

Síntese de catalisadores híbridos básicos ordenados

Elise M. Albuquerque^{1,2} (PG), Luiz E. P. Borges² (PQ), Marco A. Fraga^{1,2*} (PQ)

¹Instituto Nacional de Tecnologia/MCTI, Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, 82 – sala 518, Saúde, CEP. 20081-312, Rio de Janeiro/RJ - *marco.fraga@int.gov.br

²Instituto Militar de Engenharia, Praça Gen. Tibúrcio, 80, Urca, CEP. 22290-270, Rio de Janeiro/RJ

Palavras Chave: híbrido orgânico-inorgânico, catalisador mesoporoso, SBA-15, organofuncionalização

Introdução

A conversão de compostos derivados de biomassa utilizando catalisadores heterogêneos é uma alternativa verde para obter produtos químicos de maior valor agregado. Nesse cenário, a alcalinidade possui um papel importante para diversas reações, como, por exemplo, a oxidação seletiva. É um desafio, entretanto, a substituição de sistemas homogêneos por heterogêneos. A seletividade e estabilidade dos catalisadores em meio aquoso é fundamental para esses processos. Nesse contexto, os materiais mesoporos da família da SBA-15 são uma alternativa atraente, pois apresentam alta área específica, poros largos e uniformes e alta estabilidade hidrotérmica. Além disso, vários grupos orgânicos funcionais podem ser ligados à superfície desse material, permitindo moldar suas características. Este trabalho foca a síntese de sistemas híbridos orgânico-inorgânicos do tipo SBA-15 organofuncionalizada com grupos básicos de potencial aplicação na conversão de compostos derivados de biomassa em fase aquosa.

Resultados e Discussão

Os materiais mesoporos do tipo SBA-15 foram sintetizados seguindo uma metodologia clássica descrita na literatura.¹ Amostras funcionalizadas com grupamentos amino foram preparadas de duas formas diferentes, por co-condensação (NH₂-SBA-15-C) e por ancoragem (NH₂-SBA-15-G).

Análises de DRX em baixo ângulo dos materiais apresentaram uma raia bem intensa em 0,9° referente ao plano (100) e duas raias bem definidas em 1,46° e 1,7° associadas aos planos (110) e (200). Essas três raias são referentes às reflexões da simetria hexagonal *p6mm* característica de materiais mesoporosos. Nos espectros de FTIR (Figura 1a) observam-se bandas típicas das vibrações de Si-O-Si em 1219, 1070, 806 e 465 cm⁻¹, além da banda em 964 cm⁻¹ relacionada à presença de grupos silanóis (Si-OH). A diminuição ou o total desaparecimento dessa banda nas amostras híbridas evidenciam a ancoragem dos grupos orgânicos na superfície, tendo os grupos silanóis como centros de funcionalização. Resultados obtidos por TG-MS indicaram sinais de formação de NH₃ e CO₂, revelando a decomposição do grupo amino em temperaturas superiores a 200 °C.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

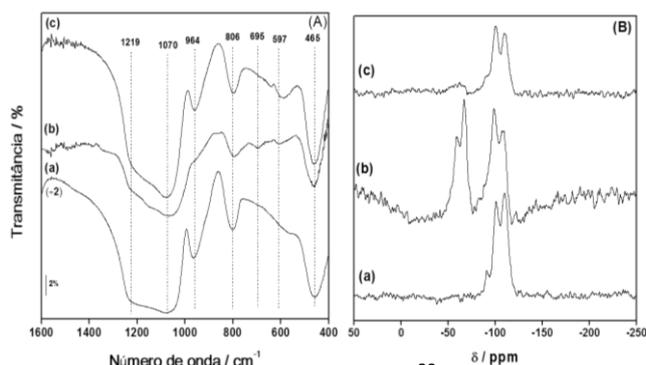


Figura 1. FTIR (A) e MAS-RMN ²⁹Si (B) de SBA-15 (a), NH₂-SBA-15-G (b) e NH₂-SBA-15-C (c).

Os espectros MAS-RMN ²⁹Si das amostras apresentaram típicos sinais em -90, -100 e -108 ppm característicos dos sítios Q², Q³ e Q⁴. Nos espectros das amostras funcionalizadas, porém, observa-se o quase desaparecimento do sinal Q² e uma diminuição na intensidade da ressonância dos sítios Q³ e Q⁴. Nota-se ainda o surgimento de dois novos sinais em -58 ppm (T²) e -66 ppm (T³) decorrentes do surgimento da ligação Si-C, confirmando a ancoragem do grupo orgânico nas paredes do material mesoporoso. A análise quantitativa desses sinais mostraram que a relação das espécies T³ e T² é muito maior na amostra NH₂-SBA-15-G (6 vezes maior) e sugerem que os grupos aminopropil estão ligados covalentemente a três siloxano (Si-O-Si). Essa organização pode levar à uma maior estabilidade do catalisador híbrido sintetizado por ancoragem em meio aquoso.² Além disso, pôde-se verificar que o método de ancoragem gera uma maior basicidade ao catalisador, tendo, portanto, maior potencial para processos de transformação de derivados de biomassa em meio aquoso.

Conclusões

A caracterização espectroscópica dos catalisadores sintetizados por diferentes métodos indicou que sistemas híbridos mais estáveis e de maior caráter básico são obtidos pela organofuncionalização pós-síntese do material ordenado.

¹Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, H.; Chmelka, F.; Stucky, D. *Science* **1998**, 279.

²Nieto, A.; Balas, F.; Colilla, M.; Manzano, M.; Vallet-Regí, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 116, 4.