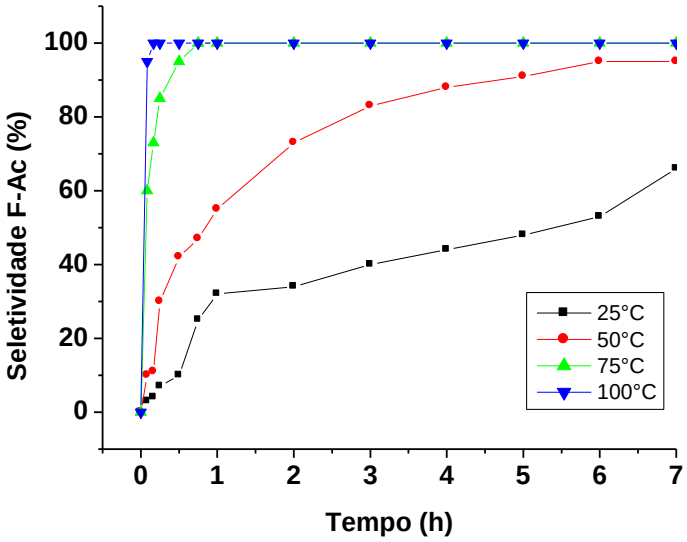


Figura 59: Influência da temperatura na seletividade do produto F-Ac. Condições reacionais: 1,4 mol % catalisador TBD/mol furfural, razão molar acetona/furfural igual 10:1 e 7 h de reação.

5.2.1.3 Efeito da quantidade de catalisador TBD

A Figura 60 descreve os resultados obtidos variando-se as quantidades de catalisador TBD. A conversão de furfural aumenta com uma maior quantidade molar

da base, como era de se esperar. Com 6 mol % de TBD/mol de furfural observa-se 100% de conversão em menos de 1 h de reação. Este mesmo valor de conversão é alcançado em cerca de 2 h quando se usa 3 mol% de TBD/mol de furfural. No valor de 1,4 mol % de TBD/mol de furfural a conversão integral só é obtida após cerca de 7 h e com o valor de 0,7 mol% de TBD/mol de furfural a conversão atinge em torno de 40% após 7 h.

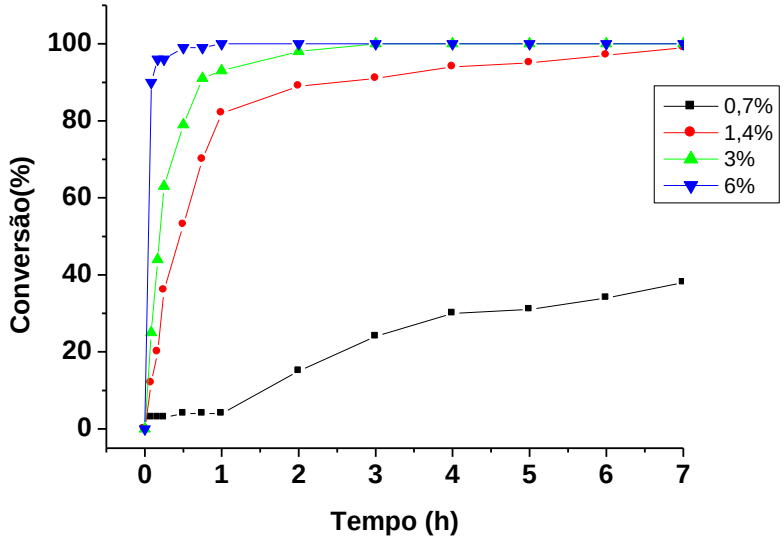


Figura 60: Efeito da quantidade de TBD na conversão de furfural. Condições reacionais: 50 °C, razão molar acetona/furfural igual 10:1 e 7 h de reação.

A Figura 61 mostra a seletividade ao produto F-Ac. Nota-se que com a maior quantidade de base a seletividade chega a 100% em menos de 1 h de reação. Para o valor de 3% mol de TBD/mol de furfural a seletividade de 100% é atingida entre 2 e 3 h. Nos outros dois casos, o intermediário F-OH é sempre observado no intervalo de tempo estudado. Para uma quantidade de 1,4 mol % de TBD/mol de furfural a seletividade ao F-Ac é de 95% após 7 h, enquanto que para 0,7 mol % de TBD/mol de furfural a seletividade a este produto é em torno de 20%, após as mesmas 7 h.

Os dados de conversão e seletividade mostram que é importante ajustar uma concentração de base ao meio reacional. Maiores quantidades levam, como esperado, a menores tempos para se atingir conversão e seletividade de 100%. Todavia, uma maior quantidade de base incorre num maior custo operacional, já que a base TBD não é barata. Assim, uma quantidade entre 1,4 e 3 mol% de TBD/mol

de furfural parece a ideal para comprometer bons resultados de conversão e seletividade a um custo aceitável para o processo.

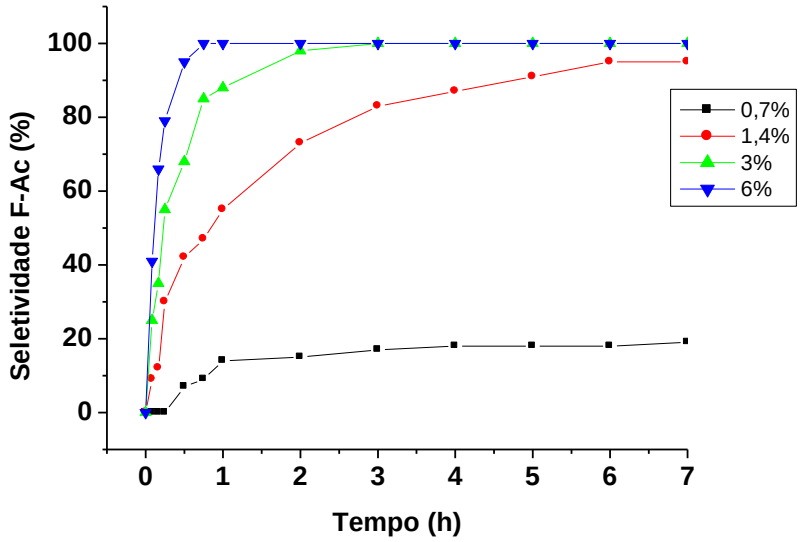


Figura 61: Efeito da quantidade de TBD na seletividade ao produto F-Ac ao longo do tempo de reação. Condição reacional: 50 °C, razão molar acetona/furfural igual 10:1 e 7 h de reação.

5.2.1.4 Efeito da razão molar acetona/furfural

Na quarta série de experimentos o objetivo foi comparar a atividade catalítica do TBD em diferentes razões molares acetona/furfural. A condição reacional foi 50 °C em 6 h de reação. Em todos os experimentos houve somente a formação do intermediário F-OH e do produto F-Ac. A Tabela 14 mostra os resultados. É possível verificar que a conversão de furfural e seletividade ao F-Ac é crescente quando a razão molar acetona/furfural aumenta de 1:2 até 15:1.

A primeira etapa no mecanismo da condensação aldólica é a desprotonação da acetona para formação do enolato que, em seguida, ataca a molécula de furfural. A maior razão molar acetona/furfural favorece a reação, pois aumentaria a concentração do enolato no meio reacional e, por conseguinte, a conversão do furfural. Dessa maneira, a taxa de reação depende da quantidade de sítios básicos e da formação de intermediários enolatos.

Tabela 14: Efeito da razão molar acetona/furfural em reação a 50 °C e 1,4 mol%/mol furfural

Razão molar [mol acetona.mol furfural^{-1}]	Tempo [h]	Conversão furfural [%]	Seletividade F-OH[%]	Seletividade F-Ac[%]	Rendimento F-Ac[%]
1:2	6	76	20	80	61
1:1	6	80	15	85	68
5:1	6	82	15	85	70
10:1	6	97	5	95	92
15:1	6	98	4	96	94

5.2.1.5 Comparação entre TBD e outros catalisadores

O catalisador TBD foi comparado com catalisadores heterogêneos, como óxidos mistos e hidrotalcitas. Os resultados estão representados na Tabela 15. Nota-se que o TBD possui maior atividade e seletividade que os catalisadores básicos heterogêneos mais tradicionais. Os óxidos mistos de MgO-ZrO_2 e MgO-Al_2O_3 apresentam conversões menores, assim como menor seletividade ao produto F-Ac, numa mesma temperatura de reação. Vale salientar que nestes experimentos a razão molar acetona/furfural foi de 1:1, mas o tempo foi significativamente maior, assim como a quantidade molar de catalisador. Já para a hidrotalcita de Co e Al, numa mesma razão molar de 10:1 de acetona/furfural, a conversão foi de 83 %, mas a 120 ^{o}C e 10 h de reação. Estes dados mostram que o TBD tem grande potencial de ser utilizado como catalisador nesta reação, sobretudo se for ancorado em um suporte inorgânico, com vistas à reutilização do catalisador.

Tabela 15: Comparação entre catalisadores TBD, óxidos metálicos e hidrotalcitas.

Catalisador	Razão molar [mol catalisador.mol furfural^{-1}]	Tempo [h]	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-Ac[%]	Referência
Hidrotalcita[a,c] Co-Al	-	10	83	68	Xu et al., 2013
MgO-ZrO2[b,d]	4,5	24	81	14	FABA et al.; 2013;
MgO-Al_2O_3[b,d]	4,5	24	64	31	FABA et al.; 2013;
TBD[a,d]	6	1	100	100	Própria autoria
TBD[a,d]	3	3	100	100	Própria autoria
TBD[a,d]	1,4	7	99	95	Própria autoria

a) razão molar acetona/furfural igual 10:1; b) razão molar acetona/furfural igual 1:1; c)120 °C; d) 50 °C

O composto orgânico TBD e a base hidróxido de sódio foram comparados, mostrando atividades catalíticas similares. A Figura 62 mostra a conversão de

furfural e a Figura 63 o rendimento de F-Ac. Em reação durante 30 min de reação o rendimento de F-Ac é igual a 60%. Porém ao longo do tempo, o TBD tem atividade catalítica superior ao NaOH atingindo 100 % de rendimento de F-Ac em 3 h.

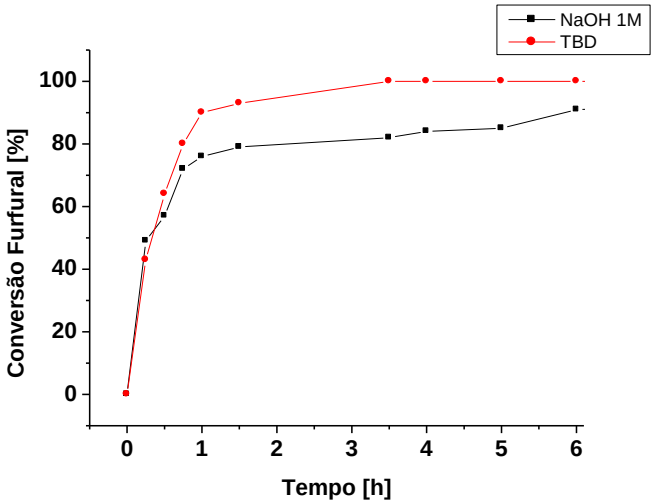


Figura 62: Comparação da conversão de furfural entre os catalisadores NaOH e TBD em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona em 50 °C utilizando 3 mol% catalisador/mol furfural e razão molar acetona/furfural 10:1.

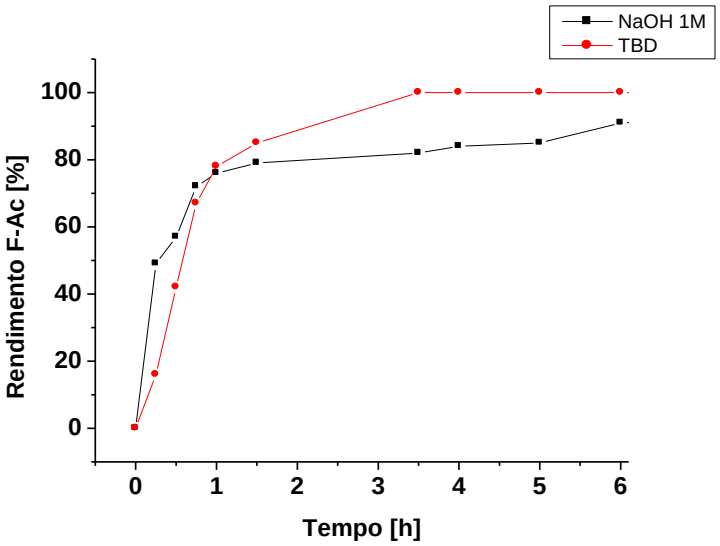


Figura 63: Comparação do rendimento F-Ac entre os catalisadores NaOH e TBD em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona utilizando 3 mol% catalisador/mol furfural.

Em suma, três diferentes tipos de catalisadores homogêneos básicos foram testados em reação de condensação aldólica entre a acetona e o furfural. Todos os

compostos orgânicos nitrogenados tiveram atividade catalítica. O composto orgânico 1,5,7-Triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) teve melhor atividade catalítica comparada à Piperazina (PIP) e ao 3-Aminopropil trietoxisilano (APTES), apresentando maior conversão de furfural, e seletividade ao 4-(2-Furil)-3-buten-2-ona. Este resultado está associado à maior basicidade do TBD em comparação com as outras aminas.

Experimentos de variação de condições reacionais mostraram que conversão de 100% pode ser alcançada em temperaturas de 75 °C em cerca de 1 hora de reação. A quantidade molar de base em relação ao furfural, bem como a razão molar acetona/furfural afetam significativamente a conversão e seletividade da reação. Um percentual de TBD de 3% molar em relação ao furfural já permite obter 100% de conversão e seletividade em 3 horas, enquanto uma razão molar de acetona/furfural de 10:1 parece ser a mais adequada para obtenção de alta conversão e seletividade.

No entanto, há enorme dificuldade em separar os catalisadores homogêneos TBD, APTES e PIP do meio reacional e recuperá-los para serem reutilizados. Os catalisadores heterogêneos facilitam a separação e purificação de produtos, podendo ser facilmente separados no final da reação por simples centrifugação e também podendo ser reutilizados.

Os materiais funcionalizados com diferentes bases orgânicas em sílica mesoporosa foram estudados a partir de diferentes técnicas. A caracterização por análise elementar CHN desses materiais evidenciou a diferença no grau de funcionalização dos materiais formados por diferentes agentes sililantes. As quantidades de sítios básicos formados com APTES são maiores do que PIP e TBD.

Dessa maneira, os catalisadores heterogêneos de sílica mesoporosa funcionalizada com compostos orgânicos nitrogenados APTES, PIP e TBD foram preparados com objetivo de investigar a atividade catalítica inédita na reação de condensação aldólica entre furfural e acetona. Os efeitos da variação da quantidade mássica dos catalisadores e efeitos da variação da temperatura na formação de produtos da reação buscaram avaliar o desempenho catalítico em diferentes condições experimentais. O estudo da reutilização desses catalisadores em reação de condensação aldólica foi importante sob o ponto de vista técnico-econômico

buscando a minimização de custos com o processo em relação aos gastos com uso de matéria-prima e tratamento de efluentes gerados.

5.2.2 Testes com catalisador heterogêneo

Os catalisadores MCM-41 e SBA-15 funcionalizados com compostos orgânicos nitrogenados foram avaliados na reação de condensação aldólica entre furfural e acetona.

Os testes catalíticos ocorreram na faixa de temperatura desejada entre (80 °C-140 °C), porque segundo a análise termogravimétrica, os catalisadores perderam pouca massa na temperatura escolhida, isto é, há pouca decomposição da cadeia orgânica referente ao composto organosilano nitrogenado na sílica ou do surfactante CTAB.

5.2.2.1 Testes catalíticos com sílica MCM-41 funcionalizada

Os catalisadores foram testados em diferentes condições reacionais. No entanto, em todos os testes foram adicionados ao reator 12 mmol de reagente furfural e 120 mmol de reagente acetona com agitação magnética igual a 1200 rpm.

Os experimentos foram realizados em reação a 140 °C durante 24 h. Inicialmente, a atividade catalítica foi avaliada usando diferentes quantidades mássicas de um mesmo catalisador. Na sequência, houve um estudo de diferentes graus de funcionalização (mmol N/g catalisador) do organosilano APTES na sílica. O terceiro estudo foi avaliar o efeito do surfactante CTAB na atividade catalítica. O desempenho catalítico também foi comparado usando diferentes catalisadores formados por diferentes compostos orgânicos nitrogenados funcionalizados à sílica. Por fim, o último estudo teve objetivo de comparar a atividade catalítica dos catalisadores MCM-41-TBD e MCM-41-TBD(PS). Os resultados estão dispostos na Tabela 16.

Em reação na ausência de catalisadores, teste em branco, o rendimento de F-Ac foi de 5%, mostrando a necessidade de uso do catalisador. Em teste com material MCM-41 puro obteve-se o mesmo rendimento F-Ac do teste em branco, o que mostra que o suporte dos catalisadores não é ativo.

Tabela 16: Resultados de testes catalíticos de MCM-41 funcionalizados em reação de condensação aldólica entre furfural e acetona durante 24 h a 140 °C.

Exp.	Catalisador	Massa [mg]	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-OH [%]	Seletividade F-Ac [%]	Rendimento F-Ac [%]	NT [mol F-Ac. mol N^{-1}]
1	BRANCO[a]	-	15	65	35	5	-
2	MCM-41	200	17	68	32	5	-
3	MCM-41-APTES(1)	200	36	20	80	29	7
4	MCM-41-APTES(1)	300	46	22	78	36	6
5	MCM-41-APTES(1)	400	64	10	90	56	7
6	MCM-41-APTES(2)	100	46	-	100	46	22
7	MCM-41-APTES(2)	200	69	10	90	62	15
8	MCM-41-APTES(2)	300	100	-	100	100	16
9	MCM-41-APTES(3)	100	54	4	96	52	29
10	MCM-41-APTES(3)	200	84	-	100	84	23
11	MCM-41-APTES(3)	300	94	-	100	94	17
12	MCM-41-APTES(3)	400	100	-	100	100	14
13	MCM-41-APTES(4)	200	35	10	88	30	12
14	MCM-41-PIP	200	33	26	74	24	32
15	MCM-41-PIP	300	55	-	100	55	49
16	MCM-41-PIP	400	100		100	100	66
17	MCM-41-TBD	200	50	-	100	50	100
18	MCM-41-TBD	300	84	-	100	84	112
19	MCM-41-TBD	400	100	-	100	100	100
20	MCM-41-TBD(PS)	100	82	-	100	82	280
21	MCM-41-TBD(PS)	200	100	-	100	100	170

a-teste em branco a 140 °C

Em todos os catalisadores de sílica MCM-41 funcionalizada, buscou-se investigar o efeito da quantidade mássica de catalisador na atividade catalítica. Os catalisadores foram testados em três diferentes quantidades mássicas: 200 mg, 300 mg e 400 mg. A partir da Figura 64 observa-se que o aumento da massa de catalisador promoveu o aumento linear no rendimento de F-Ac na reação em testes com MCM-41-APTES(1), MCM-41-PIP e MCM-41-TBD. O aumento da massa de catalisador proporciona maior número de sítios ativos presentes para a reação. Os catalisadores MCM-41-PIP, MCM-41-TBD e MCM-41-TBD(PS) atingiram rendimento de F-Ac de 100% usando quantidade mássica de catalisador igual a 400 mg. Entretanto, a atividade catalítica de MCM-41-APTES(1) teve rendimento de F-Ac máximo igual 56%. O catalisador MCM-41-TBD(PS) atingiu um rendimento de F-Ac igual a 100% na reação com uso de 200 mg de catalisador. Como mostra a Tabela 16, o uso de 100 mg de catalisador proporcionou um rendimento de F-Ac igual a 82% (experimento 20).

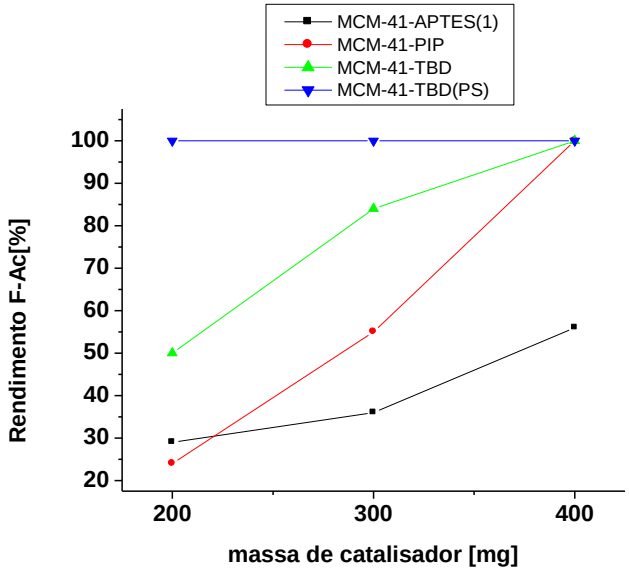


Figura 64: Estudo do efeito de diferentes quantidades mássicas de catalisador na atividade catalítica em reação a 140 °C, razão molar acetona/furfural 10:1 e tempo reacional de 24 h.

O catalisador MCM-41-APTES(3) apresentou os melhores resultados em comparação aos outros catalisadores MCM-41 funcionalizados pelo método de co-condensação. A Tabela 16 apresenta os resultados do estudo de diferentes quantidades mássicas de catalisador MCM-41-APTES(3) na atividade catalítica: 100-400 mg (Experimento 9-12). Conforme mostra a Figura 63, o aumento da quantidade mássica de 100 mg para 200 mg de catalisador MCM-41-APTES(3) evidenciou um aumento considerável no rendimento de F-AC de 52% para 84% (Experimento 9 e 10). O rendimento de F-Ac atingiu 100% usando 400 mg de catalisador.

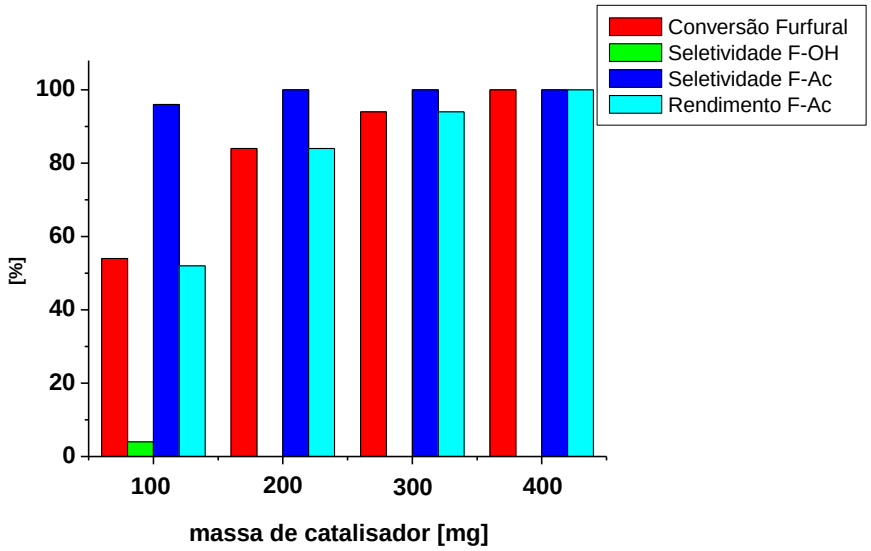


Figura 65: Estudo de diferentes quantidades mássicas de catalisador MCM-41-APTES(3) com razão molar acetona/furfural 10:1 e 140 °C.

O segundo estudo buscou investigar a atividade catalítica em relação ao teor de nitrogênio presente no catalisador (mmol N/g amostra) funcionalizado com mesmo composto orgânico 3-Aminopropiltrietoxisilano. Os catalisadores MCM-41-APTES(1) e MCM-41-APTES(4) possuem diferentes teores de átomos de nitrogênio na sílica. O teor de nitrogênio de MCM-41-APTES(1) é 2,41 mmol N/g catalisador, enquanto que para MCM-41-APTES(4) é 1,52 mmol N /g catalisador, segundo a análise elementar CHN. A atividade catalítica de MCM-41-APTES(1) deveria ser maior do que MCM-41-APTES(4). No entanto, ambos possuem rendimento ao F-Ac semelhantes em 30 % do produto F-Ac (Experimento 3 e 13). A quantidade de sítios ativos presentes no catalisador MCM-41-APTES(4) já é suficiente para promover resultados similares de atividade catalítica. Pode ser que tenha havido um bloqueio dos compostos organosilanos funcionalizados na abertura dos poros do catalisador MCM-41-APTES(1) impedindo que ocorra reação no interior dos poros onde há mais compostos organosilanos disponível para catálise. Os valores da área superficial específica e volume de poros de MCM-41-APTES(1) e MCM-41-APTES(4) conforme a técnica de fisissorção de nitrogênio são muito menores do que o material MCM-41 puro. Em relação ao MCM-41-APTES(1) tem área superficial 19 m^2/g. O MCM-41-APTES(4) tem área superficial 134 m^2/g. Dessa maneira, mesmo que o catalisador MCM-41-APTES(1) tenha compostos organosilanos nitrogenados no interior dos

poros, esses estão inacessíveis para o fluxo dos reagentes, então a reação deve ocorrer somente na superfície do catalisador.

O terceiro estudo foi avaliar a influência do efeito de surfactante na atividade catalítica da reação. A Figura 66 mostra os resultados de atividade catalítica de materiais MCM-41 funcionalizados com APTES sem a etapa de extração ácida [MCM-41-APTES(3)] e com diferentes tempos de extração 6 h [MCM-41-APTES(2)] e 24 h [MCM-41-APTES(1)]. Os catalisadores possuem teores de nitrogênio similares, segundo a técnica de análise elementar CHN. O catalisador MCM-41-APTES(3) teve melhor atividade catalítica, que foi sintetizado sem a etapa de extração ácida de remoção de surfactante CTAB. A conversão de furfural é 84 % e a seletividade a F-Ac é 100 % após 24 h de reação.

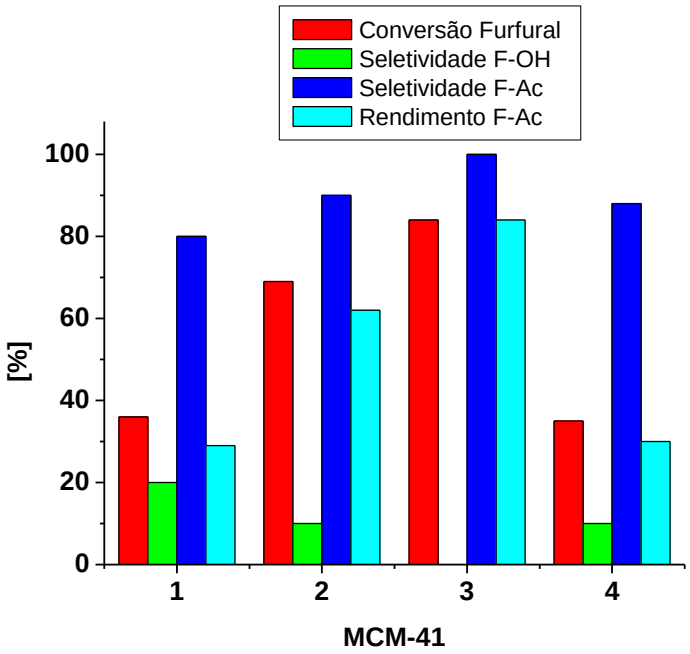


Figura 66: Comparação da atividade catalítica entre catalisadores MCM-41-APTES utilizando 200 mg de catalisador.em reação a 140 °C durante 24 h e razão molar acetona/furfural 10:1.

Os três catalisadores foram avaliados em função do tempo por 25 h a fim de identificar o perfil cinético de conversão de furfural, seletividade ao F-Ac e rendimento de F-Ac. As condições experimentais são idênticas: 200 mg de catalisador, 140 °C, 1200 rpm e razão molar acetona/furfural 10:1. Conforme mostrado na Figura 67, em 5 h de reação, o catalisador MCM-41-APTES(1) teve 13

% de conversão de furfural e 50 % de seletividade de F-Ac, enquanto que o catalisador MCM-41-APTES(2) teve 30 % de conversão de furfural e 55% de seletividade de F-Ac. O catalisador MCM-41-APTES(3) teve 40% de conversão e 91% de seletividade ao F-Ac. Em 25 h de reação, o catalisador MCM-41-APTES(1) sem surfactante teve 36 % de conversão e 80 % de seletividade de F-Ac. O catalisador MCM-41-APTES(3) sintetizado sem a etapa de extração ácida teve melhor atividade catalítica. Esse catalisador teve 90 % de conversão de furfural e 100 % de seletividade ao F-Ac. O segundo catalisador com melhor atividade catalítica foi o MCM-41-APTES(2) seguido do catalisador MCM-41-APTES(1).

Dessa maneira, é possível afirmar que o catalisador sintetizado com menor tempo de extração ácida de surfactantes teve melhor desempenho catalítico.

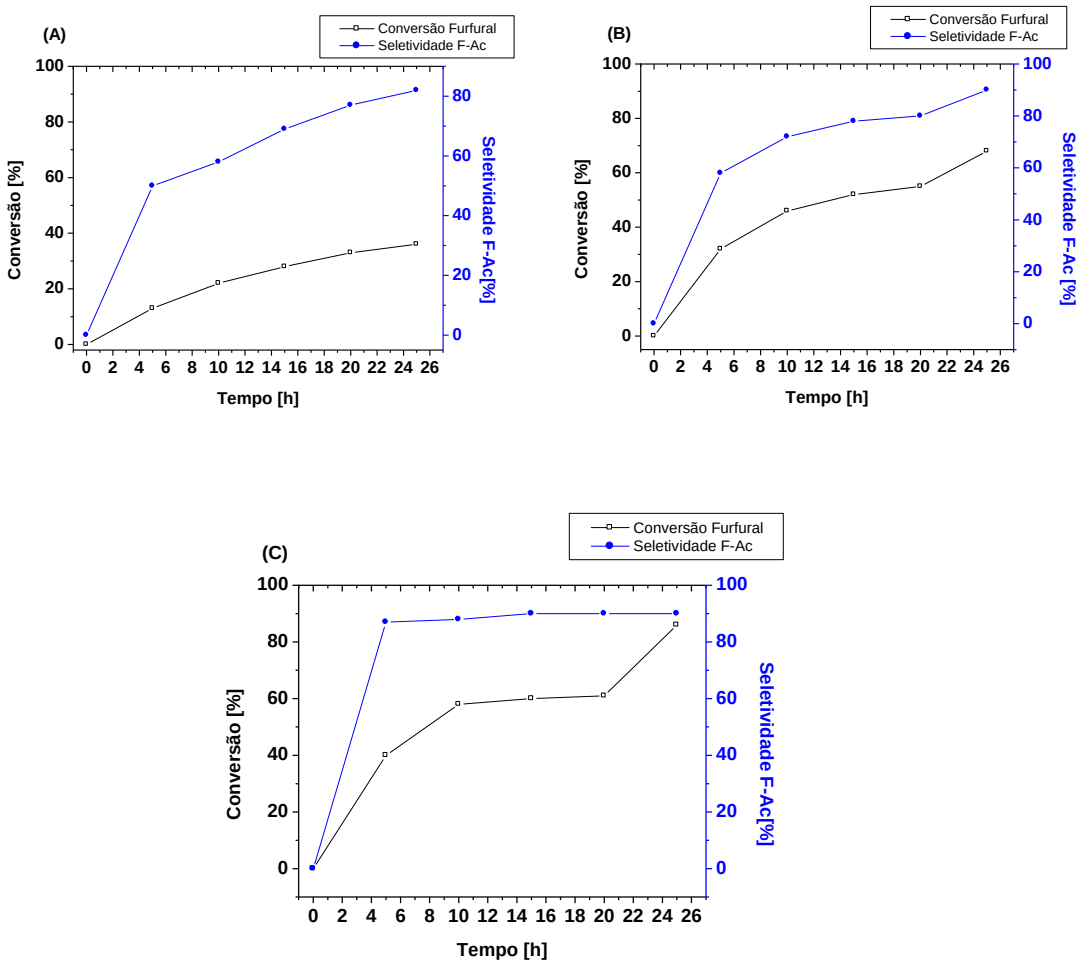


Figura 67: Testes catalíticos de catalisadores (A) MCM-41-APTES(1), (B) MCM-41-APTES(2) e (C) MCM-41-APTES(3) ao longo do tempo. Condições experimentais: 140 °C, 25 h e razão molar acetona/furfural 10:1.

O catalisador MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) possuem surfactantes CTAB segundo análise espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ^{13}C. O primeiro teve a etapa de extração ácida em 6 h e o segundo não tem realizada a etapa de remoção do surfactante CTAB. Os catalisadores que possuem surfactantes CTAB tiveram melhores atividades catalíticas em função de dois sítios ativos presentes: compostos orgânicos nitrogenados(APTES) e a existência de ânions siloxi (SiO^-). Esses ânions tem alta força básica podendo ser considerados importantes na reação de condensação aldólica entre furfural e acetona para formação de produto F-Ac **(**KUBOTA et al., 2004; MARTINS et al., 2006; FABIANO et al., 2010).

A avaliação catalítica de sílica MCM-41 com a presença apenas de CTAB (MCM-41-S) foi testada em diferentes condições experimentais. A Tabela 17 ilustra os resultados de testes em três temperaturas diferentes. Em testes realizados a 80 °C teve baixo desempenho catalítico, sendo o rendimento de F-Ac igual a 15%. A reação em 100 °C teve rendimento F-Ac igual a 50%, porém somente a 120°C o rendimento atinge 100%.

Tabela 17: Atividade catalítica de MCM-41-S em condensação aldólica em diferentes temperaturas em 200 mg de catalisador, razão molar acetona:furfural 10:1 e 24 h de reação.

Experimento	Temperatura [°C]	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-OH [%]	Seletividade F-Ac [%]	Rendimento F-Ac [%]
22	80	17	8	92	15
23	100	50	0	100	50
24	120	100	0	100	100

Os bons resultados de atividade catalítica de MCM-41-S permitem corroborar com as melhores atividades catalíticas de MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) em comparação a MCM-41-APTES(1). De fato, o material com a presença de surfactante CTAB permite obter catalisadores com sítios ativos de alta força básica de grupos silóxi($\equiv SiO^-$) os quais aceleram a reação. De acordo com a análise textural de MCM-41-S, a catálise deve ocorrer na abertura dos poros, isto é, na superfície do material, pois esse tem baixa área superficial igual 3 m^2/g.

O quarto estudo envolvendo os catalisadores MCM-41 funcionalizados envolveu sobre a atividade catalítica de diferentes compostos organosilanos

nitrogenados funcionalizados na matriz inorgânica. A atividade catalítica dos catalisadores MCM-41 funcionalizados pelo método de co-condensação, sem a presença de surfactante, foi comparada em mesmas condições experimentais. A Tabela 16 ilustra esses resultados. O catalisador MCM-41-TBD foi mais ativo do que os catalisadores MCM-41-APTES e MCM-PIP. Em testes catalíticos com 200 mg de catalisador, o MCM-41-TBD obteve rendimento de F-Ac em torno de 50% (experimento 17), enquanto que o para MCM-41-APTES(1) teve rendimento de F-Ac é 29% (Experimento 3) e MCM-41-PIP teve 24% (Experimento 14) . A justificativa é baseada na maior força básica dos compostos TBD do que APTES e PIP.

Ao testar a eficiência catalítica de MCM-41-TBD preparado pelo método pós-síntese em mesmas condições experimentais que MCM-41-TBD do método co-condensação, isto é, 200 mg de catalisador, 140 °C, razão molar acetona/furfural 10:1 e 24 h de reação, se observou a conversão de furfural de 100% e seletividade ao F-Ac de 100% (Experimento 21). Os catalisadores MCM-41-TBD e MCM-41-TBD(PS) possuem baixa área superficial específica e semelhantes teores de nitrogênio por grama de catalisador. No entanto, o catalisador MCM-41-TBD(PS) teve melhor desempenho catalítico do que MCM-41-TBD. A melhor atividade pode ser justificada pela melhor distribuição dos sítios básicos nos catalisadores na síntese de MCM-41-TBD(PS). Pode ser também que o catalisador MCM-41-TBD(PS) foi funcionalizado com compostos organosilanos na abertura dos poros e superfície do material, enquanto que o catalisador MCM-41-TBD pode ter funcionalizado tanto na abertura como no interior dos poros, sendo que os compostos organosilanos da abertura estão bloqueando o fluxo de reagentes para o interior dos poros onde possuem mais sítios básicos.

Dessa maneira, buscou-se obter as melhores condições experimentais ao catalisador mais ativo MCM-41-TBD(PS), analisando a influência de diferentes quantidades mássicas de catalisador, diferentes temperaturas na atividade catalítica e o perfil cinético do rendimento de F-Ac ao longo do tempo de reação.

Observando a Tabela 18 constatou-se que o aumento a temperatura de reação aumenta o rendimento da F-Ac. Em reação a 80 °C teve baixo rendimento de F-Ac. Em teste a 100 °C, o desempenho catalítico foi maior com rendimento de F-Ac igual a 50%. Em reação a 120 °C o rendimento F-Ac atingiu o patamar de 100 % de

formação do produto. Testes de reação nessa temperatura na ausência de catalisador não formaram produtos.

Tabela 18: Efeito da temperatura na avaliação catalítica de MCM-41-TBD(PS) usando 200 mg de catalisador e razão molar acetona/furfural 10:1.

Experimento	Temperatura [°C]	Conversão furfural [%]	Seletividade F-Ac [%]	Rendimento F-Ac [%]
25	80	9	55	4
26	100	49	100	49
27	120	100	100	100
28	140	100	100	100

A Tabela 19 apresenta resultados do estudo do efeito da massa de catalisador na atividade catalítica, observando um aumento do rendimento de F-Ac com o aumento da quantidade de massa de catalisador. O uso de 50 mg de catalisador teve rendimento de F-Ac é igual a 22%. Ao quadruplicar a massa de catalisador o rendimento de F-Ac atinge 100 %.

Tabela 19: Efeito da quantidade mássica de catalisador na avaliação catalítica de MCM-41-TBD(PS) a temperatura igual 120°C e razão molar acetona/furfural 10:1.

Experimento	Massa [mg]	Conversão furfural [%]	Seletividade F-OH [%]	Seletividade F-Ac [%]	Rendimento F-Ac [%]
29	50	24	10	90	21,6
30	100	55	0	100	55
27	200	100	0	100	100

A atividade catalítica de MCM-41-TBD(PS) foi avaliada ao longo do tempo de reação como mostra a Figura 68. Em 5 h, observa-se um rendimento de F-Ac de 60 %. Em 15 h de reação o rendimento de F-Ac atinge 90%.

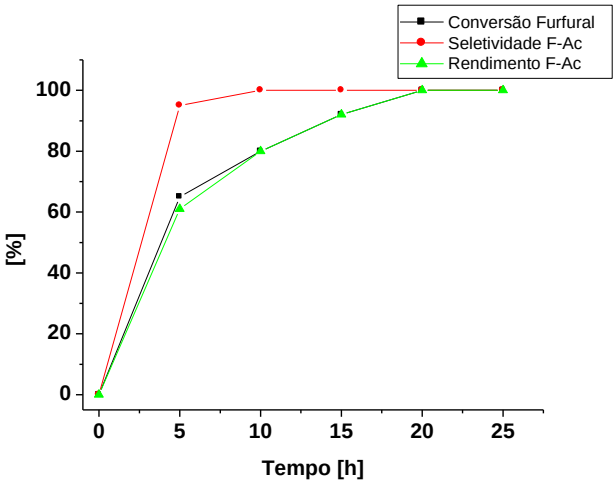


Figura 68: Desempenho catalítico MCM-41-TBD(PS) ao longo de 25 h de reação em 120 °C, utilizando 200 mg de catalisador e razão molar acetona/furfural 10:1.

5.2.2.2 Testes catalíticos com sílica SBA-15 funcionalizada

Os catalisadores foram testados em diferentes condições reacionais. No entanto, em todos os testes foram adicionados ao reator 12 mmol de furfural e 120 mmol de acetona com agitação magnética igual a 1200 rpm.

Os experimentos foram realizados inicialmente a 140 °C por 24 h. A atividade catalítica foi avaliada em diferentes quantidades mássicas para cada catalisador. Na sequência, o desempenho catalítico também foi comparado em materiais com diferentes tipos de compostos orgânicos nitrogenados funcionalizados a sílica. Por último, os catalisadores SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS) foram comparados . Os resultados estão dispostos na Tabela 20.

Testes experimentais de reação com material SBA-15 puro obtiveram o mesmo rendimento F-Ac do teste em branco, o que mostra que o suporte dos catalisadores não são ativos.

Tabela 20: Testes de avaliação catalítica de SBA-15 funcionalizados a 140 °C e razão molar acetona/furfural 10:1.

Experimento	Catalisador	Massa [mg]	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-Ac [%]	Rendimento F-Ac [%]	NT [mol F-Ac/mol N]
31	SBA-15	200	8	100	8	-
32	SBA-15-APTES	100	30	100	30	2
33	SBA-15-APTES	200	65	100	65	3,6
34	SBA-15-APTES	300	74	100	74	4
35	SBA-15-PIP	100	33	100	33	88
36	SBA-15-15-PIP	200	63	100	63	84
37	SBA-15-15-PIP	300	69	100	69	61
38	SBA-15-TBD	100	35	100	35	210
39	SBA-15-TBD	200	88	100	88	264
40	SBA-15-TBD	300	90	100	90	180
41	SBA-TBD(PS)	200	82	100	82	158
42	SBA-15-TBD(PS)[a]	200	22	100	22	42
43	SBA-15-TBD[b]	200	53	100	53	159
44	SBA-15-TBD(PS)[b]	200	56	100	56	108
45	Branco[b]	-	-	-	-	-

a)testes catalíticos ocorreram a 100 °C, b)testes a 120°C.

A primeira avaliação foi analisar o efeito da quantidade mássica de catalisadores SBA-15 funcionalizados pelo método de co-condensação. Como observado na Figura 69, o aumento da massa de catalisador aumenta o rendimento de F-Ac pela presença de maior quantidade de sítios ativos a reação. Em comum a todos os catalisadores existe um aumento considerável no rendimento de F-Ac dobrando a massa de catalisador de 100 mg para 200 mg. Entretanto, há um pequeno aumento no rendimento de F-Ac comparando os testes catalíticos em uso de 200 mg e 300 mg de catalisador.

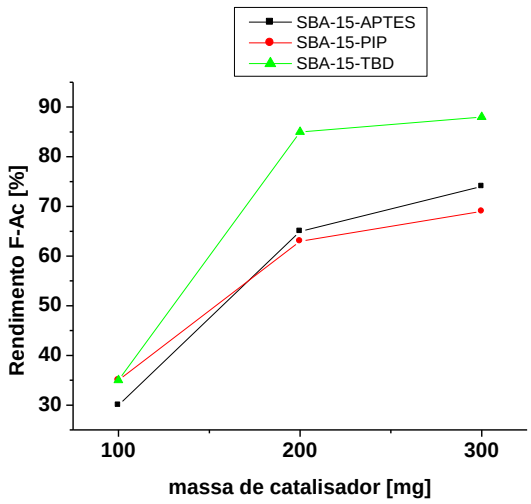


Figura 69: Efeito da quantidade mássica de catalisador na reação a 140 °C e razão molar acetona/furfural 10:1.

Conforme mostra a Tabela 20, os catalisadores foram comparados por diferentes tipos de compostos organosilanos funcionalizados em SBA-15. Os catalisadores SBA-15 funcionalizados pelo método co-condensação foram comparados, mostrando que o catalisador SBA-15-TBD tem melhor atividade do que os catalisadores SBA-15-APTES e SBA-15-PIP. A justificativa é baseada na maior basicidade de TBD do que os compostos APTES e PIP. Os catalisadores SBA-15-APTES e SBA-15-PIP apresentaram atividades catalíticas similares.

O catalisador SBA-15-TBD sintetizado pelo método de co-condensação foi comparado com SBA-15-TBD(PS) sintetizado pelo método de pós-síntese. Os teores de nitrogênio por grama de catalisador são similares. Os dois catalisadores possuem rendimentos F-Ac similares. A funcionalização dos compostos organosilanos nitrogenados na sílica nos catalisadores SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS) pode estar ocorrendo no interior dos poros, sendo que a abertura dos poros está livre para o acesso e difusão de reagentes e produtos. A área superficial específica dos catalisadores foi reduzida em comparação ao SBA-15 puro, porém está redução não foi tão drástica como a redução dos materiais MCM-41 funcionalizados.

Conforme ilustra a Tabela 20 através dos experimentos 39, 41, 42, 43 e 44, investigou-se a influência de diferentes temperaturas na atividade catalítica de SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS). Os resultados de SBA-15-TBD mostram que o aumento na temperatura de reação elevou o rendimento de F-Ac conforme experimentos 39 e 43. Em reação a 120°C o rendimento de F-Ac é de 53%, enquanto que em reação 140 °C o rendimento é de 88%. Os testes catalíticos de SBA-15-TBD(PS) em diferentes temperaturas 100 °C, 120 °C e 140 °C resultaram em rendimento de F-Ac de 22%, 56% e 82%, respectivamente.

5.2.2.3 Comparação entre catalisadores MCM-41 e SBA-15 funcionalizados

A Figura 70 mostra resultados de atividade catalítica da sílica mesoporosa funcionalizada pelo método de co-condensação. Os catalisadores de sílica funcionalizada com diferentes compostos organosilano nitrogenados foram estudados. MCM-41-TBD possui melhor atividade catalítica comparada ao

catalisador MCM-41-PIP e MCM-41-APTES(1), pois é mais básico em virtude do TBD ter pKa igual a 25, sendo PIP e APTES terem pKa 9,5 e 10, respectivamente. Esta mesma tendência de desempenho catalítico foi também observada aos catalisadores SBA funcionalizados com APTES, PIP e TBD.

Os catalisadores SBA-15-APTES, SBA-15-PIP e SBA-15-TBD tiveram melhores rendimentos de F-Ac do que os catalisadores preparados com sílica mesoporosa tipo MCM-41. Os catalisadores SBA-15 tem maior tamanho do diâmetro e volume dos poros do que MCM-41. Além disso, os materiais SBA-15 funcionalizados possuem área superficial maior do que os materiais MCM-41 funcionalizados, segundo análise por fisissorção de nitrogênio. Para os catalisadores MCM-41 funcionalizados é bem provável que a reação esteja acontecendo somente na abertura dos poros, isto é na superfície do material. Já os materiais SBA-15 funcionalizados a reação pode ter ocorrido tanto na abertura quanto no interior dos poros. Os catalisadores SBA-15 funcionalizados possuem tamanho de diâmetro de poro maior do que os catalisadores MCM-41 funcionalizados, sendo a difusão dos reagentes e produtos mais facilitada.

. Os materiais MCM-41 e SBA-15 foram funcionalizados com TBD pelo método pós-síntese e avaliados em reação de adição de Michael. O catalisador SBA-15-TBD teve melhor atividade catalítica do que MCM-41-TBD. Ambos os materiais tinham mesma quantidade de compostos organosilanos nitrogenados na sílica (KALIRA e KUMAR, 2011). Quintanilla e colaboradores em 2006 prepararam materiais de sílica MCM-41 e SBA-15 funcionalizadas com 2-mercaptopiridina. Esses materiais foram aplicados em testes da adsorção com mercúrio, obtendo melhor eficiência o material SBA-15 funcionalizado.

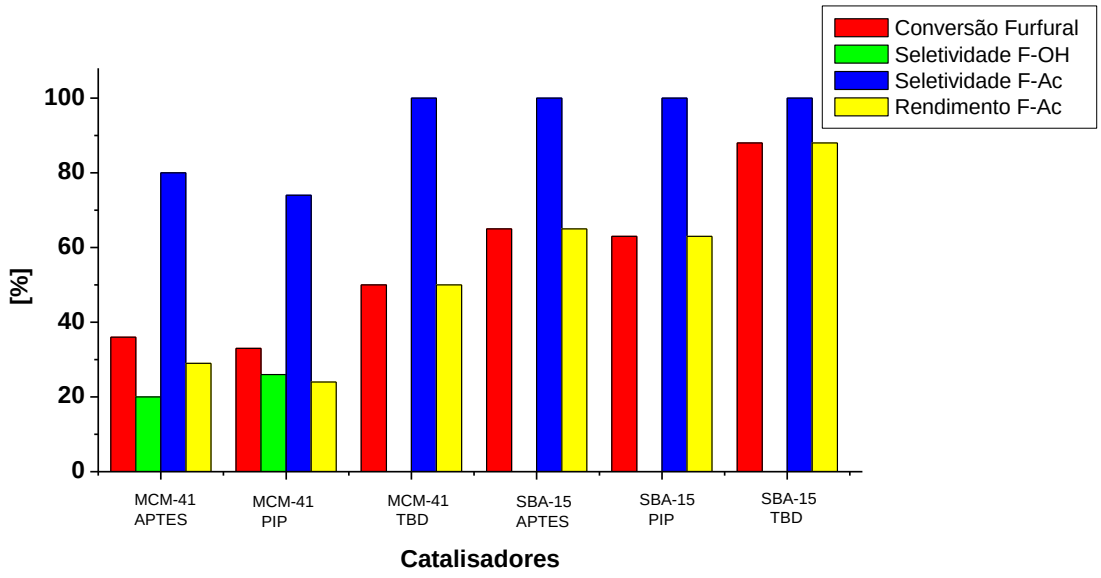


Figura 70: Comparação da atividade catalítica de sílica mesoporosa funcionalizados pelo método de co-condensação em reação a 140 °C, razão molar acetona/furfural 10:1 e 200 mg de catalisador.

A normalização da atividade catalítica pelo número de sítios básicos presentes pode ser expressa pelo número de *turnover*. A Tabela 16 e Tabela 20 mostram resultados calculados de NT para cada catalisador. Os catalisadores foram comparados em condições iguais usando uma mesma quantidade mássica igual a 200 mg. Os catalisadores MCM-41-TBD e MCM-41-TBD(PS) possuem maior atividade do que os demais MCM-41 funcionalizados em termos de número de *turnover*. Da mesma forma, os catalisadores SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS) possuem melhor desempenho catalítico na forma de NT comparados aos outros SBA-15 funcionalizados. Os catalisadores MCM-41 e SBA-15 funcionalizados pelo método de co-condensação são comparados constatando a maior atividade dos catalisadores SBA-15 funcionalizados. Estes dados calculados corroboram com os desempenhos catalíticos calculadores pelo rendimento de F-Ac.

Entre os catalisadores sílica MCM-41 funcionalizados, o catalisador MCM-41-TBD(PS) teve maior número de *turnover* igual 170 mol F-Ac/mol N em reação a temperatura igual 140 °C usando 200 mg de catalisador. O rendimento de F-Ac foi alto pelo baixo grau de funcionalização de agente sililante TBD. O catalisador SBA-15-TBD teve maior número de *turnover* igual a 264 mol F-Ac/mol N entre os

catalisadores de sílica SBA-15 funcionalizados testados a 140 °C e 200 mg de catalisador.

5.2.2.4 Reuso de catalisadores

Os testes de reutilização foram realizados com os catalisadores MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES(3), MCM-41-S e MCM-41-TBD(PS) e SBA-15-TBD(PS), uma vez que tiveram os melhores desempenhos catalíticos. A atividade catalítica foi comparada através do rendimento de produto F-Ac.

A Tabela 21 e Tabela 22 mostram resultados de teste de reuso de catalisadores MCM-41- APTES(2) e MCM-41-APTES(3). A condição reacional nos testes de reuso foram 140 °C durante 24 h, 200 mg de massa de catalisador e razão molar acetona/furfural 10/1.

Tabela 21: Testes de reuso de MCM-41-APTES(2) em condição reacional de razão molar acetona/furfural 10:1, 140 °C e 24 h.

Uso	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-OH [%]	Seletividade F-Ac [%]	Rendimento F-Ac [%]
1ª reação	62	8	92	57
1° reuso	43	13	87	37
2° reuso	14	44	56	7,8

Tabela 22: Testes de reuso de MCM-41-APTES(3) em condição reacional de razão molar acetona/furfural 10:1, 140 °C e 24 h.

Uso	Conversão Furfural [%]	Seletividade F-OH [%]	Seletividade F-Ac [%]	Rendimento F-Ac [%]
1ª reação	82	5	95	78
1° reuso	52	20	80	51
2° reuso	20	76	23	4,6

Os catalisadores MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) foram utilizados pelo menos três vezes na reação de condensação aldólica. Houve perda da atividade catalítica devido à lixiviação dos compostos orgânicos nitrogenados. A quantidade de nitrogênio presente no catalisador MCM-41-APTES(2) diminuiu para 1,64 mmol de N/g de catalisador e no catalisador MCM-41-APTES(3) diminuiu para 1,47 mmol de N/g de catalisador de acordo com análise elementar CHN feita após o primeiro uso. Após o primeiro uso houve perda de atividade catalítica, havendo

diminuição no teor de nitrogênio em 33 % para MCM-41-APTES(2) e 31 % para o MCM-41-APTES(3). A redução do teor é plausível levando em consideração, segundo a ATG, o material formado por compostos orgânicos inicia a sua decomposição no intervalo de 130-150 °C. Testes de lixiviação foram realizados em meio homogêneo mostrando um rendimento de F-AC de 22 % para MCM-41-APTES(2) e 28 % para MCM-41-APTES(3) após o primeiro uso. A alta temperatura de reação pode estar lixiviando os compostos organosilanos nitrogenados e grupos orgânicos CTA^+ que fazem interação com os ânions siláxi da sílica, ocorrendo à destruição de sítios ativos básicos e a desativação dos catalisadores.

A Figura 71 ilustra a queda quase linear no rendimento de F-Ac ao reutilizar os catalisadores.

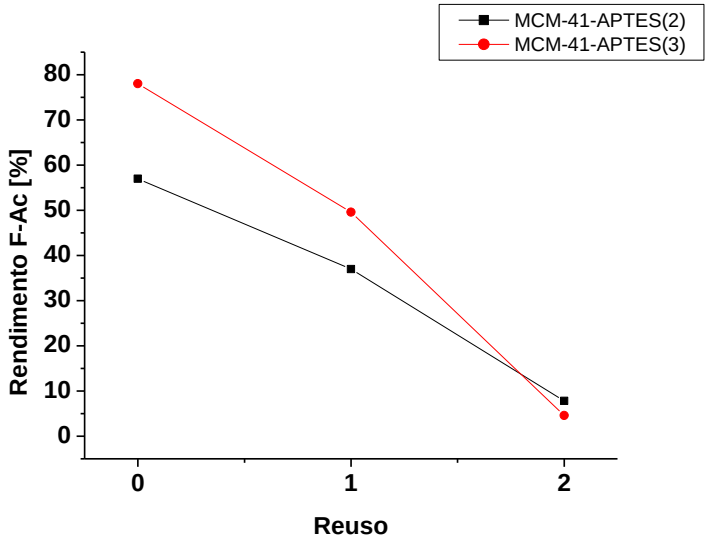


Figura 71: Comparação de rendimento de F-Ac em relação ao reuso entre catalisador MCM-41-APTES(2) e MCM-41-APTES(3) em reação a 140 °C e razão molar acetona:furfural 10:1.

A Figura 72 ilustra o reuso dos catalisadores MCM-41-TBD(PS), SBA-15-(PS) e MCM-41-S. A condição experimental testada foi: 120 °C durante 24 h e razão molar acetona/furfural 10:1. Constata-se uma queda mais gradual de reuso da atividade catalítica dos catalisadores MCM-41-TBD(PS) e SBA-15-TBD(PS). Porém, percebe-se uma drástica queda no rendimento de F-Ac no reuso do catalisador MCM-41-S.

O catalisador SBA-15-TBD(PS) foi testado em temperatura de 120 °C, tendo relativo bom desempenho catalítico em torno de 53 % de rendimento de F-Ac.

Testes de lixiviação obtiveram rendimento de F-Ac de 5 % após o primeiro uso. Há redução da funcionalização de compostos organosilanos nitrogenados para 0,18 mmol de N/g de catalisador.

O catalisador MCM-41-S tem significativa atividade catalítica, no entanto, o teste em primeiro uso o rendimento de F-Ac teve queda brusca de 100% para 30%. O teste de lixiviação do catalisador em meio homogêneo levou a rendimento de F-Ac em torno de 66%. Dessa maneira, a perda da atividade catalítica no reuso pode ser devido a lixiviação de cátions CTA^+ do surfactante CTAB, fazendo com que os ânions siloxi ($\equiv SiO^-$) interajam com outros íons cátions (prótons) perdendo sua alta força básica.

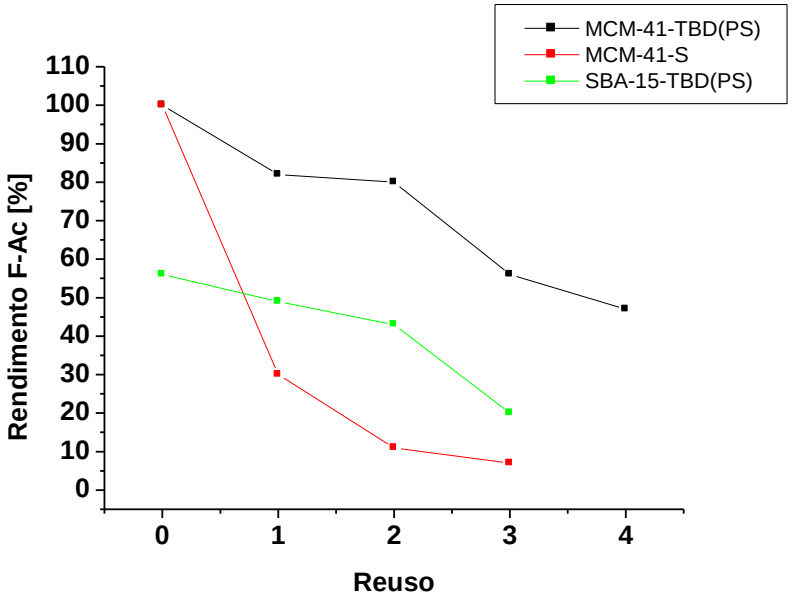


Figura 72: Comparação de rendimento de F-Ac em relação ao reuso entre catalisadores MCM-41-TBD(PS), MCM-41-S e SBA-15-TBD(PS) em reação em condições experimentais de 120 °C durante 24 h e razão molar acetona/furfural 10:1.

A Tabela 23 mostra resultados de atividade catalítica de testes de reuso do catalisador MCM-41-TBD(PS) na reação. O catalisador MCM-41-TBD(PS) sintetizado pelo método pós-síntese foi utilizado pelo menos cinco vezes, obtendo ao final do quarto reciclo um rendimento de F-Ac igual a 47%.

Tabela 23: Testes de reuso de MCM-41-TBD(PS) em condição reacional de razão molar acetona/furfural 10:1, 120 °Ce 24 h de reação.

Catalisador	Conversão Furfural[%]	Seletividade F-OH[%]	Seletividade F-Ac[%]	Rendimento F-Ac[%]
1º uso	100	0	100	100
1° reuso	93	10	90	82
2° reuso	88	10	90	80
3° reuso	70	20	80	56
4° reuso	52	20	80	47

No primeiro e segundo reuso obteve excelentes rendimentos ao F-Ac. O maior número de reusos deve-se ao fato de haver pouca lixiviação dos compostos organosilanos, levando em consideração a análise elementar CHN do catalisador após o primeiro uso, o material possui 0,20 mmol N/g de catalisador. Teste de lixiviação mostrou o rendimento ao F-Ac em torno de 20 % após o primeiro uso

Em suma, os testes de lixiviação confirmaram que a perda de atividade catalítica dos catalisadores é devido à desativação dos catalisadores perante a redução da funcionalização de compostos organosilanos na sílica. Os agentes sililantes ancorados na matriz inorgânica foram conduzidos para o meio reacional.

Além disso, evidenciou-se a desativação dos catalisadores MCM-41-APTES(2), MCM-41-APTES(3) e MCM-41-S em reação a temperatura a 120 °C em virtude da lixiviação dos cátions CTA^+ do surfactante presentes na sílica.

6. CONCLUSÃO

Oito catalisadores básicos heterogêneos MCM-41 e SBA-15 funcionalizados foram sintetizados pelos métodos de co-condensação e pós-síntese. O catalisador MCM-41-S foi preparado com a presença de surfactante CTAB. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de análise elementar CHN, espalhamento de raio-x em baixo ângulo, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, fisissorção de N_2 e RMN de ^{29}Si e ^{13}C.

A análise através da técnica espalhamento de raios-x a baixo ângulo permitiu confirmar que todos os materiais são sílica mesoporosa tipo MCM-41 e SBA-15 mesmo após a funcionalização dos compostos orgânicos nitrogenados APTES, PIP e TBD. A técnica de RMN de ^{29}Si mostrou que os compostos orgânicos foram ligados covalentemente a sílica mesoporosa MCM-41 e SBA-15.

Os catalisadores básicos homogêneos foram testados preliminarmente em reações de condensação aldólica entre furfural e acetona. O composto TBD teve maior atividade catalítica do que PIP e APTES, porque o pKA do ácido conjugado é muito superior de TBD (25) do que PIP (9) e APTES (10). O catalisador MCM-41-S obteve bons resultados de testes catalíticos devido à presença de fortes sítios básicos ânions siloxi da sílica. O catalisador MCM-41-TBD teve maior atividade catalítica comparada ao MCM-41-APTES e MCM-41-PIP. O catalisador SBA-15-TBD teve maior atividade catalítica do que o SBA-15-APTES e SBA-15-PIP. Essa mesma tendência na ordem de desempenho catalítico que os catalisadores MCM-41 funcionalizados é porque a força básica dos compostos organosilanos com TBD é mais básica do que APTES e com PIP. Ao comparar os dois catalisadores preparados por dois métodos de síntese diferentes, o MCM-41-TBD(PS) teve maior rendimento de F-Ac do que MCM-41-TBD, porque os sítios básicos estão mais disponíveis para catálise. A atividade catalítica entre SBA-15-TBD e SBA-15-TBD(PS) foram similares, porque os sítios básicos estão disponíveis para acesso dos reagentes e formação de produtos.

Os catalisadores SBA-15 funcionalizados pelo método de co-condensação tiveram maior rendimento de F-Ac do que MCM-41 funcionalizados pelo mesmo método. A área superficial, tamanho do diâmetro e volume dos poros SBA-15

funcionalizados são maiores do que MCM-41 funcionalizados, segundo a técnica de fisissorção de N_2.

Os catalisadores MCM-41-TBD(PS) e MCM-41-S tiveram melhor desempenho comparado aos outros catalisadores. O catalisador MCM-41-TBD(PS) tem sítios básicos fortes e bem distribuídos na superfície e na abertura dos poros, enquanto o catalisador MCM-41-S tem sítios básicos referentes aos ânions silóxi que se interagem com o cátion cetiltrimetilamônio do surfactante CTAB. Em reação a 120°C durante 24 h, o catalisador MCM-41-TBD(PS) obteve quatro reciclos, mantendo maior atividade catalítica e queda mais gradual no rendimento de F-Ac com o reuso. No entanto, o catalisador MCM-41-S teve brusca queda no rendimento de F-Ac no primeiro reuso. Testes de lixiviação confirmaram maior perda da atividade catalítica de MCM-41-S do que os catalisadores MCM-41-TBD(PS). A drástica perda na atividade catalítica após o reuso de MCM-41-S pode ser devido à lixiviação de grupos catiônicos CTA^+ que permitiam o material manter os sítios ativos.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Investigar uso de solventes água, metanol, tetraidrofurano em meio reacional;
- Sintetizar catalisadores híbridos bifuncionais básicos-metálicos suportados em sílica mesoporosa e aplicar em reações *one-pot* de condensação aldólica entre furfural e acetona e hidrogenação dos produtos da primeira reação;
- Sintetizar catalisadores híbridos bifuncionais ácido-básico suportados em sílica mesoporosa e aplicar em reações *one-pot* de hidrólise/desidratação de xilose e condensação aldólica entre furfural e acetona;
- Testar catalisadores óxidos metálicos CaO e MgO suportados em sílica SBA-15 e MCM-41;
- Propor modelagem cinética das reações e estimar parâmetros cinéticos;
- Propor modelagem e simulação de todo processo;
- Realizar um estudo de viabilidade técnica-econômica do processo catalítico com MCM-41-TBD(PS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELLO, S.; SHANKAR, D. V.; RAMIREZ, J. P. Stability, reutilization, and scalability of activated hydrotalcites in aldol Condensation. **Applied. Catalysis. A: General**, v. 342, p. 119–125, 2008.

ALOTHMAN, Z. A review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials.** v. 5, p. 2874-2902, 2012.

APPATURI, J.N.; SELVARAJ, M.; HAMID, S. B. A. Synthesis of 3-(2-furylmethylene)-2,4-pentanedione using DL-Alanine functionalized MCM-41 catalyst via Knoevenagel condensation reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, p. 260-269, 2017.

ATTARD, G. S.; GLYDE, J. C.; GVLTNER, C. G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. **Nature**. v.378. p.366 – 368, 1995.

BARRETT, C. J.; CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 66, p.111–118, 2006.

BLAKEY, S.;RYE, L.;WILSON, C.W. Aviation gas turbine alternative fuel: a review, Proc. Combust. Inst, v.3, p. 2863–2885, 2011.

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 , p. 373-380, 1951.

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.; SCHLENKERT, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society** .v 114, p. 10834-10843, 1992.

BOURLINOS, A. B.; KARAKOSTAS, TH.; PETRIDIS, D. “Side Chain” Modification of MCM-41 Silica through the Exchange of the Surfactant. Template with Charged Functionalized Organosiloxanes: An Efficient Route to Valuable Reconstructed MCM-41 Derivatives, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 920-925, 2003.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Gases . **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p.309-319, 1938.

BRUWHILER, D. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. **Nanoscale**.v. 2, p. 887–892, 2010.

CHEN, H. T.; HUH, S.; WIENCH, J. W.; PRUSKI, M.; LIN, V. S. Y. Dialkylaminopyridine-Functionalized Mesoporous Silica Nanosphere as an Efficient and Highly Stable Heterogeneous Nucleophilic Catalyst. **Journal of the Americal Chemical Society**, v. 127, p. 13305-13311, 2005.

CHIARAMONTI, D., PRUSSI, M.; BUFFI, M.; TACCONI, D. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy**, v.136, p.767–774, 2014.

CHHEDA J.N.; HUBER G. W.;, DUMESIC J.A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. **Angewandte Chemie International Edition**. v.46, p. 7164-83, 2007.

CHHEDA, J. N., DUMESIC, J. A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. **Catalysis Today**, v.123, pg.59-70, 2007.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; DE ARAÚJO, A. V.; BORGES, M. N., MEIER, T. W.; FEIDEN, A..;TELEKEN, J. G. Biofuels in Brazilian aviation:Current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 43, p.1063–1072, 2015.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Review**, v. 107, p. 2411–2502, 2007.

COTA, I.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J.; TICHIT, D. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) an efficient homogeneous catalyst for aldol condensation reactions. Study of the catalyst recovery. **Tetrahedron Letters** ,v. 52, pg. 385-387, 2011.

DALLA COSTA, B. O.; LEGNOVERDE, M. S.; LAGO, C.; DECOLATTI, H. P.; QUERINI, C. A. Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 230, p. 66-75, 2016.

DAS, S. K.; WANG, X. OSTWAL, ZHAO, M. M. Y.; HAN, Y.; LAIN, Z. Highly stable porous covalent triazine–piperazine linked nanoflower as a feasible adsorbent for flue gas CO2 capture. **Chemical Engineering Science**, v. 145, p. 21-30, 2016.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, p.803-821, 2002.

DEBECKER, D. P.; GAIGNEAUX, E. M.; BUSCA, G. Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. **Chemical: a european journal**, v. 15, p. 3920 – 3935, 2009.

DO BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. Processamento de Gás e Petróleo. Rio de Janeiro: LCN.Ed. 2, 2014.

DUMESIC, J.; HUBER, G.; CHHEDA, J.; BARRETT, C. Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates. **Science**, v. 308, p. 1446-1449, 2005.

EPE, 2017. https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf Acesso em Janeiro de 2018.

FABA, L.; DIAZ, E.; ORDÓNEZ, S. Improvement of the stability of basic mixed oxides used as catalysts for aldol condensation of bio-derived compounds by palladium addition. **Biomass and Bioenergy,** v.56, p. 592-599, 2013.

FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 190-196, 2010.

FAKHFAKH, N.; COGNET, P.; CABASSUD, M.; LUCCHESE, Y.; LOS RIOS, M. D. Stoichio-kinetic modeling and optimization of chemical synthesis: Application to the aldolic condensation of furfural on acetone. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47,p. 349–362, 2008.

FILHO, R. M.; BATISTELLA, C.; MACIEL, WOLF, M. R.; SILVA, N. L. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE EM ROTA INTEGRADA E BIOQUEROSENES ASSIM OBTIDOS, 12/2012, Patente de Invenção, SA0667963097BR - C1. Patente Unicamp, Depósito: 18/12/2012, INPI - **Instituto Nacional da Propriedade Industrial**, BRASILMARLER, B.; OBERHAGEMANN, U.

GALARNEAU, A.; -GISCARD, D. D.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis. **Catalysis Today**. v. 68, p. 191–200, 2008.

GARCIA-SANCHO, C.; FÚNEZ-NUNEZ, I.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARIA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst. **Applied. Catalysis. B.**, v. 206, p. 617-625, 2017.

GASPARIN, G., 2012 <http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2012/06/gol-faz-voo-experimental-com-bioquerosene.html> Acesso em Maio de 2016

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; GOMEZ-CASTRO, F.I.; DE LIRA-FLORES, J.A; HERNÁNDEZ, S.; A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 79, pg. 709-729, 2017.

HORVATH, A. Catalysis and Regioselectivity in the Michael Addition of Azoles. Kinetic vs. Thermodynamic Control. **Tetrahedron Letters.**, v. 37, p. 4423-4426, 1996.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FROBA, M. Silica-Based Mesopourous Organic-Inorganic Hybrid Materials. Angewandte Chemie International Edition. , v.45, p.3216-3251, 2006.

HONG, T. D.; SOERAWIDAJ, T. H.; REKSOWARDOJO, I. K..; FUJITAC, O.; DUNIANI, Z.; PHAM, M. X. A study on developing aviation biofuel for the Tropics: Production process—Experimental and theoretical evaluation oftheir blends with fossil kerosene. **Chemical Engineering and Processing**, v.74, p.124– 130, 2013.

HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. **Catalysis Today**, v.111, p.119–132, 2006.

HUH, S.; WIENCH, J. W.; YOO, J.-C. PRUSKI, M.; LIN, V. S-Y. Organic functionalization and morphology control of mesoporous silicas via co-condensation synthesis method. **Chemical Material**, v. 15, p.4247-4256, 2003.

ILER, R. K. The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York, 1979.

ISON, S.; GEGG, P.; BUDD, L The market development of aviation biofuel: Drivers and constraints. **Journal of Air Transport Management,** v. 39, p. 34-40, 2014.

IUPAC. Manual of symbols and terminology, Pure Applied Chemical., v.31, p.578, 1972.

JACKSON, S.D.; HARGREAVES, J.S.J.; LENNON, D. KELLY, G.J.; Jackson, S.D. Aldol Condensation of Aldehydes and Ketones over Solid Base Catalysts. **Catalysis in Application**, 2003.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS: PREPARAÇÃO E ALGUMAS APLICAÇÕES. **Química Nova**, v. 28, p.281-288, 2005.

JUNG; DORRENBERG P.; RAUCH A.; THONE M. Biofuels – At What Cost? Government support for Ethanol and Biodiesel in the European Union – 2010). Global Subsidies Initiative, Geneva 2010. Disponível em: http://www.iisd.org/gsi/sites/default/files/bf_eunion_2010update.pdf

KABANOV, A. V.; LEMIEUX, P.; VINOGRANOV, S.; ALAKHOV, V. Pluronic® block copolymers: novel functional molecules for gene therapy. **Advanced drug delivery Reviews**, v. 54, p. 223-233, 2002.

KALITA, P.; KUMAR, R. Immobilization of 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-ene over mesoporous materials: An efficient catalyst for Michael-addition reactions under solvent-free condition. **Applied. Catalysis A: General**, v. 397, p. 250-258, 2011.

KIKHTYANIN, O.; CHLUBNÁ, P,; JINDROVÁ, KUBICKA, D. Peculiar behavior of MWW materials in aldol condensation of furfural and acetone. **Dalton Transitions.** v.43, p. 10628-10641, 2014.

KIKHTYANIN, O.; KELBICHOVÁ, V.; VITVAROVÁ, D.; KUBUB, M.; KUBICKA, D. Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. **Catalysis Today**, v. 227, p.154-162, 2013.

KIKHTYANIN, O.; KUBICKA, D.; CEJKA, J. Toward understanding of the role of Lewis acidity in aldol condensation of acetone and furfural using MOF and zeolite catalysts. **Catalysis Today**, v.243, p. 158-162, 2014.

KIKHTYANIN, O.; HORA, L.; KUBICKA, D. Unprecedented selectivities in aldol condensation over Mg–Al hydrotalcite in a fixed bed reactor setup. **Catalysis Communication,** v. 58, p. 89-92, 2015.

KIKHTYANIN, O.; GANJKHANLOU, Y.; KUBICKA, D.; BULANEK, R.; CEJKA, J. Characterization of potassium-modified FAU zeolites and their performance in aldol condensation of furfural and acetone. **Applied Catalysis A General**, v. 459, p. 8-18, 2018.

KING, F., KELLY, G. J. Combined solid base/hydrogenation catalysts for industrial condensation reactions **Catal. Today.**v. 73, p.75–81, 2002.

KUBICKA, D.; KUBICKOVA, I. Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels, 2011.

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; LKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJI, H.; SUG, Y. Organic–silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials.** v.70, p. 135–149, 2004.

KUMAR, D.; SCHUMACHER K.; VON HOHENESCHE, C. F.; GRUN, M. K.K. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v.180, p.109–116, 2001.

LAMPRECHT, D.; ROETS, P. Low sulphur diesel fuel and aviation turbine fuel, US 20060111599 A1,25 de Maio de 2006.

LAMMINPÃÃ, K.; AHOLA, J.; TANSKANEN, J. Acid- Catalysed xylose dehydration into furfural in the presence of kraft lignin. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 94-101, 2015.

LEYDEN, D. E.; COLLINS, W. T. Silylated Surfaces, Gordon Breach Sci, New York, 1980.

LI, M.; XU, X.; GONG, Y.; WEI, Z.; HOU, Z.; LI, H.;WANG, Y. Ultrafinely dispersed Pd nanoparticles on a CN@MgO hybrid as a bifunctional catalyst for upgrading bioderived compounds. **Green Chemistry**, v.16, p.4371-4377, 2014.

LIMA, A. L.; MBENGUE, A.; GIL, R. A.S.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Synthesis of amine-functionalized mesoporous silica basic catalysts for biodiesel production **Catalysis Today**. v. 226, p. 210–216, 2014.

MARCOUX, L.;FLOREK, J.; KLEITZ, F. Critical assessment of the base catalysis properties of amino-functionalized mesoporous polymer-SBA-15 nanocomposites **Applied Catalysis A**. , v.504, p. 493–503, 2015.

MARTINS, L; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R. de; BARGIELA, P.; CARDOSO, D. Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. **Applied Catalysis A: General**, v.312, p.77, 2006.

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Centro de Ciências e Exatas de Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.

MCCALL, M. J.; KOCAL, J. A.; BHATTACHARYYA, A.; KALNES, T. N.; BRANDVOLD, T. A. Production of aviation fuel from renewable feedstocks. US8039682B2. 18 out. 2011.

MOLINA, M. J. C.; GRANADOS, M. L.; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Exploitment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catalysis Today,** v. 254, p. 90-98, 2015.

MONNIER, A.; SCHETH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R. S.; STUCKY, G.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **Science,** v.261, p.1299 – 1303, 1993.

NIKOLIC, M. P.; GIANNAKOPOULOS, K. P.; BOKOROV, SRDI, M. V. V.Effect of surface functionalization on synthesis of mesoporous silica core/shell particles **Microporous and Mesoporous Materials** .v 155, p.8–13, 2012.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de Biomassa. **Química Nova**. v. 33, p. 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, M. DE., 2013. http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2012/06/gol-faz-voo-experimental-com-bioquerosene.html. Acesso em Maio de 2016.

O'NEILL, R. E.; VANOEYE, L.; BELLEFON, C. D.; AIOUACHE, F. Aldol-condensation of furfural by activated dolomite catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 144, p. 46– 56, 2014.

ORSOLINI, M. Disponível em: https://exame.abril.com.br/negocios/tam-lidera-projeto-de-producao-de-bioquerosene-de-aviacao/ Acesso: 3 de Maio de 2016.

OTOMO, R.; YOKOI, T.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T. Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural . **Applied Catalysis A: General,** v. 470, p. 318–326, 2014.

PALMQVIST, A. E. C. Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, p. 145-155, 2003.

PARIDA, K. M.; RATH, D. Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction. **Journal of Molecular Catalysis A**: **Chemical**, v. 310, p.93–100, 2009.

PEREZ-SÁNCHEZ, G., GOMES, J. R. B.; JORGE, M. Modeling Self-Assembly of Silica/Surfactant Mesostructures in the Templated Synthesis of Nanoporous Solids. **Langmuir**, v.29, p.2387−2396, 2013.

QUINTANILLA, D.P.; HIERRO, I.; FAJARDO, M.; SIERRA, I. Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.89, p.58, 2006.

RAFATI, M.; WANG, L.; DAYTON, D. C.; SCHIMMEL, K. Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. **Energy Conversion and Management**, v. 133, p. 153, 2017.

RAHMES T.; KINDER J.D.; HENRY, T. M. Sustainable Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (Bio- SPK), 2009.

RAMOS, R.; TISLER, Z.; KIKHTYANIN, O.; KUBICKA, D. Solvent effects in hydrodeoxygenation of furfural-acetone aldol condensation products over Pt/TiO_2 catalyst. **Applied catalysis A: General**, v. 530, p. 174-183, 2017.

RANA, S.; JONNALAGADDA, S. B. Synthesis and characterization of amine functionalized graphene oxide and scope as catalyst for Knoevenagel condensation reaction. **Catalysis Communication**, v. 92, p.31-34, 2017.

ROSENHOLM, J. M.; LINDEN, M. Wet-Chemical Analysis of Surface Concentration of Accessible Groups on Different Amino-Functionalized Mesoporous SBA-15 Silicas. **Chemical of Materials**, v. 19, p. 5023-5034, 2007.
RANTOS, M. M. Biocombustíveis aeronáuticos: progressos e desafios – Brasilia: Centro de Gestao e Estudos Estrategicos, 2010.

SCHROEDER, G.; LSKA,B.; JARCZEWSKI, A.; NOWAK-WYDRA, B.; BRAEZINSKI, B. FTIR, NMR and kinetic studies of proton transfer reactions from nitro-substituted diarylmethanes to N-bases with guanidine character. **Journal of Molecular Structure**, v. 344, p. 77-88, 1995.

SCHENATO. Disponível em: http://www.pucrs.br/quimica/professores/schenato/download/tensao.pdf

SCHMAL, M. Cinética e Reatores - Aplicação na Engenharia Química. 2 ed. Rio de Janeiro: Synergia, p. 159 2013.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea . 1 ed. Rio de Janeiro: Synergia, p. 159. 2011.

SCHMIDT, R.; AKPORYAE, D.; STOCKER, M.; ELLESTAD, B. V. Synthesis of Al containing MCM-41 materials: template interaction and removal. **Studies in surface science and catalysis**, v.48, p.61-68, 1994.

SHARMA, R.K.; SHARMA, S.; DUTTA, S. Silica-nanosphere-based organic–inorganic hybrid nanomaterials: synthesis, functionalization and applications in catalysis. **Green Chemistry**, v.17, p. 3207, 2015.

SHANMUGANATHAN, S.; GREINER, L.; DE MARIA, P. D. Silica-immobilized piperazine: A sustainable organocatalyst for aldol and Knoevenagel reactions **Tetrahedron Letters**, v. 51 p. 6670–6672, 2010.

SHEN, S.;CHOW, P. S.; KIM, S.; ZHU, K.; TAN, R. B.H. Synthesis of carboxyl-modified rod-like SBA-15 by rapid co-condensation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 365-372, 2008.

SHEN, W., TOMPSETT, G. A.; HAMMOND, K. D. ; XING, R.; DOGAN, F.; GREY, C. P. ; CONNER JR. W. C.; M. A. SCOTT; HUBER, G. W. Liquid phase aldol condensation reactions with MgO–ZrO2 and shape-selective nitrogen-substituted NaY **Applied. Catalysis A: General**.v. 392, p. 57–68, 2011.

SILVA, L.M.; FORTES, I. C.P.; DE SOUSA, F.P.; PASA, V. M. D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel.** v.164, p. 329–338, 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos: 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SIMONI, D.; RONDANIN, R.; MORINI, M.; BARUCHELLO, R.; INVIDIAT, F. P. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-1-ene (TBD), 7-methyl-TBD (MTBD) and the polymer-supported TBD (P-TBD): three efficient catalysts for the nitroaldol (Henry) reaction and for the addition of dialkyl phosphites to unsaturated systems. **Tetrahedron Letters**. v. 41, p. 1607–1610, 2000.

SIMONI, D.; ROSSI,M.; RONDANIN, R.; MAZZALI, A.; BARUCHELLO, R.; MALAGUTTI, C.; ROBERTI, M.; INVIDIATA, F. P. Strong Bicyclic Guanidine Base-Promoted Wittig and Horner−Wadsworth−Emmons Reactions. **Organic Letters**, v.2, p.3765-3768, 2000.

SOLLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHES, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. **Chem. Rev**., v.102, p.4093, 2002.

SRIVASTAVA, R. An efficient, eco-friendly process for aldol and Michael reactions of trimethylsilyl enolate over organic base-functionalized SBA-15 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.264,p. 146–152, 2007.

SUN,Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review **Bioresource.Technology**, v.83. p.1-11, 2002.

THANG, D.; N.; KIKHTYANIN, O.; RAMOS, R.; KOTHARI, M.; KUBICKA, D. Nanosized TiO2—A promising catalyst for the aldol condensation of furfural with acetone in biomass upgrading. **Catalysis Today**, v. 277, p. 97-107, 2016.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General,** v. 385, p.1–13, 2010.

UDOP. Disponível em:<HTTP:// http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1151248>. Acesso em: Março de 2018.

VASQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass and Bioenergy,** v. 105, pg. 197-206, 2017.

XING, R.; SUBRAHMANYAM, A. V.; OLCAY, H.; QI, W.; VAN WALSUM, G. P.; PENDSE, H.; HUBER, G. W. Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions. **Green Chemistry**, v. 12, p. 1933–1946, 2010.

XU, C. ; LIU, Y. G. X.; XIN, R.; WANG , Z. Hydrotalcite reconstructed by in situ rehydration as a highly active solid base catalyst and its application in aldol condensations. **RSC Advanced**, v.3, p.793-801, 2013.

XU, W.; LIU, X.; REN, J.; LIU, H.; MA, Y.; Wang, Y.; LU, G. Synthesis of nanosized mesoporous Co–Al spinel and its application as solid base catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142 pg. 251–257, 2011.

Xu, Dongdong; Feng, Ji; Che, Shunai. An insight into the role of the surfactant CTAB in the formation of microporous molecular sieves. **Dalton Transactions**, v. 43, p.3612-3617.

WAN, Y. ZHAO, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. **Chemical Review**, v. 107, p. 2821- 2860, 2007.

WEST, R. W.; LIU, Z.Y.; DUMESIC, J.A. Liquid Alkanes with Targeted Molecular Weights from Biomass-Derived Carbohydrates. **Chem Sus Chem,** v. 1, p. 417-424, 2008.

WEST, R. M.; LIU, Z. Y.; PETER, M.; GARTNER, C. A.; DUMESIC, J. A. Carbon–carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 296, p. 18–27, 2008.

WIN, D.T. Furfural—Gold from Garbage. AU **Journal of Technology**, v.8, p. 185-190, 2005.

WU, L.; MOTEKI, T.; GOKHALE, A. A.; GOKHALE, A. A.; FLAHERTY, D. W.; TOSTE, F. D. Production of Fuels and Chemicals from Biomass: Condensation Reactions and Beyond. **Chem.** v. 1, p. 32-58, 2016.

ZEITSCH, K.J. The Chemistry and Technology of furfural and its many by-products. Elsevier, 2000.

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 American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036,1998.

ZHAO, X.G. ; SHI, J.L.; HU, B.; ZHANG, L.X.; HUA, Z.L. In situ formation of silver nanoparticles inside pore channels of ordered mesoporous silica. **Material Letters,** v. 58, p. 2152–2156, 2004.

ZHANG, L.; XI, G.; CHEN, Z.; JIANG, D. Highly selective conversion of glucose into furfural over modified zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v.307, p. 868-876, 2017.

APÊNDICE A

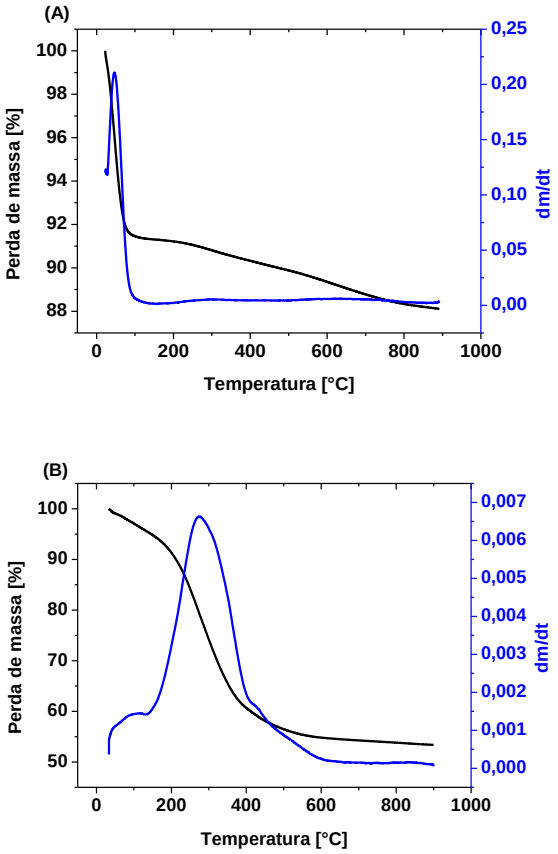
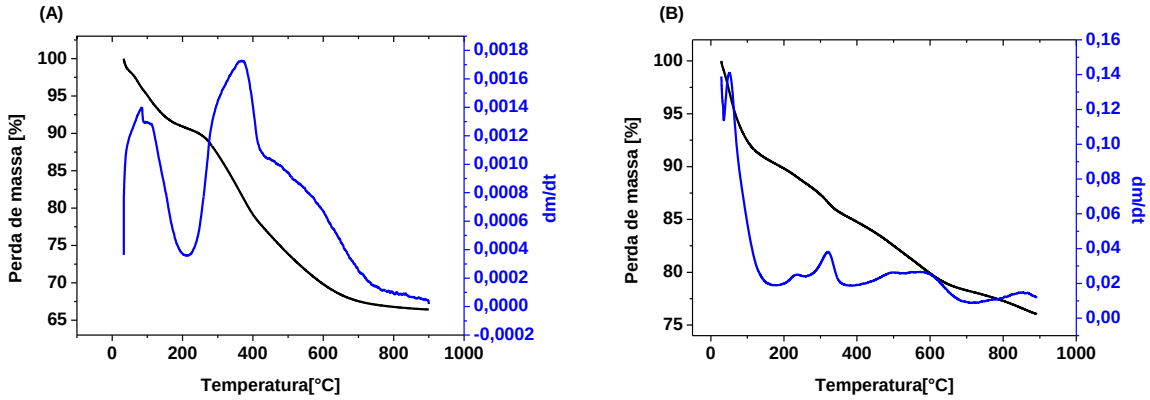


Figura 1A: Curva Termogravimétrica de sílica mesoporosa funcionalizada (A)MCM-41 e (B)MCM-41-S



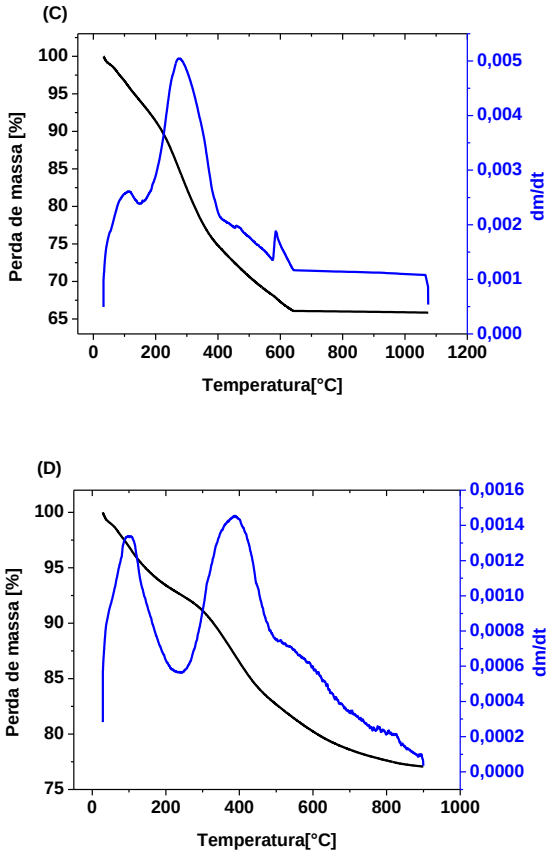


Figura 2A: Curva Termogravimétrica de sílica mesoporosa funcionalizada (A)MCM-41-APTES(1), (B)MCM-41-APTES(2), (C)MCM-41-APTES(3) e (D)MCM-41-APTES(4).

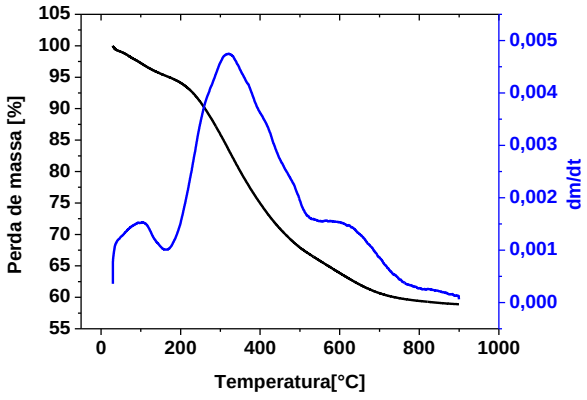


Figura 3A: Curva Termogravimétrica de MCM-41-PIP.

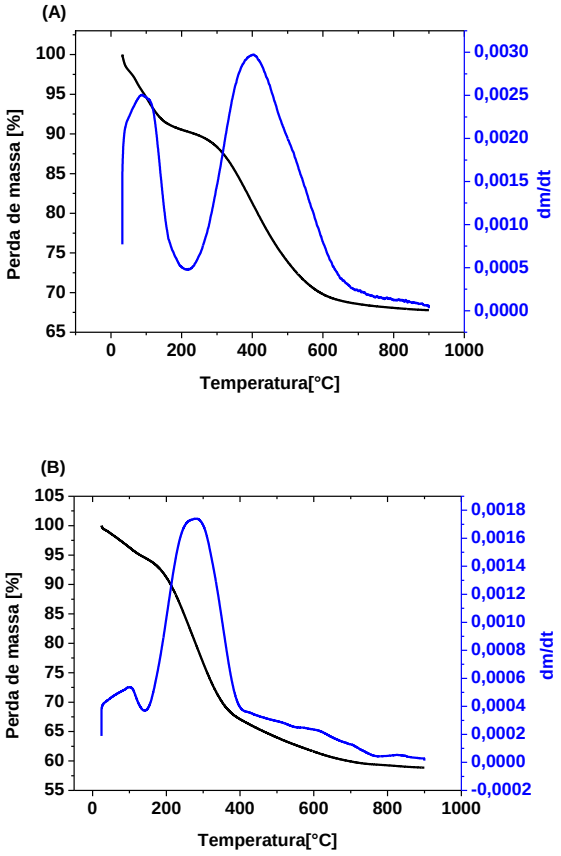
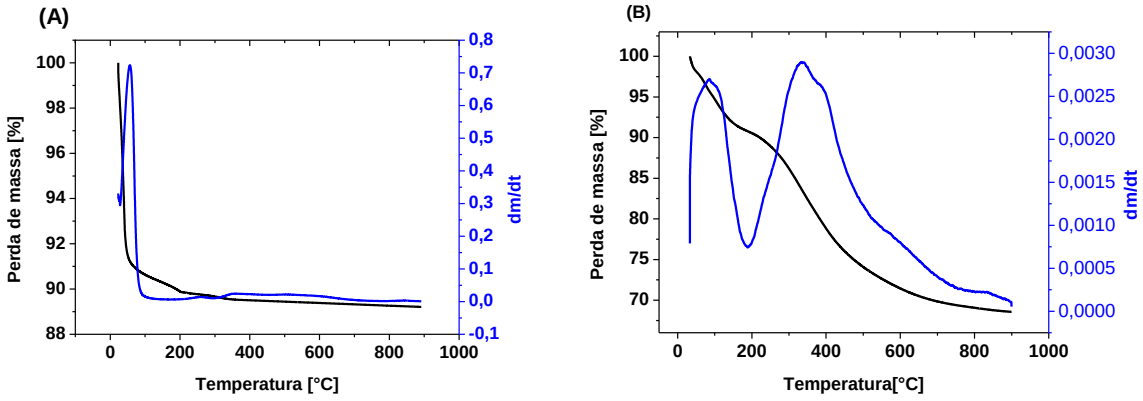


Figura 4A: Curva Termogravimétrica de sílica mesoporosa funcionalizada (A)MCM-41-TBD e (B)MCM-41-TBD(PS).



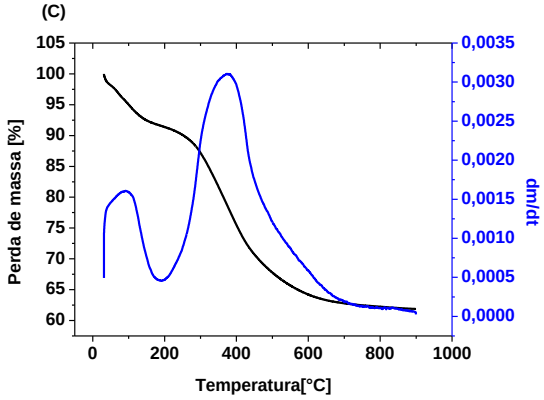


Figura 5A: Curva Termogravimétrica de sílica (A)SBA-15, (B)SBA-15-APTES e (C)SBA-15-PIP.

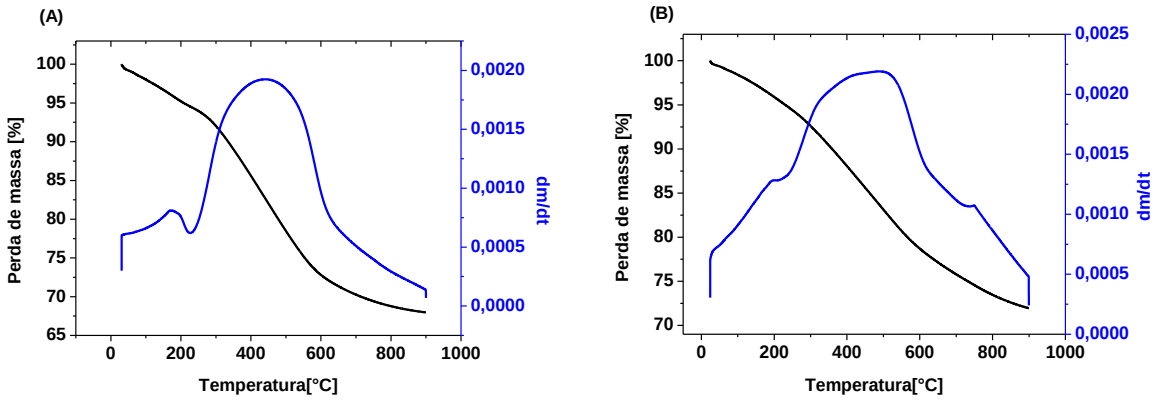


Figura 6A: Curva Termogravimétrica de sílica mesoporosa funcionalizada (A)SBA-15-TBD e (B)SBA-15-TBD(PS).

APÊNDICE B

A Figura 1B apresenta um cromatograma típico com tempos de retenção de acetona, acetato de etila, furfural, F-Ac e F-OH.

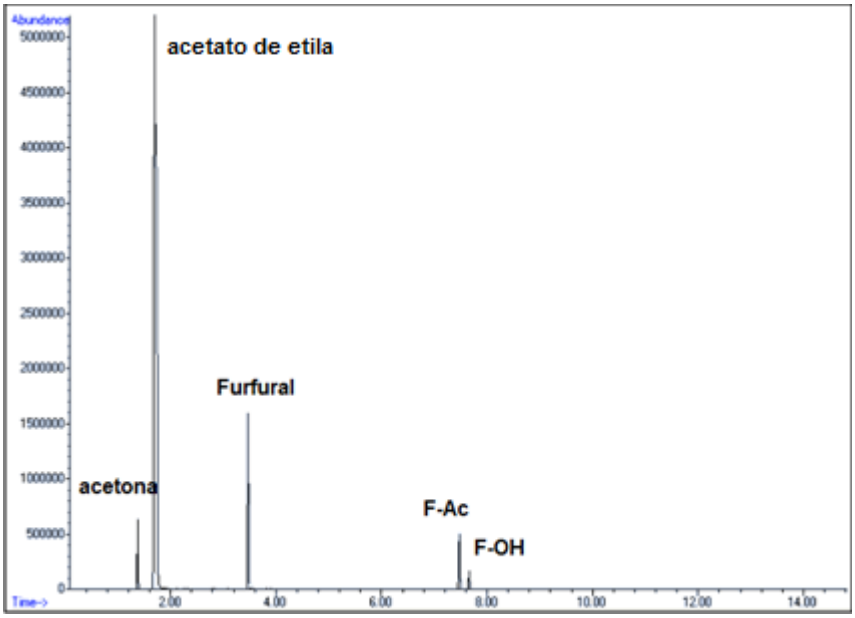


Figura 1B: Cromatograma de reação de condensação aldólica entre furfural e acetona

A Figura 2B e Figura 3B são curvas de calibração analítica do reagente furfural e do produto 4-(2-Furil)-3-buten-2-ona.

Linear Regression for Data1_B:
Y = A + B * X

Parameter	Value	Error
A	0,02511	0,07477
B	6,62244E-7	7,32281E-9

R	SD	N	P
0,99982	0,13476	5	<0.0001

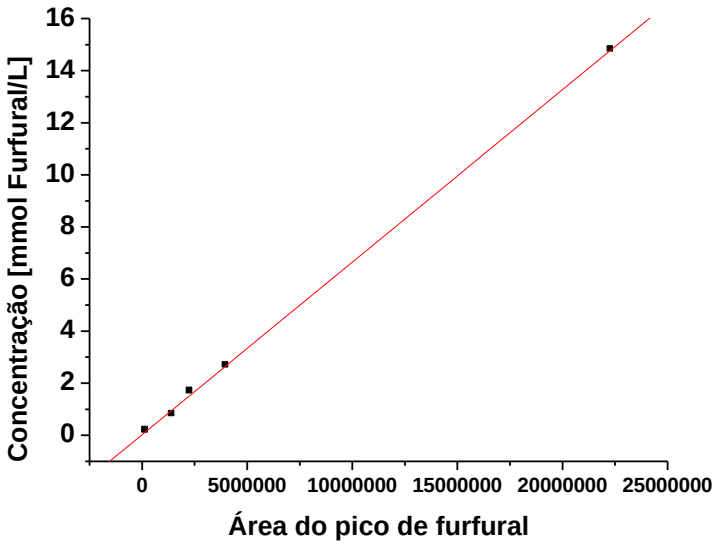


Figura 2B: Curva de calibração de Furfural.

Linear Regression for Data3_B:
Y = A + B * X

Parameter	Value	Error
A	0,04141	0,03504
B	5,57908E-7	2,4961E-8

R	SD	N	P
0,99602	0,05824	6	<0.0001

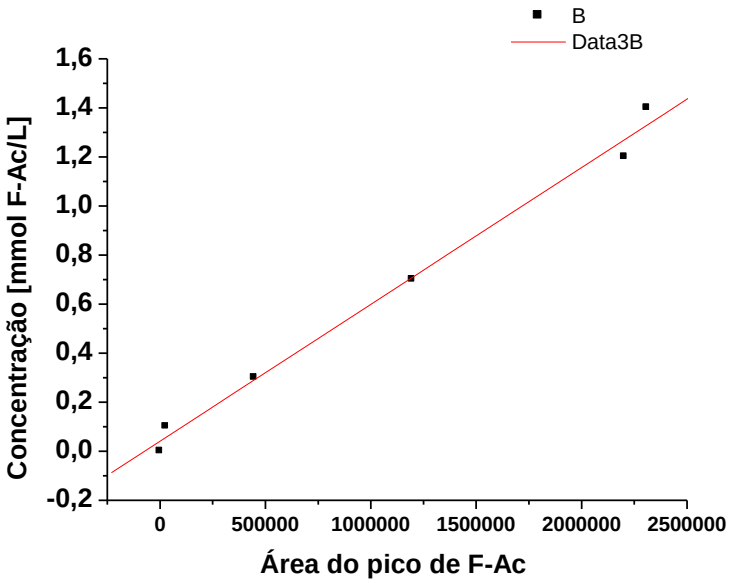


Figura 3B: Curva de calibração de 4-(2-Furil)-3-buten-2-ona.