



# MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO KIT-6 E SBA-15: APLICAÇÃO EM CATÁLISE HETEROGENEIZADA

Adriano Martinez Basso



**MATERIAIS MESOPOROSOS  
DO TIPO KIT-6 E SBA-15:  
APLICAÇÃO EM CATÁLISE HETEROGENEIZADA**

Presidente da República

**Luis Inácio Lula da Silva**

Ministro da Educação

**Camilo Santana**

Secretário de Educação Profissional e Tecnológica

**Getúlio Marques Ferreira**



**INSTITUTO FEDERAL**  
Rio Grande do Norte

Reitor

**José Arnóbio de Araújo Filho**

Pró-Reitor de Pesquisa e Inovação

**Avelino Aldo de Lima Neto**

Coordenador da Editora IFRN

**Rodrigo Luiz Silva Pessoa**

---

#### Conselho Editorial

Adriano Martinez Basso

Alana Drizie Gonzatti dos Santos

Alba Valéria Saboia Teixeira Lopes

Alexandre da Costa Pereira

Amilde Martins da Fonseca

Ana Judite de Oliveira Medeiros

Ana Judite de Oliveira Medeiros

Ana Lúcia Sarmento Henrique

Anna Cecília Chaves Gomes

Avelino Aldo de Lima Neto

Cíntia Beatrice da Silva Telles

Cláudia Battestin

Diogo Pereira Bezerra

Emanuel Neto Alves de Oliveira

Francinaide de Lima Silva Nascimento

Genildo Fonseca Pereira

Gracielle Cristine Farias Moura

José Everaldo Pereira

Julie Thomas

Leonardo Alcântara Alves

Luciana Maria Araújo Rabelo

Marcus Vinícius de Faria Oliveira

Marcus Vinícius Duarte Sampaio

Maria Elizabete Sobral Paiva de Aquino

Maria Kassimati Milanez

Maurício Sandro de Lima Mota

Miler Franco D Anjour

Paulo Augusto de Lima Filho

Raúl Humberto Velis Chávez

Renato Samuel Barbosa de Araújo

Rodrigo Luiz Silva Pessoa

Samuel de Carvalho Lima

Sílvia Regina Pereira de Mendonça

---

#### Projeto Gráfico, Diagramação e Capa

Caule de Papiro

**Design de Capa:**

José Marinho

**Revisão Linguística**

Alba Valeria Saboia Teixeira Lopes

Prefixo editorial: Editora IFRN

Linha Editorial: técnico-científica

Disponível para *download* em:

<http://memoria.ifrn.edu.br>



**Contato**

Endereço: Rua Dr. Nilo Bezerra Ramalho, 1692, Tirol. Natal-RN.

CEP: 59015-300. Telefone: (84) 4005-0763 | E-mail: [editora@ifrn.edu.br](mailto:editora@ifrn.edu.br)

**Adriano Martinez Basso**

**MATERIAIS MESOPOROSOS  
DO TIPO KIT-6 E SBA-15:  
APLICAÇÃO EM CATÁLISE HETEROGENEIZADA**



**editoraifrn**

Natal, 2023



Os textos assinados, no que diz respeito tanto à linguagem quanto ao conteúdo, não refletem necessariamente a opinião do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. As opiniões são de responsabilidade exclusiva dos respectivos autores. É permitida a reprodução total ou parcial desde que citada a fonte.

---

B322m      Basso, Adriano Martinez.

    Materiais mesoporosos do tipo KIT-6 e SBA-15 : aplicação em catálise heterogeneizada [livro eletrônico] / Adriano Martinez Basso – Natal : IFRN, 2023.

177 p. : il ; PDF

ISBN: 978-85-8333-313-5

    Inclui Referências

1. Catálise química. 2. Ciências dos materiais. 3. Química verde. 4. Química I. Título.

IFRN/SIBi

CDU 54-44

---

    Divisão de Serviços Técnicos  
    Catalogação da publicação na fonte elaborada pela Bibliotecária  
    Marise Lemos Ribeiro – CRB-15/418

*Este estudo é dedicado ao M.G., à  
minha esposa Thaís, à minha mãe  
Carmen Lúcia e a meu pai Nicodemo  
Caetano (in memória).*

## **AGRADECIMENTOS**

*Em primeiro lugar eu agradeço a Deus.*

*Em um segundo momento, agradeço à  
minha querida e bela esposa Thaís, que  
sempre está ao meu lado.*

*Quero estender meus agradecimentos:*

*À minha orientadora Prof. Dra. Sibebe B.  
C. Pergher e à minha co-orientadora  
Prof. Dra. Katia Bernardo Gusmão.*

*À minha querida amiga **Bruna Pes  
Nicola**, que me ensinou a trabalhar  
com catálise. Sem ela este trabalho não  
teria sido feito.*

*Ao grupo do LRC da UFRGS, espe-  
cialmente Aline, Anderson, Cristiano  
(Casca), Christian, Fran, Yuri e Wesley.*

*Ao grupo do LABPEMOL DA UFRN, espe-  
cialmente Anderson Paródia, Damiana,  
Dudu, Emanuel, Janáina, Lamara,  
Lindiane, Mariele e Monikarla.*

*A todos os técnicos da UFRN e da UFRGS  
que operaram tantos equipamentos  
para caracterizar estes resultados.*

*Aos irmãos da UDV dos Núcleos  
Natal-RN, Jardim das Flores-RS e Porto  
Alegre-RS.*

# Sumário

## **APRESENTAÇÃO ..... 10**

## **CAPÍTULO 1 – OS MATERIAIS..... 15**

Materiais Mesoporosos

*Os materiais mesoporosos do tipo KIT-6*

*Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15*

Complexos Metálicos Heterogeneizados em SBA-15 e em KIT-6

*Reações de oligomerização de etileno em sistemas heterogêneos*

## **CAPÍTULO 2 – O DESENVOLVIMENTO DOS MATERIAIS.....97**

Síntese dos Materiais mesoporosos e dos compostos orgânicos

*Síntese da SBA-15 fibra*

*Síntese da Kit-6*

*Síntese do ligante orgânico 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno (L1)*

*Síntese do ligante orgânico 2-fenilamino-4-fenilimino-2-penteno (L2)*

Síntese do Complexo Heterogeneizado de Níquel (Precursor catalítico)

*Funcionalização do ligante com CPTMS*

*Ancoramento do ligante funcionalizado ao suporte mesoporoso*

*Síntese do precursor catalítico de Níquel*

## **CAPÍTULO 3 – OS RESULTADOS ANALÍTICOS ..... 109**

Caracterização dos compostos mesoporosos

Caracterização dos ligantes L1 e L2

Caracterização dos complexos heterogeneizados

Ensaio Catalítico



*Testes catalíticos de oligomerização de etileno*  
*Os testes catalíticos de reciclo*

**CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 98**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 100**

# Apresentação

A sustentabilidade e o cuidado com o meio ambiente são necessidades que estão direcionando o desenvolvimento da química a abandonar metodologias tradicionais e buscar alternativas que integrem os quesitos da Química Verde (POLIAKOFF *et al.*, 2002).

A catálise é o 9º pilar, dos doze que fazem parte da Química Verde, uma vez que ela reduz as necessidades energéticas aumentando a seletividade, minimizando as quantidades de reagentes e de subprodutos e maximizando as quantidades de produto, enquadrando a catálise indiretamente no 1º pilar da Química Verde, que é minimizar o desperdício (ANASTAS; KIRCHHOFF, 2002).

A catálise homogênea, por sua natureza de sítio único, tem reações com valores superiores para a atividade catalítica, comparado com a catálise heterogênea. No entanto, em meio homogênea há uma evidente dificuldade de separação dos produtos do meio reacional, além de consumir um maior volume de solvente. Além disso, na catálise homogênea o catalisador é difícil de ser reaproveitado.

Considerando a crescente demanda pelo maior enquadramento na Química Verde, existe uma tendência em transformar um bom catalisador homogêneo em um sistema catalítico heterogêneo. O uso de um catalisador sólido, em uma fase diferente dos reagentes e produtos, traz uma evidente vantagem quanto à separação do catalisador, permitindo sua reutilização, podendo gerar um processo de fluxo contínuo, bem atrativo para a indústria (CORMA; GARCIA, 2006). Além disso, um sistema ancorado covalentemente tem a grande vantagem de evitar a lixiviação.

Dentro desta perspectiva da catálise heterogênea, estão os catalisadores heterogeneizados, que consiste em transformar um precursor catalítico homogêneo em um precursor catalítico heterogêneo, com desempenho satisfatório. Isto pode ser feito de muitas maneiras, desde a simples adsorção por forças físicas (fisissorção) até a mais sofisticada, o ancoramento covalente na superfície de um sólido. Dentre as desvantagens do ancoramento covalente, a principal delas é a complexidade associada à preparação do catalisador. O suporte sólido, geralmente, tem que ter sua superfície modificada por funcionalização para poder receber o metal complexado. Isso requer uma grande dedicação à síntese orgânica. Por este motivo, a única maneira de compensar esse esforço de síntese é produzir um catalisador robusto, durável e reutilizável para muitos testes catalíticos (CORMA; GARCIA, 2006).

Por outro lado, os nanocompósitos **híbridos tiveram um desenvolvimento explosivo desde os anos 80, com a expansão de processos mais brandos de química inorgânica.**

**Essas condições mais suaves determinadas pelos processos sol-gel como os precursores organometálicos, menor temperatura de processamento e a versatilidade do estado coloidal permitiram a mistura de componentes orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica em qualquer razão (SANCHEZ *et al.*, 2010).**

Aquilo que destaca um composto híbrido é a sua peculiar sinergia com as propriedades inorgânicas e orgânicas. Existem duas classes de compostos híbridos: aqueles que não possuem ligações covalentes ou iono-covalentes entre os componentes orgânico e inorgânico (Classe I) e aqueles que possuem estas fortes ligações covalentes (Classe II) (SANCHEZ *et al.*, 2010).

Do ponto de vista industrial, um dos processos mais importantes de produção de  $\alpha$ -olefinas é a oligomerização do etileno (CHEN *et al.*, 2019). As  $\alpha$ -olefinas, tanto de cadeia carbônica curta como longa, são materiais de extrema importância por servirem de matéria-prima para a fabricação de uma ampla variedade de produtos. As  $\alpha$ -olefinas entre  $C_8$ - $C_{12}$  **são utilizadas para a fabricação de plastificantes, já as  $\alpha$ -olefinas na faixa de  $C_{10}$ - $C_{14}$  são empregadas para a produção de detergentes e as maiores, entre  $C_{30}$ - $C_{40}$ , são aplicadas na produção de lubrificantes.** No caso específico deste trabalho, as  $\alpha$ -olefinas na faixa de  $C_4$ - $C_{10}$  **são muito utilizadas como** co-monômeros na produção de polietileno de alta e baixa densidades, sendo por este motivo frações de alto valor agregado (WANG *et al.*, 2019).

Para que um material mesoporoso seja um bom suporte para reações catalíticas em meio heterogeneizado, ele deve

ter algumas características como elevada área específica, acessibilidade, estabilidade térmica, acidez e grupos funcionais que possibilitem modificações químicas (ROSSETTO *et al.*, 2018). Além disso, no caso da SBA-15, existe uma grande variedade de morfologias que levará à formação de materiais com diferentes comprimentos de canais mesoporosos, diâmetros de poros, espessura de paredes, teores de microporos e áreas específicas. Estas variações devem influenciar na performance catalítica, uma vez que poros mais curtos e com diâmetro de poro maior facilitam os acessos do ligante, do metal e dos reagentes (FINIELS; FAJULA; HULEA, 2014). A maior microporosidade também facilita o escoamento dos produtos e subprodutos, melhorando a performance catalítica (CORMA; MARTÍNEZ; DOSKOCIL, 2013).

O trabalho de produção deste livro é uma parte da tese de doutorado do autor deste texto. O ineditismo da referida tese se destaca pela produção de complexos níquel- $\beta$ -diimina heterogeneizados em KIT-6 e pelo estudo da influência da morfologia do suporte para diferentes complexos níquel- $\beta$ -diiminas heterogeneizados em SBA-15 de morfologia fibra, plaqueta e bastão, testados para a oligomerização de etileno.

O autor espera que este livro possa contribuir para o aumento e para a divulgação do conhecimento na área de catálise inorgânica, proporcionando o desenvolvimento da química híbrida integrada com a Química Verde, abrindo caminhos para uma dimensão ainda desconhecida, por onde deverão nascer numerosos materiais funcionais orgânico/inorgânico, com aplicações ainda inimagináveis. Restando

a nós, acreditar que este aumento do conhecimento virá acompanhado da necessária sabedoria.

# 1

## Os materiais

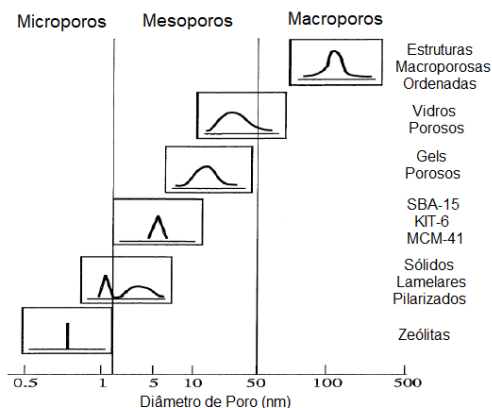
**N**esta seção serão abordados os materiais mesoporosos, inicialmente com uma abordagem mais generalista, enfatizando o desenvolvimento da compreensão do seu mecanismo de síntese e as principais técnicas de caracterização destes materiais. Em um segundo momento, será dada ênfase aos compostos do tipo KIT-6 e SBA-15, descrevendo aquilo que a literatura apresenta sobre suas características, mecanismos de síntese e aplicações com ênfase em catálise.

### Materiais Mesoporosos

Segundo a definição da IUPAC, os materiais porosos são divididos em três classes distintas de acordo com o tamanho do poro (THOMMES *et al.*, 2015). Os materiais mesoporosos são aqueles cujos diâmetros dos poros situam-se entre 2 e 50 nm. Materiais com poros menores que 2 nm e maiores que 50 nm são classificados como microporosos e

macroporosos, respectivamente (HOFFMANN *et al.*, 2006). Uma visão mais detalhada foi descrita no *review* de Alothman, (2012) cuja Figura 1 apresenta exemplos para esta classificação por distribuição de tamanho de poros.

**Figura 1: Distribuição de tamanho de poros para alguns materiais porosos**



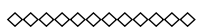
Adaptado da literatura (ALOTHMAN, 2012).

Além destes, é importante distinguir entre os microporos largos (supermicroporos) com diâmetros de poro maiores que 0,7 nm e menores que 2 nm e os microporos estreitos (ultramicroporos) cujo diâmetro de poros é inferior a 0,7 nm (THOMMES *et al.*, 2015).

De acordo com Yang, Lu e Yang (2009), a obtenção do primeiro material mesoporoso foi feita por Yanagisawa *et al.* (1990). Eles reportaram a obtenção de um silicato com diâmetro de poros entre 2 e 4 nm e 900 m<sup>2</sup>/g de área específica, produzido pela reação de kanemita (NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H<sub>2</sub>O)

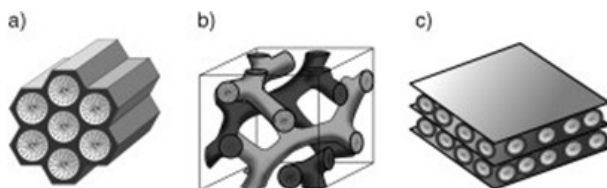


com cloreto de alquiltrimetilamônio como o *template*<sup>1</sup>. No entanto, o material ordenado mesoestruturalmente que é considerado como o marco inicial foi produzido em 1992 pelos pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* (KRESGE *et al.*, 1992). Tratou-se de uma classe periódica de materiais mesoporosos de silício com distribuição de poros na faixa de 1,5 a 12 nm e áreas específicas de até 1400 m<sup>2</sup>/g, chamada de M41S (*Mobil 41: Synthesis*), composta por três membros e sintetizada com um haleto de alquiltrimetilamônio como surfactante. O primeiro membro dessa família é o mais conhecido e estudado. Ele é chamado de MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) e consiste em um arranjo hexagonal de tubos paralelos com simetria espacial *P6mm*. O segundo membro é conhecido como MCM-48, formado por um arranjo de tubos cúbicos interconectados em um sistema tridimensional de simetria espacial *Ia3d*. O terceiro material dessa família é um sólido lamelar chamado de MCM-50 sem simetria espacial, conforme mostrado na Figura 2 (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001; HOFFMANN *et al.*, 2006; SCHWANKE *et al.*, 2016).



1 O termo *template* é usado na síntese de zeólitas para identificar aquelas moléculas que têm uma função de direcionamento de estrutura definida na construção de materiais compósitos. Entretanto, o significado deste termo mudou de tal forma que é frequentemente usado no sentido geral de um agente determinador de estrutura (HOFFMANN *et al.*, 2006).

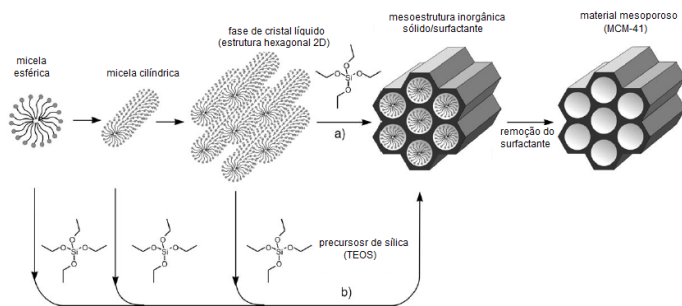
Figura 2: Materiais Mesoporosos M41S (a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-51



Adaptado da literatura (HOFFMANN *et al.*, 2006).

Quando os materiais da família M41S foram sintetizados pela primeira vez por Kresge *et al* (1992), os próprios autores propuseram dois mecanismos para explicar a formação destes materiais que se baseavam na concentração do surfactante. No primeiro deles, devido à alta concentração do surfactante, seria formado um *template* de cristal líquido TLCT (do inglês, *True Liquid-Crystal Templating*) sobre o qual as espécies inorgânicas penetrariam balanceando as superfícies hidrofílicas da micela. A partir da formação da primeira estrutura cilíndrica base, haveria a formação do material como um todo. No segundo, devido à baixa concentração do surfactante, não haveria a formação inicial de um cristal líquido, mas sim uma automontagem cooperativa entre o surfactante e a fonte de silício já adicionada ao meio, que resultaria na formação do cristal líquido com os possíveis arranjos hexagonal, cúbico ou laminar. Essa segunda proposta foi chamada de *silicated anion initiated* (HOFFMANN *et al.*, 2006; SCHWANKE *et al.*, 2016), conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3: Formação de materiais mesoporosos por direcionadores de estrutura pelo mecanismo: a) TLCT, b) *silicated anion initiated*



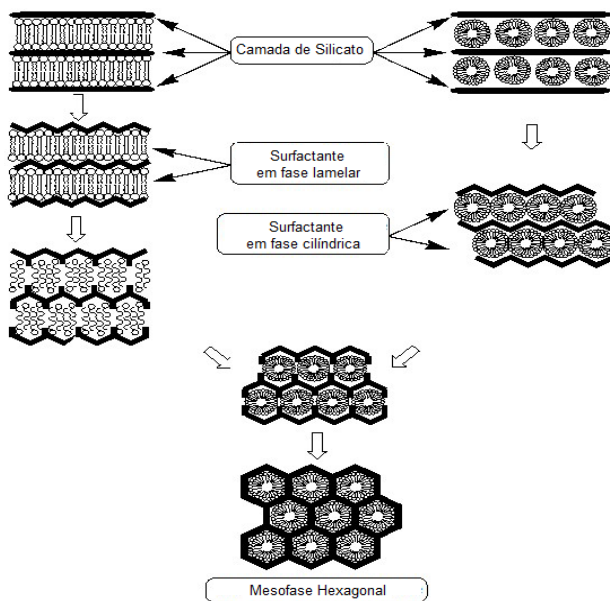
Adaptado da literatura (HOFFMANN *et al.*, 2006).

O mecanismo de TLCT não foi considerado o mais provável devido ao trabalho publicado por Chen e colaboradores (CHEN *et al.*, 1993). Eles demonstraram por difração de raios-X, análise termogravimétrica e espectroscopia RMN-<sup>29</sup>Si e RMN-<sup>14</sup>N que a fase de cristal líquido não se forma (mostrada na Figura 3 com o nome de estrutura hexagonal 2D).

Nos anos de 1993 e 1994, foram publicados dois estudos apresentando dois modelos para explicar a morfologia e a formação de mesoestruturas de surfactante-silicatos. O primeiro foi proposto por Monnier *et al.* (1993) considerando que o surfactante estivesse inicialmente presente na fase lamelar independentemente do produto. A fase lamelar se transformava em fase hexagonal à medida que a rede de silicato se condensava e crescia, conforme mostrado na Figura 4(a). O segundo foi proposto por Steel *et al.* (1994), sugerindo que, como a fonte de silicato é introduzida no gel de reação, as regiões aquosas se dissolvem em torno das moléculas

de surfactante e, em seguida, promovem a organização da mesofase hexagonal. Primeiramente, o silicato é organizado em camadas, entre as quais as mesofases hexagonais de micelas são prensadas. Uma organização adicional dos silicatos resultaria no seu enrugamento e crescimento em canais hexagonais, conforme apresentado na Figura 4(b). (ALOTHMAN, 2012)

Figura 4: Propostas esquemáticas de formação de material mesoporoso hexagonal. À esquerda caminho (a) e à direita caminho (b)

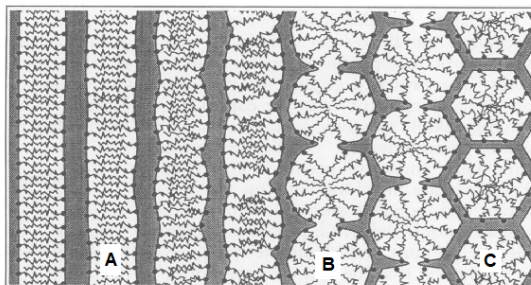


Adaptado da literatura (ALOTHMAN, 2012).

Como aspecto comum, ambos sugerem que oligômeros da sílica atuem como ligantes multidentados (região cinza da Figura 5) e, devido à densidade de carga desses oligômeros

ser alta o bastante, permite que o surfactante se configure lamelmente (região A da Figura 5). Como consequência da polimerização da sílica, a densidade de carga dos poliânions diminui, aumenta o tamanho da área da porção hidrofílica do surfactante (região B da Figura 5), levando à formação da mesofase hexagonal (região C da Figura 5) (MONNIER *et al.*, 1993).

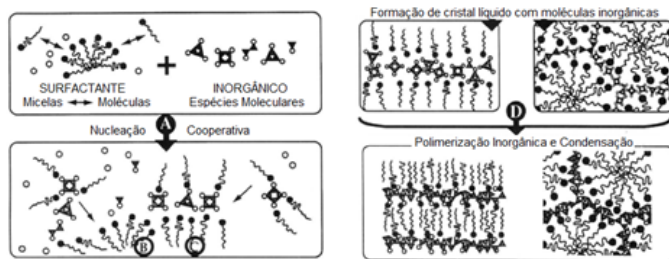
**Figura 5: Diagrama proposto para explicar a transformação do sistema silicato/surfactante lamelar para mesofase hexagonal**



Adaptado da literatura (MONNIER *et al.*, 1993).

Atualmente, o mecanismo mais aceito é aquele publicado no trabalho de Huo *et al.* (1994) para sistemas alcalinos. Eles sugeriram que, quando são adicionadas espécies inorgânicas em agregados orgânicos, ocorre uma reorganização do sistema, dando origem a novas morfologias que dependem das interações eletrostáticas e estéricas. Sendo assim, não há necessidade de formação de cristal líquido ou de micelas cilíndricas, sobre as quais se realizam a nucleação e o crescimento da mesoestrutura inorgânica, conforme está apresentado na Figura 6.

Figura 6: Modelo de síntese de materiais bifásicos. Em (A) as moléculas do surfactante reagem com os silicatos. Em (B) e (C) ocorre nucleação e precipitação das matrizes organizadas. Em (D) ocorre a condensação do silicato



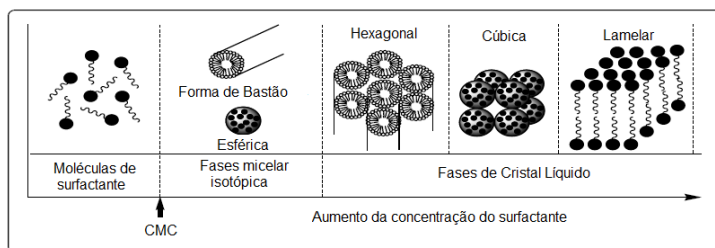
Adaptado da literatura (HUO *et al.*, 1994).

Entretanto, a abordagem original foi alargada pelo uso de muitas variações de estruturas usadas como molde, necessitando de uma adequação à proposta de Huo e colaboradores, por exemplo, pelo uso de tribloco de copolímero como molde sob condições ácidas, usadas na síntese de SBA-15, KIT-6 e outras. Uma condição fundamental para este método é que ocorra uma interação favorável entre o *template* e a sílica precursora, garantindo a inclusão da estrutura diretora sem separação de fases.

A química da solução surfactante/silicato está baseada no fato de que as moléculas do surfactante sofrem muitas alterações estruturais conforme a sua concentração aumenta (BROEKHOFF, 1979). A baixas concentrações os surfactantes existem energeticamente como monomoléculas. À medida que a concentração vai aumentando, as moléculas do surfactante se combinam para formar micelas e diminuir a entropia do sistema (STEEL; CARR; ANDERSON, 1994; ALOTHMAN,

2012). A interface entre o sistema como monomoléculas e o início da formação das micelas é chamado de concentração micelar crítica (cmc). A habilidade do surfactante em reduzir a tensão interfacial está diretamente associada à cmc. À medida que a concentração vai aumentando, o sistema vai se empacotando num conjunto de geometria hexagonal (LAWRENCE, 1994). Deste ponto em diante, o sistema pode seguir por dois caminhos: ele pode se organizar em cilindros paralelos formando uma geometria lamelar ou, em alguns casos, pode se reorganizar em uma fase cúbica antes da lamelar. Segundo Alothman (2012), a fase cúbica consiste em redes complexas e entrelaçadas de agregados em forma de bastão. A sequência descrita acima está representada na Figura 7.

Figura 7: Sequência de fases do sistema binário água/surfactante.



Adaptado da literatura (BROEKHOFF, 1979).

A formação de uma determinada fase da solução aquosa do surfactante também depende da natureza do surfactante, o tamanho de sua cadeia hidrofóbica, sua porção hidrofílica e, em caso de surfactantes iônicos, do contra-íon.

Também são parâmetros reguladores pH, temperatura, força iônica, dentre outros (ALOTHMAN, 2012). Geralmente, a cmc diminui com o aumento do comprimento da cadeia do surfactante. Isso ocorre devido à diminuição da magnitude da energia livre de micelização. Outro aspecto importante é que o aumento da força iônica da solução aumenta a valência do contra-íon que provoca uma redução na cmc. Por outro lado, à medida que aumenta o pH, a temperatura e o raio do íon, a cmc também aumenta. Isso também explica porque os surfactantes não-iônicos geralmente têm cmc's mais baixas do que os surfactantes iônicos (LAWRENCE, 1994). Segundo Alothman (2012), uma alta concentração de surfactante, um alto pH, baixa temperatura e baixo grau de polimerização do silicato sempre favorecem a formação de micelas cilíndricas e mesofases hexagonais.

As estruturações das mesofases são feitas pelas interações das partes orgânicas com as espécies inorgânicas. Assim, ambos os componentes desempenham um papel crucial na formação do produto. São propostas seis rotas distintas para explicar a formação dos diferentes materiais mesoporosos, considerando ( $S^+$ ) surfactante catiônico, ( $S^-$ ) surfactante aniônico, ( $S^0$  ou  $N^0$ ) surfactante não iônico, ( $I^+$ ) espécie inorgânica catiônica, ( $I^-$ ) espécie inorgânica aniônica, ( $M^+$ ) contra íons positivos  $Na^+$  ou  $K^+$  e ( $X^-$ ) contra íons negativos  $Cl^-$  ou  $Br^-$  (HUO *et al.*, 1994; HOFFMANN *et al.*, 2006; ALOTHMAN, 2012).

**Mecanismo 1:** representado por ( $S^+I^-$ ), descreve a síntese da MCM-41 e da MCM-48. Um surfactante catiônico é



utilizado como direcionador de estruturas para espécies ( $I^-$ ), conforme ilustrado na Figura 8a.

**Mecanismo 2:** representado por ( $S^+X^-I^-$ ), descreve sínteses que ocorrem em meios ácidos com ânions halogenados. Um surfactante catiônico ( $S^+$ ) é auxiliado por espécies inorgânicas catiônicas ( $I^-$ ), mediados por um contra íon de cloreto ou brometo, conforme ilustrado na Figura 8b.

**Mecanismo 3:** representado por ( $S^-M^+I^-$ ), são características de sínteses em meios básicos na presença de cátions alcalinos, preferencialmente sódio e potássio. Tanto o surfactante como a espécie inorgânica são aniônicos, conforme ilustrado na Figura 8c.

**Mecanismo 4:** representado por ( $S^-I^-$ ), têm como característica espécies inorgânicas carregadas positivamente ( $I^-$ ) utilizando surfactantes aniônicos ( $S^-$ ) como direcionadores de estrutura, conforme ilustrado na Figura 8d.

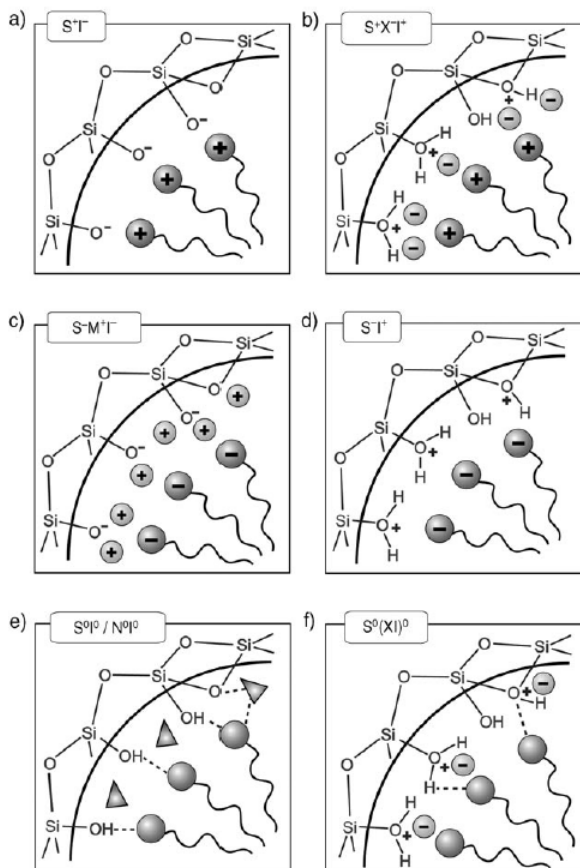
**Mecanismo 5:** representado por ( $S^0I^0$  ou  $N^0I^0$ ), foi proposta para surfactantes de aminas primárias neutras ( $S^0$ ) ou para surfactantes de óxidos de polietileno ( $N^0$ ) e precursores inorgânicos neutros ( $I^0$ ), conforme ilustrado na Figura 8e.

**Mecanismo 6:** representado por  $S^0(XI)^0$ , é a rota característica de materiais do tipo SBA-15 e KIT-6. Um surfactante neutro ( $S^0$ ) em meio de um ácido halogenado com um precursor inorgânico neutro, que protonado pelo ácido, estabiliza-se com seu contra íon, conforme ilustrado na Figura 8f.

Os quatro primeiros mecanismos têm como interações dominantes aquelas de natureza eletrostáticas. O mecanismo 5 é caracterizado pelas interações do tipo ligações

de hidrogênio, enquanto que o mecanismo 6 envolve tanto interações eletrostáticas quanto ligações de hidrogênio. (HOFFMANN *et al.*, 2006).

**Figura 8: Interações entre as espécies inorgânicas e a porção hidrofílica do surfactante considerando os possíveis caminhos sintéticos em meios ácidos, básicos ou neutros**



Adaptado da literatura (HOFFMANN *et al.*, 2006).

As rotas de síntese mostradas acima, usando surfactantes como *templates*, também foram usadas com sucesso na preparação de mesoporosos sem uso de sílica, utilizando óxido de titânio (ANTONELLI; YING, 1995; ANTONELLI, 1999; YANG *et al.*, 1999; FRINDELL *et al.*, 2004), óxido de alumínio, (BAGSHAW; PINNAVAIA, 1996; YANG *et al.*, 1999) óxido de zircônio (YANG *et al.*, 1999), óxido de estanho, (YANG *et al.*, 1999), óxido de manganês (TIAN *et al.*, 1997), óxido de nióbio (ANTONELLI; YING, 1996) e sulfeto de germânio (MACLACHLAN; COOMBS; OZIN, 1999). De acordo com Hoffmann *et al.* (2006), muitos trabalhos do tipo *review* já foram publicados enfocando a síntese e a aplicação de materiais mesoporosos pura sílica ou com outros óxidos metálicos.

A caracterização dos materiais mesoporosos do tipo KIT-6 e SBA-15 pode ser feita por diferentes técnicas que se complementam, conforme a necessidade de informações que o pesquisador necessita. Desta maneira, será apresentada de forma sucinta, as principais técnicas analíticas utilizadas neste trabalho para a obtenção das informações estruturais e organizacionais necessárias sobre os materiais mesoporosos.

### **Difração de Raios-X (DRX)**

Pode ser considerada a técnica mais fundamental para o pesquisador da área de química inorgânica com ênfase em peneiras moleculares. O padrão de difração de um composto é sua impressão digital e pode ser utilizado para identificar os sólidos. Os resultados da Difração de Raios-X fornecem quatro tipos básicos de informação: as distâncias de repetição entre os planos (que permite calcular os parâmetros

de rede), os tamanhos dos domínios cristalinos, a presença de estruturas lamelares e o perfil da densidade eletrônica perpendicularmente aos planos lamelares (CAVALCANTI, 2001).

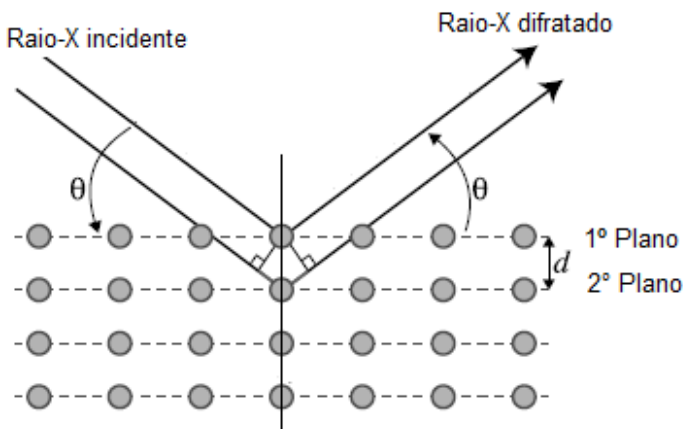
Seu princípio de funcionamento se baseia no padrão de interferência gerado quando um raio X passa por um material cristalino. Os raios-X interagem com a nuvem eletrônica dos átomos do material de análise, gerando um espalhamento. Quando se trata de um material cristalino, os raios-X são desviados em vários ângulos, num processo chamado de difração. Os ângulos nos quais os raios-X são difratados dependem da distância entre planos de átomos ou íons adjacentes. Raios-X que atingem camadas adjacentes podem somar suas intensidades construtivamente.

Os materiais mesoporosos como a KIT-6 e a SBA-15 não apresentam um padrão de difração ordenado. São observadas reflexões em baixo ângulo na faixa de  $2\theta = 0,6$  a  $3,5^\circ$ . (RAMANATHAN *et al*, 2013). Um material como a KIT-6 apresentará reflexões bastante perceptíveis entre  $2\theta = 1,0^\circ$  e  $1,2^\circ$ , com índice de Miller (211) e reflexão menos intensa no índice (220). A SBA-15 apresentará a reflexão mais intensa correspondente ao índice de Miller (100) e outras duas de menor intensidade em (110) e (200) (VISUVAMITHIRAN *et al*, 2013).

Na análise de um difratograma de DRX de uma peneira molecular, a informação que interessa é a distância entre os planos que se repetem, gerando uma interferência construtiva. Esta informação é obtida com o auxílio da Lei de Bragg ( $n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$ ). Quando ocorre uma interferência construtiva,

a diferença de caminho entre os raios refletidos a partir da primeira e segunda camada do plano cristalográfico deve seguir a Lei de Bragg. A Figura 9 mostra uma representação esquemática desta Lei.

Figura 9: Representação esquemática da incidência e difração de raios-X

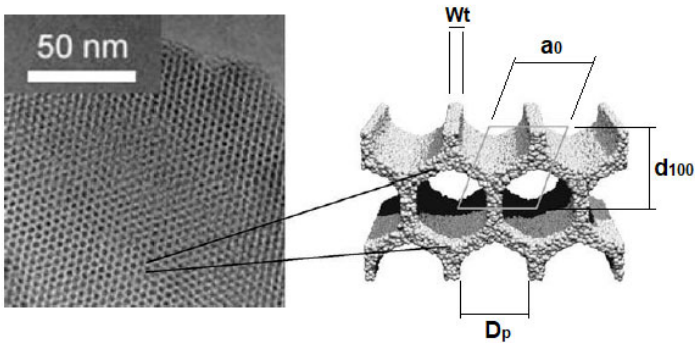


Adaptado da literatura (BERTRAND *et al.*, 2012).

Assim, a difração de raios-X nos informa sobre o grau de organização do material, e utilizando a Lei de Bragg, a distância entre os planos  $d_{hkl}$  correspondentes ao centro de cada poro, como mostrado na Figura 10. No caso de materiais mesoporosos ordenados, por meio da distância  $d_{hkl}$  é calculado o parâmetro de rede  $a_0 = 2 \cdot d_{hkl} / \sqrt{3}$ . A espessura da parede  $W_t$  pode ser calculada subtraindo o diâmetro de poros  $D_p$ , calculado pelo método BJH, que será mencionado posteriormente, pelo parâmetro de rede  $a_0$ . Os índices  $h, k, l$

equivalem, respectivamente, aos eixos  $x,y,z$  do plano cartesiano tridimensional.

Figura 10: MET de um mesoporoso típico, sua ampliação e identificação da distância entre poros  $D_p$ , da distância interplanar  $d_{100}$ , do parâmetro de rede  $a_0$  e da espessura da parede  $W_t$



Adaptado da literatura (SCHWANKE *et al.*, 2016).

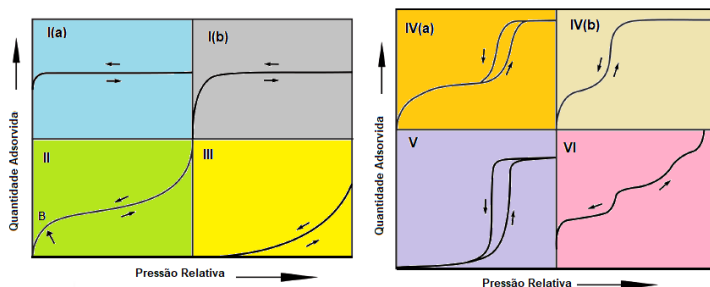
### Análise Textural por Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção é o nome dado a um fenômeno geral que ocorre sempre que um gás adsorbato (o adsorvato) entra em contato com a superfície de um sólido (o adsorvente). Em geral, adsorção é definida com o enriquecimento de moléculas, átomos ou íons nas proximidades de uma interface. Na adsorção física, para sistemas de gás/sólido, a adsorção ocorre nas proximidades da superfície e fora da estrutura sólida. O espaço de adsorção é o espaço ocupado pelo adsorvato (THOMMES *et al.*, 2015).

Segundo a IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015) quando as moléculas do adsorvente penetram na camada superficial e entram na estrutura do sólido, o termo absorção é usado. Porém, na maioria das vezes é difícil, ou mesmo impossível, fazer uma distinção clara e precisa entre adsorção e absorção. Desta forma, é conveniente usar um termo mais amplo, sorção, que abrange ambos os fenômenos e usar os termos derivados sorvente, sorbato e sortivo.

A sorção física de gases é utilizada para fazer a caracterização textural de sólidos porosos (microporosos, mesoporosos e macroporosos) como volume, tamanho e geometria. O método se baseia na sorção de gases  $N_2$ , Ar,  $CO_2$  ou He. Para os materiais mesoporosos, o  $N_2$  a 77K (-196°C) é o mais utilizado. A técnica também revela a medida de área específica. A quantidade de  $N_2$  sorvida é expressa por meio de um gráfico denominado de isotermas de sorção. Pela classificação mais atualizada da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), são definidos 8 tipos diferentes de isotermas, divididas em seis grupos designados de I a VI. Um perfil de cada uma delas é mostrado na Figura 11.

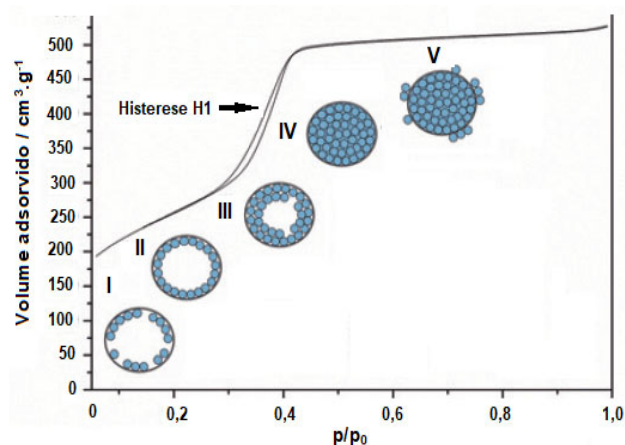
Figura 11: Classificação das isotermas de fissorção



Adaptado da literatura (THOMMES *et al.*, 2015).

A isoterma que caracteriza os materiais KIT-6 e SBA-15 é a do tipo IV(a), mostrada na Figura 12.

Figura 12: Isoterma do tipo IV. Em destaque, modelo representativo da sorção com gás  $N_2$  (esferas azuis)



Adaptado da literatura (SCHWANKE *et al.*, 2016).



As duas primeiras regiões correspondem ao preenchimento da monocamada de nitrogênio, a partir da qual pode ser calculada a área do material pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller), utilizando a equação  $A_{(BET)} = n_m \cdot A \cdot N_A \cdot 10^{-18}$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), sendo  $n_m$  o número de moléculas da monocamada,  $A$  é a área da seção transversal da molécula gasosa de  $\text{N}_2$  (cujo valor é  $0,162 \text{ nm}^2$ ) e  $N_A$  é o número de Avogadro. A terceira região corresponde ao preenchimento das demais camadas. A região quatro é conhecida como zona de condensação capilar, caracterizada pelo completo preenchimento dos poros, indicando o momento da histerese. A quinta região é o momento em que o poro é saturado com o sortivo e pequenas quantidades são sorvidas nas paredes externas. Pelo volume sorvido em pressões relativas  $P/P^0$  entre 0,95 e 0,99 é possível calcular o volume total de poros, de acordo com a equação:  $V_{\text{total}} = 1,54 \times 10^{-3} \cdot V_{\text{ads}}$  (SCHWANKE, *et al.*, 2016).

A região assinalada como histerese (mostrada na Figura 12) é uma característica importante, que fornece informações sobre a estrutura dos poros (geometria do poro). A histerese é um fenômeno resultante da diferença entre os mecanismos de condensação e evaporação. De acordo com a classificação atual da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), existem seis tipos diferentes de histereses que podem ser agrupadas em quatro grupos  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  e  $H_4$ . A histerese característica dos mesoporosos do tipo SBA-15 e KIT-6 é a do tipo  $H_1$ . Segundo Thommes *et al* (2015), ela começa a ocorrer para poros maiores que  $\sim 4 \text{ nm}$ . Acentuadamente vertical à esquerda da curva de adsorção, ela ocorre devido ao material possuir uma estreita

distribuição de tamanho de poros abertos do tipo cilíndricos e com partículas de formato esférico (SCHWANKE, *et al.*, 2016). No entanto, segundo Grosman e Ortega (2010), materiais com interconexão de mesoporos, como os supracitados, também apresentam histerese do tipo  $H_2$ . Com adsorventes com mesoporos de menor largura, são observadas isotermas completamente reversíveis, classificadas como do tipo IVb. Em princípio, as isotermas do tipo IVb também são fornecidas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica (THOMMES *et al.*, 2015).

A distribuição do tamanho de mesoporos (diâmetro de poros) pode ser calculada por meio do método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), que tem como base a equação de Kelvin, predizendo a formação de nitrogênio líquido no estágio de condensação capilar e assumindo geometria cilíndrica (SCHWANKE, *et al.*, 2016). Apesar de ser um método reconhecido e amplamente utilizado, esta metodologia superestima a pressão de condensação/evaporação capilar e, portanto, subestima o tamanho dos poros em até 25% (ROCHA; BARRERA; SAPAG, 2014). Uma correção pode ser feita acrescentando o método VBS (Villarroel-Barrera-Sapag). Trata-se de um método macroscópico aprimorado que modifica a equação de Kelvin usada no método BJH e considera os mecanismos de condensação e evaporação capilar mais aceitos para materiais mesoporosos. Nesse método, um termo de correção ( $f_c$ ) é adicionado à equação original de Kelvin, levando em consideração o volume de microporos, se houver, dos materiais mesoporosos ordenados (ROCHA; BARRERA; SAPAG, 2014).

## Microscopia Eletrônica

As técnicas de microscopia eletrônica utilizadas no estudo de materiais mesoporosos são a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

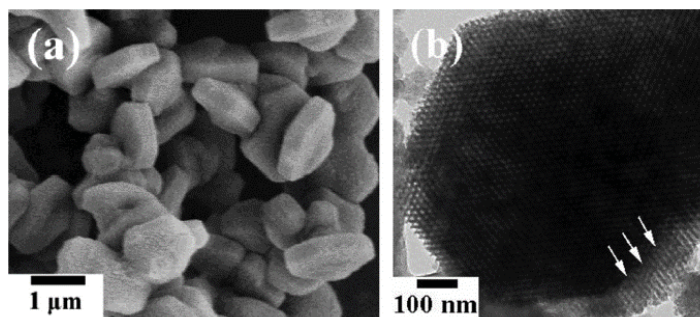
O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico consiste em utilizar um feixe de elétrons de diâmetro muito pequeno e percorrer a superfície da amostra pontualmente. A maioria dos instrumentos utiliza um feixe de tungstênio para gerar os elétrons operando em uma faixa de voltagem de 1 a 50 kV. Este feixe de elétrons interage com a amostra, gerando elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores apropriados e convertidos em sinal (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Os feixes de elétrons incidentes na amostra podem gerar os elétrons secundários, retroespalhados, *Auger*, absorvidos, de catodoluminescência e de raio X característico (DUARTE *et al.*, 2003). Os elétrons retroespalhados são os responsáveis pela formação das imagens de MET. Os elétrons secundários são os responsáveis pela formação das imagens de MEV (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Os elétrons de raios-X característicos dão as informações de MEV, acoplado ao sistema EDS (*Energy Dispersive System*) (DUARTE *et al.*, 2003).

A análise de MEV é feita por elétrons de mais baixa energia, assim penetram menos profundamente na amostra, podendo fornecer informações sobre a morfologia e, quando acoplado ao sistema EDS, informações qualitativas

e semi-quantitativa da amostra, identificando os elementos químicos (DUARTE, *et al.*, 2003; SCHWANKE, *et al.*, 2016). Na análise de MET, o feixe de elétrons atravessa uma amostra ultrafina gerando uma imagem mais ampliada e focada em um dispositivo de imagem, podendo dar informações mais precisas sobre a estrutura formada como o ordenamento do material, a estimativa do tamanho de poros, a espessura das paredes e a distância entre dois centros consecutivos de poros (SCHWANKE, *et al.*, 2016). A Figura 13 apresenta uma imagem de MEV e outra de MET do mesmo material mesoporoso.

Figura 13: Imagem de uma amostra de SBA-15 obtida por MEV (a) e por MET (b)



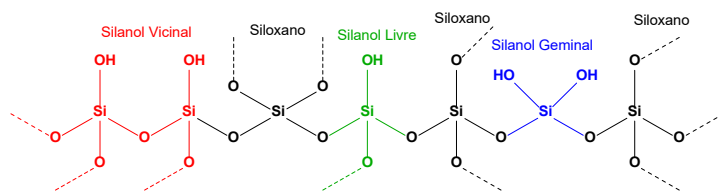
Adaptado da literatura (DING *et al.*, 2014).

## Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para o estudo de sólidos, é possível utilizar a técnica de RMN para analisar os núcleos de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{27}\text{Al}$  e

<sup>31</sup>P. Em química inorgânica com ênfase em peneiras moleculares, sua utilização pode proporcionar informações muito valiosas, analisando, especialmente, os núcleos de silício e alumínio. Abordando especificamente a RMN para o núcleo de silício, é possível obter informações qualitativas a partir da técnica de Polarização Cruzada – Giro do Ângulo Mágico (CP-MAS, do inglês *Cross-Polarization–Magic Angle Spinning*) e informações quantitativas com a técnica de Polarização Direta com Desacoplamento de Alta Potência (HPDEC, do inglês *High Power Decoupling*). Os materiais mesoporosos do tipo KIT-6 e SBA-15, podem apresentar quatro grupos silanóis, que apresentarão três sinais de ressonâncias, observados em -110, -100 e -90 ppm, correspondendo, respectivamente, às espécies Q<sup>4</sup> (Si(OSi)<sub>4</sub> - Siloxano), Q<sup>3</sup> (Si(OSi)<sub>3</sub>(OH) - Silanol vicinal e Silanol livre) e Q<sup>2</sup> (Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> - Silanol Geminal) (BENAMOR *et al.*, 2012). A Figura 14 mostra estas estruturas de acordo com o modelo de ACS 1996.

Figura 14: Tipos de grupo hidroxila na superfície da sílica



Fonte: (BASSO *et al.*, 2020).

Em um material mesoporoso pura sílica, é esperado que o pico referente a Q<sup>4</sup> seja o mais intenso, uma vez que ele se refere à ligação O – Si que é a mais abundante neste tipo de substância. No entanto, muitas vezes é o sinal de Q<sup>3</sup>

o mais intenso. Isso ocorre devido à adsorção de umidade no material até o momento da análise. Essa umidade intensifica o silanol vicinal e também do geminal, mas este último por já ser minoritário, não aumenta tão acentuadamente (MEER *et al.*, 2010).

Quando o composto mesoporoso é funcionalizado com algum composto orgânico, a ligação Si – C é identificada na espectroscopia de RMN-<sup>29</sup>Si pelo aparecimento de dois picos assinalados com T<sup>2</sup> e T<sup>3</sup>. O pico relativo à espécie T<sup>2</sup> surge em torno de - 57 ppm e se refere à ligação do carbono com o silanol geminal, formando a ligação C – Si(OSi)<sub>2</sub>(OH). O pico que se refere à espécie T<sup>3</sup>, aparecerá em aproximadamente - 67 ppm, correspondendo à ligação do carbono com um silício de um silanol vicinal ou livre, formando a ligação C – Si(OSi)<sub>3</sub> (SERRANO; AGUADO; VARGAS, 2008).

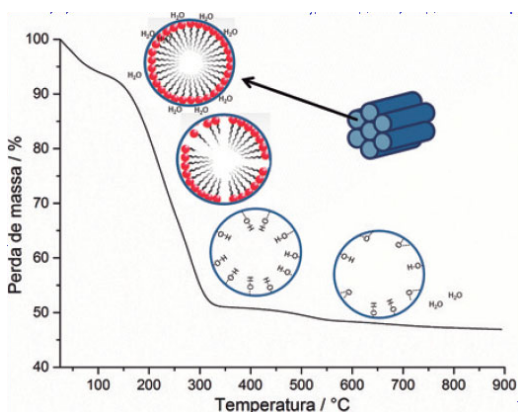
## Análise Térmica

Por definição, análise térmica é a medida de uma propriedade física de uma substância e/ou seu produto de reação, enquanto esta amostra é submetida a uma programação de temperatura (BERNAL *et al.*, 2002). A técnica termo analítica mais utilizada para o estudo dos materiais mesoporosos é a Termogravimetria (TG) e sua diferencial (DTG). Esta técnica consiste em submeter o material a um aquecimento programado e medir a variação de sua massa em função do aumento da temperatura.

A curva termogravimétrica de um material mesoporoso como SBA-15 ou KIT-6 apresenta três instantes de variações

significativas de massa. O primeiro acontece próximo de 200°C e corresponde à dessorção física das moléculas de água adsorvidas. O segundo instante equivale à perda do *template* orgânico e ocorre até 400°C. Este momento é o de maior variação de massa. O terceiro ponto é a desidroxilação dos grupos silanóis, que ocorre em temperaturas superiores a 400°C (MARIANO-NETO *et al.*, 2018). A Figura 15 mostra uma TG típica de um material mesoporoso como KIT-6 e SBA-15.

Figura 15: Curva termogravimétrica de um material mesoporoso como SBA-15 e KIT-6 não calcinado



Adaptado da literatura (SCHWANKE *et al.*, 2016).

## Os materiais mesoporosos do tipo KIT-6

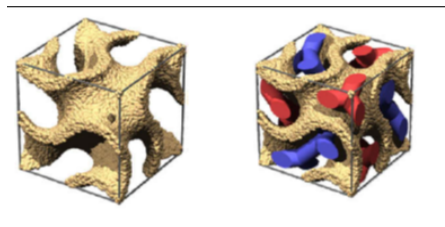
Neste tópico será detalhado o material mesoporoso do tipo KIT-6. O texto está organizado iniciando pelos aspectos relativos à sua descoberta, suas principais características, método de preparo, a função de cada reagente e o seu mecanismo de síntese.

Em 2003, foi publicado a descoberta de um material mesoporoso muito semelhante ao MCM-48, mas com diâmetro de poros mais largos, que foi denominado de KIT-6 (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003). Devido à sua síntese ter sido feita pela primeira vez no Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coréia do Sul (*Korea Advanced Institute of Science and Technology-6*) seu nome é um acrônimo da identificação do laboratório (KALBASI; MOSADDEGH, 2012).

Trata-se de uma sílica mesoestruturada com diâmetro de poros na faixa de 4 a 12 nm, com excelente estabilidade térmica/hidrotérmica, que consiste em dois sistemas contínuos e interpenetrantes de canais quirais interligados numa rede tridimensional de mesoporos cilíndricos abertos de simetria espacial  $Ia3d$  (GUO *et al.*, 2010). Suas paredes têm espessura entre 4 e 6 nm com elevada área específica (BOULAOUED *et al.*, 2012). Os dois poros principais se interconectam com microporos de até 1,8 nm de diâmetro em pontos especiais (SAKAMOTO *et al.*, 2004; QIAN *et al.*, 2012) . A Figura 16 apresenta a estrutura da KIT-6.



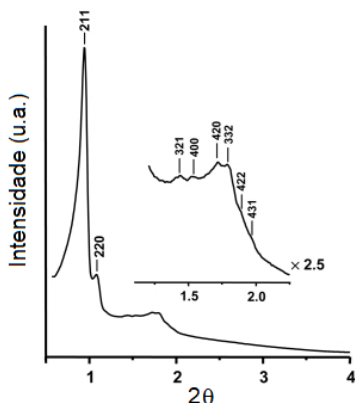
Figura 16: Célula unitária cúbica da KIT-6 com dois sistemas de micelas independentes (vermelha e azul) interconectadas por microporos separados pela parede do poro (esquerda)



Adaptado da literatura (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

A forma tridimensional dos poros interligados é o que torna a KIT-6 um material superior aos mesoporosos bidimensionais como a SBA-15 e a MCM-41, já que facilita a difusão dos reagentes e a dispersão dos produtos durante as reações químicas (XU; WANG; GUAN, 2014). O campo de pesquisa com esse material é crescente, sendo concentrada nas áreas de catálise, adsorção e separação (MERKACHE *et al.*, 2015). O difratograma típico da KIT-6 apresenta oito picos, sendo os dois de menores ângulos em (211) e (220) bem característicos e com boa intensidade e os outros seis visíveis apenas com ampliações. São eles (321), (400), (420), (332), (422) e (431), conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17: Difratoograma de DRX típico de uma KIT-6



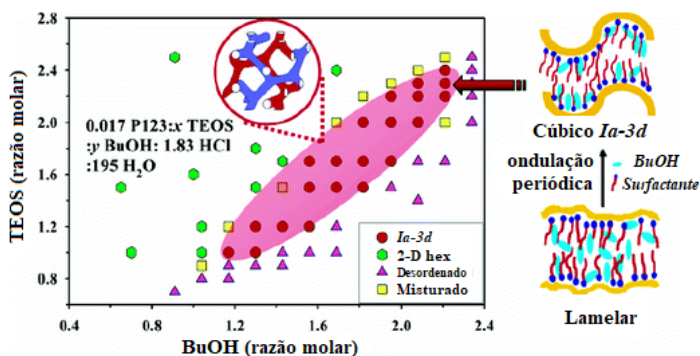
Adaptado da literatura (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003).

A KIT-6 é preparada usando o surfactante P123 como molde em meio de HCl, o TEOS como fonte de silício e o 1-butanol como codirecionador de estrutura na proporção molar de 1 TEOS : 0,017 P123 : 1,83 HCl : 195 H<sub>2</sub>O : 1,31 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH. A reação é realizada a 35°C, com 24 h de agitação. O tratamento hidrotérmico tem duração de 24h a 100°C num sistema de autoclave. O polímero é extraído por lavagem com água ou com a mistura de água/etanol até atingir pH neutro. O material é calcinado a 550°C para a completa remoção do polímero (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003).

Apesar da síntese parecer aparentemente simples, a natureza do surfactante, o tamanho de sua cadeia carbônica, sua concentração, sua relação molar com a fonte de silício e as condições de reação são determinantes para a definição da natureza do produto (BECK *et al.*, 1992). Além disso, a síntese da KIT-6 deve ser estritamente controlada para garantir a

formação de estruturas de mesofase cúbica do tipo  $Ia3d$  ao invés de formar aquelas do tipo  $P6mm$  ou mesmo uma mistura das duas. Aparentemente, a fase cúbica  $Ia3d$  só se forma em certa faixa de concentração de butanol e uma certa concentração de ácido também, em relação à quantidade de TEOS. Portanto, não resta muito espaço para alterações significativas na proporção molar de TEOS / P123 / butanol / HCl (aq), conforme apresentado na Figura 18 (WANG *et al.*, 2014).

Figura 18: Relação entre as quantidades de TEOS e butanol na formação da geometria dos compostos mesoporosos



Adaptado da literatura (KIM *et al.*, 2005).

Outros fatores determinantes da produção da KIT-6 são a temperatura de síntese, o tempo de envelhecimento ou tratamento hidrotérmico e a temperatura de calcinação. A temperatura de síntese influencia diretamente na formação da micela, que determina o tipo de material mesoporoso que se quer produzir (SCHWANKE *et al.*, 2016). Em uma temperatura acima de 25°C, ocorre a hidrofobicidade do bloco de P123

na porção PPO, polióxido de propileno (*PPO* em inglês), e a hidratação da porção hidrofílica, PEO, polióxido de etileno (*PEO* em inglês), formando assim a micela (BARDHAN *et al.*, 2009). Por este motivo, a síntese deve ocorrer em uma temperatura superior a 25°C. Como foi mostrado por Kleitz *et al.*, (2003) na primeira síntese de KIT-6, a temperatura ideal é de 35°C.

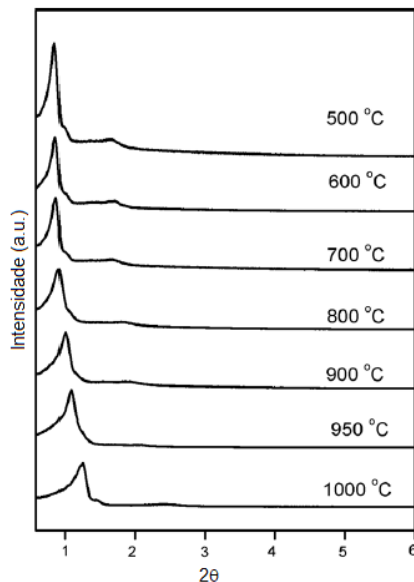
Recentemente, Zhou *et al.*, (2018) publicaram um estudo de síntese de KIT-6 em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico (30°C, 50°C, 80°C, 100°C, 120°C e 180°C). Eles observaram que é possível formar este mesoporoso cilíndricos com boa ordenação cúbica *Ia3d* com valores de temperatura variando de 30°C a 120°C. Aumentando a temperatura para 180°C, a ordenação dos poros é deteriorada. O aumento da temperatura levou a um esperado aumento no tamanho dos poros, variando de 3,9 nm a 8,9 nm, respectivamente a 30°C e a 120°C. Na temperatura de 180°C, o tamanho dos mesoporos foi de 18,6 nm. A espessura da parede apresentou um gradual decréscimo com o aumento da temperatura, variando de 3,9 nm a 0,3 nm (respectivamente a 30°C e a 120°C). Devido ao decréscimo na espessura das paredes, o número de microporos neste local apresentou uma diminuição considerável.

Outro aspecto importante da síntese da KIT-6 é a presença dos seus microporos, interconectados com os mesoporos. Para a existência destes microporos é necessário ter um controle sobre a temperatura do tratamento hidrotérmico. O aumento da temperatura no tratamento hidrotérmico faz com que diminua a presença de microporos de modo muito significativo, aumenta o tamanho dos mesoporos, diminua

a espessura da parede ( $W_p$ ) e aumento o parâmetro de rede ( $a_0$ ). Em temperaturas superiores a 100°C, os microporos desaparecem (WANG *et al.*, 2014; SCHWANKE *et al.*, 2016).

A temperatura de calcinação foi estudada por Ren, Jiao e Bruce (2009). Eles calcinaram a KIT-6 nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900, 950 e 1000°C. Observaram que o aumento na temperatura de calcinação leva a um deslocamento para valores de  $2\theta$  maiores nas análises de difração de raios-X, evidenciando o encolhimento da mesoestrutura. Os pesquisadores também observaram alargamento no pico do difratograma e diminuição de sua intensidade, indicando uma redução no ordenamento dos poros, como pode ser observado na Figura 19. Apesar disso, por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), o material mesoporoso ainda mantém um alto ordenamento mesmo calcinado a 1000°C.

Figura 19: Difratogramas das amostras de KIT-6 calcinadas em diferentes temperaturas



Adaptado da literatura (REN; JIAO; BRUCE, 2009)

O aumento da temperatura de calcinação também reduz significativamente o tamanho dos poros. A 500°C o tamanho do poro foi de 8,1 nm e a 1000°C de 2,4 nm. A distribuição dos poros se tornou mais estreita, a área específica reduziu de 806 m<sup>2</sup>/g para 227 m<sup>2</sup>/g e o volume de poro reduziu de 1,16 para 0,16 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente a 500°C e 1000°C (REN; JIAO; BRUCE, 2009).

Na metodologia padrão de síntese de KIT-6, como feita pela primeira vez por Kleitz *et al.*, (2003), o TEOS é adicionado em uma única etapa. No entanto, um novo método foi proposto por Wang *et al.*, (2014) em que o TEOS

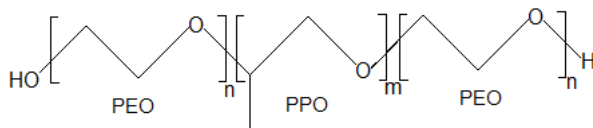
é adicionado em diferentes quantidades e em momentos da síntese distintos, em um processo chamado pelos autores de *Partitioned Cooperative Self-Assembly* (PCSA). Os pesquisadores observaram que adicionando a fonte de silício em duas etapas (70% e 30%) com um intervalo de uma hora entre as adições, possibilita que o material obtido tenha um aumento do tamanho de célula de até 10% e, em muitos casos, aumento também dos mesoporos formados. A explicação está na diminuição da razão entre o volume hidrofílico e o volume hidrofóbico da micela formada quando a adição da fonte de sílica é particionada. Como a sílica contribui para o aumento do volume hidrofílico, quando ela é adicionada de maneira fracionada esse volume não aumenta tanto como no método clássico e a razão entre os volumes citados diminui, contribuindo para formar um material com células mais largas, uma vez que a interface P123 e silício será menor. Eles concluíram que o processo PCSA representa uma maneira simples e eficaz de serem produzidos mesocompostos de KIT-6 com diferentes tamanhos de estrutura (WANG *et al.*, 2014).

Embora existam outras maneiras de se criar poros em estruturas químicas, um dos métodos que fornece as maiores gamas de diferentes tamanhos de poro é o uso dos *templating* ou surfactantes orgânicos como direcionadores de estruturas. Além da grande variedade de poros, estes materiais permitem que sejam produzidos canais interconectados e com morfologias bem definidas. As moléculas do surfactante em água se empacotam formando micelas ou cristais líquidos, que podem ser usados como materiais de

partida para a síntese de materiais mesoporosos ordenados (BLIN; DU; STÉBÉ, 2012).

De acordo com seu balanço de carga, os surfactantes podem ser catiônicos, aniônicos ou neutros. O surfactante utilizado na síntese da KIT-6 é o copolímero tribloco P123, cuja nomenclatura oficial é poli-(óxido de etileno)-poli-(óxido de propileno)-poli-(óxido de etileno), de natureza neutra (não iônica), cuja estrutura é mostrada na Figura 20 (SCHWANKE *et al.*, 2016). Os índices  $m$  e  $n$  correspondem ao número de unidades de repetição do PPO e do PEO. No caso do P123,  $n$  é igual a 20 e  $m$  é igual a 70.

Figura 20: Representação do monômero do polímero P123



Fonte: Autor

A explicação para o uso de surfactantes não iônicos na síntese de mesoporosos foi feita por Zhuang *et al.*, (2015). Segundo estes autores, um *template* neutro, sem carga elétrica, favorece a formação de ligações de hidrogênio fracas entre os silícios. Esse efeito leva à formação de mesoporos. Se o *template* fosse iônico, ocorreria a formação de interações eletrostáticas muito forte, que desfavoreceriam a formação de poros de tamanho médio (ZHUANG *et al.*, 2015). O uso do agente direcionador de mesoporo P123 apresenta algumas vantagens em relação aos demais copolímeros como o caráter



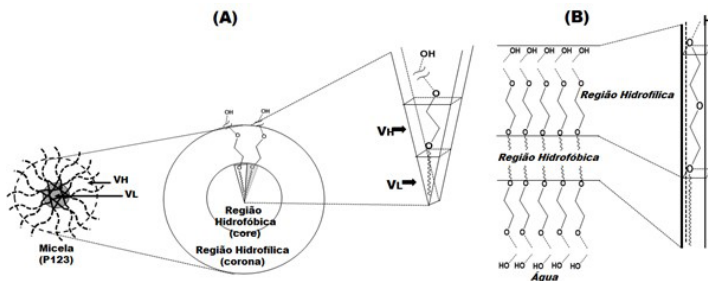
anfifílico, baixo custo, baixa toxicidade, biodegradabilidade e disponibilidade comercial (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Além disso, os surfactantes não iônicos apresentam outras vantagens em relação aos iônicos como a formação de parede inorgânica mais larga, diâmetro com faixa estreita de tamanho e, como não tem interações, há uma maior facilidade de remoção do solvente (SOLER ILLIA *et al.*, 2003). Como a parede é mais larga, o material é mais estável termicamente (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Um estudo muito completo da termodinâmica de micelização destes diversos copolímeros foi realizado por Alexandridis *et al.*, (1994). Quanto maior for a porção hidrofóbica (representada pelo polímero PPO) do tribloco, menor é a concentração micelar crítica, devido ao aumento da energia livre, favorecendo a formação da micela a baixas concentrações. Quando a razão PEO/PPO é a mesma em tribloco de alta massa molecular, as micelas se formam mais rapidamente, a baixas concentrações e temperaturas.

Outro aspecto que deve ser destacado na síntese da KIT-6 (também na síntese de mesoporosos em geral) é a razão entre o volume molar hidrofílico ( $V_H$ ) e o volume molar hidrofóbico ( $V_L$ ) da micela formada. A Figura 21 mostra estes volumes na micela de P123.

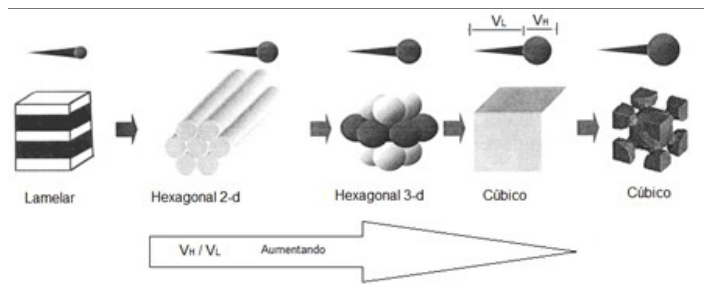
Figura 21: Estruturas da micela. Em (A) visão frontal ampliada duas vezes. Em (B) visão lateral ampliada uma vez



Fonte: Autor.

O  $V_H$  é calculado pela soma do volume do polióxido de etileno ( $V_{OE}$ ), multiplicado pelo número  $x$  destas unidades e pelo volume da hidroxila ( $V_{OH}$ ), configurando a seguinte expressão:  $V_H = x.V_{OE} + V_{OH}$ . A porção hidrofóbica é calculada multiplicando o volume molar de cada unidade de carbono ( $V_C$ ) pelo número  $n$  de carbonos nesta unidade. A expressão fica da seguinte maneira:  $V_L = n.V_C$ . Segundo Kunieda *et al.*, (1999) e Kim *et al.*, (2002), a formação da mesoestrutura cúbica é favorecida para valores mais altos da razão  $V_H/V_L$ , como mostrado na Figura 22.

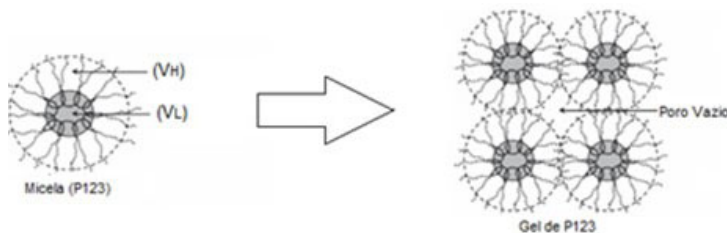
Figura 22: Mesoestruturas em função da razão entre o Volume Hidrofílico ( $V_H$ ) e o Volume Hidrofóbico ( $V_L$ ) da micela



Adaptado da literatura: "Reprinted (adapted) with permission from (KIM *et al.*, 2002). Copyright (2002) American Chemical Society".

Uma compreensão adicional pode ser dada à relação  $V_H/V_L$  na influência da morfologia final de síntese, a qual é mostrada na Figura 23.

Figura 23: Estruturas da micela e do gel de síntese



Adaptado da literatura: (BARDHAN *et al.*, 2009).

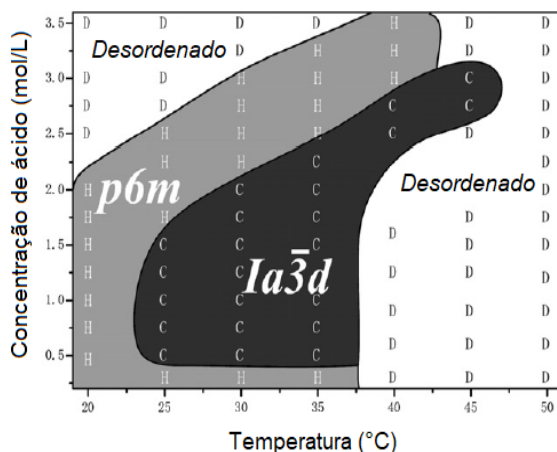
À medida que o volume hidrofílico aumenta, também cresce o poro vazio no gel de síntese, dificultando a aproximação entre as micelas e favorecendo morfologias mais distantes da lamelar como a hexagonal e, especialmente no caso da KIT-6, a geometria cúbica.

O pH do meio reacional está ligado diretamente à hidrólise da sílica e sua taxa de condensação (JIN; WANG; CUI, 2008). A velocidade de hidrólise do TEOS é mais alta no ponto isoelétrico da sílica, em pH 2. Se a síntese for feita com pH entre dois e quatro, a taxa de condensação é muito menor (porque se afastou do ponto isoelétrico de hidrólise da sílica) permitindo a formação de materiais mesoporosos mal ordenados. Enquanto o valor do pH for mantido na faixa de 2 a 4, essas estruturas permanecem estáveis devido a uma taxa de condensação muito baixa. No entanto, eles podem ser desestabilizados aumentando o valor de pH (acima de 4,7), o que resulta em uma pior regularidade dos materiais mesoporosos sintetizados. Além disso, o aumento do valor do pH pode acelerar a reação de condensação, então a taxa de condensação é muito rápida para permitir uma boa estruturação. Como resultado, são formados materiais com porosidade mal ordenada. No caso da sílica mesoporosa ordenada cúbica, sua obtenção ocorre em sínteses ligeiramente ácidas, ou seja, em acidez moderada (JIN; WANG; CUI, 2008).

A formação das mesofases é muito afetada pela concentração de ácido e a temperatura da síntese. A mesofase 2-D de sílica hexagonal  $P6mm$  é geralmente obtida a uma temperatura de síntese mais baixa e em uma maior concentração de ácido, em comparação com a mesofase cúbica  $Ia3d$ . Canais de sílica mesoporosas cúbicas bicontínuas altamente ordenadas podem ser obtidas em uma ampla gama e em um limite estreito entre as mesoestruturas hexagonais. A formação da mesofase cúbica  $Ia3d$  pode ser otimizada ao adequar simultaneamente a concentração de ácido e a temperatura

durante a síntese, sugerindo que ambos podem afetar a automontagem entre o copolímero em bloco e o precursor de sílica. A Figura 24 mostra a relação ácido e temperatura de síntese da sílica mesoporosa (LI *et al.*, 2007).

Figura 24: Diagrama de fase da sílica mesoporosa com diferentes concentrações de ácido e temperaturas de síntese. (D, H, C no gráfico é Desordenado, Hexagonal e Cúbico, respectivamente)



Adaptado da literatura: (LI *et al.*, 2007).

A presença do álcool na formação da KIT-6 é fundamental. Como foi demonstrado por Ruthstein *et al.* (2008) na formação da mesofase cúbica  $Ia3d$ , as moléculas de butanol interpenetram nas micelas do P123, diminuem os volumes hidrofílicos em relação aos volumes hidrofóbicos, induzindo a transformação das mesoestruturas de simetria  $P6mm$  para a simetria  $Ia3d$ . Dessa maneira, o álcool influencia o comportamento das micelas do surfactante. Um álcool de cadeia

carbônica longa atua como um cotensoativo se colocando no núcleo da micela e aumentando seu tamanho. Já um álcool de cadeia mais curta, terá maior probabilidade de atuar como um co-solvente. No caso do butanol, que é um álcool de cadeia carbônica média, comporta-se como um cotensoativo modificando a curvatura das micelas (SCHWANKE *et al.*, 2016). Um estudo feito por Blin *et al.* (2012) descreve o efeito do uso de um isopropanol, n-butanol, n-octanol e flúor octanol na síntese de materiais mesoporosos, concluindo, que para os dois primeiros, nas concentrações utilizadas, eles atuam preferencialmente como co-solvente e os demais atuam como cotensoativos devido à cadeia carbônica ser maior. Em síntese, no caso do butanol, por ter uma cadeia média, ele poderá atuar como co-solvente ou como cotensoativo (cosurfactante), dependendo da concentração.

Sendo assim, a qualidade da estrutura final depende da quantidade de butanol. Quando a razão em massa de butanol/P123 < 0,9 é formada uma mesoestrutura hexagonal 2D, ao invés da 3D que caracteriza este material. Do ponto de vista termodinâmico, o butanol exerce um controle de fase no sistema  $\text{SiO}_2 - \text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  e do ponto de vista cinético, um efeito sobre a micela durante a polimerização do silicato (KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003).

Entre todos os aerogéis, aqueles à base de sílica, têm se tornado muito populares devido às diversas e numerosas aplicações, especialmente em adsorção e catálise suportada (NADARGI; KALESH; RAO, 2009). O tetraetoxsilano (TEOS) de fórmula molecular  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  é o mais utilizado na síntese de compostos mesoporosos de um modo geral, como é o caso

da KIT-6. Ele tem a função de ser o material de estruturação básico do produto a ser formado. Quando comparado a outras fontes de silício, o TEOS apresenta como principais vantagens o baixo custo e menor toxicidade, embora tenha pouca reatividade no processo sol-gel, sendo às vezes necessário o uso de catalisadores, como os fluoretos ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (NADARGI; KALESH; RAO, 2009). Na síntese da KIT-6 não há necessidade de uso de catalisadores do tipo fluoretos para auxiliar a reatividade do TEOS. A hidrólise do TEOS e sua condensação para a formação do material mesoporoso podem ser feitas em meio fortemente ácido ou em meio fortemente básico. Entretanto, no meio alcalino, os precursores de silicato gerados são maiores (CAO *et al.*, 2011).

Praticamente todos os trabalhos publicados de síntese de KIT-6 até o momento utilizam o TEOS como precursor de silício. Foi feita uma tentativa de substituir o TEOS por uma sílica de baixo custo (*water glass*) com a seguinte proporção dos reagentes 0,014 P123 / 0,32  $\text{Na}_2\text{O}$  / 1,0  $\text{SiO}_2$  / 2,2 HCl / 180  $\text{H}_2\text{O}$  / 1,24 n-butanol. O resultado apresentou a formação da KIT-6 com boas propriedades morfológicas, estruturais e texturais (JO; KIM; RYOO, 2009).

Segundo Ruthstein *et al.*, (2008), é possível dividir o mecanismo de síntese da KIT-6 em cinco momentos distintos: a) 0 a 50 minutos; b) 50 a 140 minutos; c) 140 a 160 minutos; d) 160 a 350 minutos; e) depois dos 350 minutos. É necessário pontuar que na etapa 1, no instante zero, o polímero já se encontra homogeneamente solubilizado em um meio ácido aquoso com o butanol e será adicionada a fonte de sílica.

Na sequência serão discutidos em mais detalhes cada um destes momentos.

1ª Etapa (0 a 50 min): Ocorre a condensação dos oligômeros de sílica na interface da micela com a água, reduzindo a mobilidade do polímero. Este processo está associado a uma diminuição considerável de moléculas de água e butanol na interface *core/corona*. Neste estágio o butanol, especificamente, se movimenta em direção ao centro da micela. A formação das regiões mais hidrofílicas e mais hidrofóbicas ocorre nos primeiros 30 minutos. Neste momento, as micelas são todas esféricas, indicando que a curvatura micelar ainda não atingiu o valor necessário para induzir um alongamento destas micelas esféricas (RUTHSTEIN *et al.*, 2008).

2ª Etapa (50 a 140 min): Neste estágio são observadas apenas mudanças leves a nível molecular. A sílica continua se condensando, porém em uma velocidade mais lenta. As micelas ainda esféricas começam a se organizarem em bastões, seguida por uma progressiva desidratação do polímero P123 que reduz a curvatura da micela, atingindo o ponto crítico necessário para a transição de esférica para bastão. Nesta fase, o butanol não sofre modificações significativas em sua localização (RUTHSTEIN *et al.*, 2008).

3ª Etapa (140 a 160 min): Durante este período, ocorre uma reorganização da estrutura micelar envolvendo uma momentânea redução do tamanho da porção hidrofóbica, com conseqüente aumento da hidrofobicidade da micela, resultando em um alongamento do polímero, verificado pelo seu deslocamento em direção ao ambiente mais hidrofílico, a interface *corona/água*. Neste estágio da síntese, é observado o



início da precipitação do material mesoporoso. Pouco antes da precipitação é observada uma agregação dos bastões formados. Esta aglomeração causa um aumento efetivo da região da *corona*, dirigindo as moléculas de água para fora, devido ao aumento das interações de van der Waals entre os polímeros de P123, diminuindo a polaridade do ambiente (RUTHSTEIN *et al.*, 2008).

4ª Etapa (160 a 350 min): Ocorre nesta etapa a maior velocidade de condensação da sílica, junto com um aumento na taxa de diminuição de moléculas de água e de butanol da região *core/corona*. Ou seja, estas duas moléculas começam a sair da região micelar. Como consequência, ocorre uma diminuição da polaridade da *corona*. A grande velocidade de condensação da sílica está diretamente associada com a transformação da organização estrutural dos agregados micelares de bastão para estruturas hexagonais, que começam a aparecer pela primeira vez. Devido à formação destas fases hexagonais, as moléculas de butanol são deslocadas para um ambiente mais hidrofílico, no caso deste sistema, a interface *corona/água*. Este deslocamento pode dar uma contribuição adicional para a redução da curvatura interfacial, e começar a favorecer a futura conversão da simetria  $P6mm$  para  $Ia3d$  (RUTHSTEIN *et al.*, 2008).

5ª Etapa (depois de 350 min): Deste momento em diante, não são observadas grandes mudanças em nível molecular. Depois de 24 horas de reação, a grande maioria das moléculas do polímero estão dissolvidas. Como os autores não observaram a estrutura cúbica na solução, eles acreditam

que a transformação de hexagonal para cúbica aconteça durante o aquecimento.

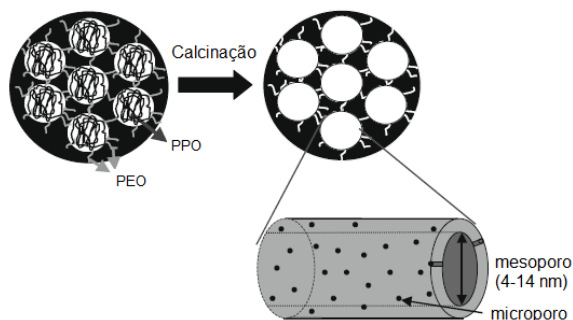
Além destas cinco etapas do processo de formação da KIT-6, o estudo feito por Kim *et al.*, (2005) mostrou que, em uma quantidade fixa de TEOS, o contínuo aumento da quantidade de butanol resulta em uma transição da mesofase hexagonal 2-D para a mesofase cúbica *Ia3d* até chegar a uma fase distorcida. Além disso, mantendo fixas as quantidades de TEOS e de butanol, o aumento da acidez, leva a uma transição de fase cúbica para fase hexagonal. Este trabalho levou os pesquisadores a concluir que as condições ideais para a formação da mesofase cúbica é uma concentração baixa de ácido e uma certa faixa de concentração de butanol. No entanto, eles não relataram a investigação da alteração da composição durante a síntese.

## Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15

No final da década de noventa, Zhao *et al.*, (1998a) publicam pela primeira vez a síntese de uma mesoestrutura de sílica muito semelhante à MCM-41, que foi chamada de SBA-15. É um material bidimensional de estrutura hexagonal com simetria *P6mm*, bem ordenado, com grande área específica (600 a 1000 m<sup>2</sup>/g), poros uniformes, grandes e ajustáveis com tamanhos de até 30 nm, canais cilíndricos uniformemente distribuídos entre 5 e 10 nm, paredes de sílica grossa variando de 3 a 6 nm de espessura (ZHAO *et al.*, 1998a, UNGUREANU

*et al.*, 2013). A SBA-15 tem paredes mais grossas do que a MCM-41 e, o aspecto que mais a diferencia, é a presença dos microporos, que são os principais responsáveis por conferir maiores estabilidades térmica e hidrotérmica àquela (MEYNEN *et al.*, 2009), conforme mostrado na Figura 25.

**Figura 25: Representação das estruturas mesoporosa e microporosa de uma SBA-15 após a calcinação**



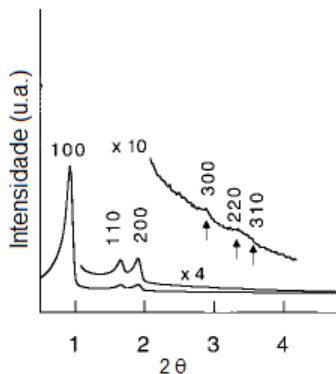
Adaptado da literatura (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

Essa maior estabilidade é explicada porque uma maior quantidade de microporos dificulta a destruição direta da estrutura da parede pela recombinação de ligações do tipo Si-O-Si (ZHANG *et al.*, 2005). Além disso, a destruição dos microporos leva à formação dos mesoporos secundários, que também contribuem para sua maior estabilização (GALARNEAU *et al.*, 2003). A nomenclatura SBA é um acrônimo do nome do Laboratório Santa Barbara, onde o material foi sintetizado pela primeira vez. O “A” é explicado de duas maneiras: a maioria dos autores o associa ao nome *Amorphous*, devido ao material ter essa característica. No

entanto, segundo o *review* de Meynen *et al.*, (2009) seu uso é devido ao nome *Acids*, referência ao meio reacional de síntese.

A análise por DRX identifica a formação de até 6 picos entre  $1^\circ$  e  $3,5^\circ$ . Os três primeiros picos, assinalados como (100), (110) e (200) são os mais intensos. Os outros três picos de intensidade mais baixa somente são notados com ampliações. São eles (300), (220) e (310), conforme apresentado na Figura 26 (ZHAO *et al.*, 1998a).

Figura 26: Difratoograma de DRX da SBA-15 calcinada



Adaptado da literatura (ZHAO *et al.*, 1998a).

Além da SBA-15, existem também a SBA-1 (KAO *et al.*, 2006, KIM; RYOO, 1999) e a SBA-11 (ZHAO *et al.*, 1998b, KIM; STUCKY, 2000), ambas de estrutura cúbica, a SBA-12 de estrutura hexagonal com conexões 3D (ZHAO *et al.*, 1998b, KIM; STUCKY, 2000), SBA-14 de estrutura lamelar (ZHAO *et al.*, 1998b) e a SBA-16 com estrutura de cela cúbica (ZHAO *et al.*, 1998b, KIM; STUCKY, 2000, VOORT; BENJELLOUN; VANSANT, 2002).

Como já foi discutido genericamente para os compostos mesoporosos, o mecanismo de síntese da SBA-15 é o *cooperative self assembly*, proposto inicialmente por Zhao, *et al.*, (1998a) e Zhao *et al.*, (1998b). Sua produção pode ser dividida em quatro etapas. Inicialmente, o polímero é solubilizado no meio aquoso. Este processo é favorecido pelo uso de um ácido, já que os íons hidrônio ( $H_3O^+$ ) formam interações colômbricas de longo alcance com o óxido de etileno (ZHAO *et al.*, 1998a). Além disso, com o pH abaixo do ponto isoelétrico (menor que 2), a sílica aumenta sua densidade catiônica de carga, aumentando a velocidade de hidrólise da fonte de sílica na interface do surfactante. Essas reações envolvem um mecanismo em duas etapas, mostrado abaixo pelas Equações 1 e 2, sendo  $n = 20$ ,  $m = 70$  e  $y$  um índice estequiométrico (SINGH *et al.*, 2018). De acordo com a Equação (1), ocorre a solubilização do surfactante favorecida pela presença do ácido através dos íons hidrônio com a porção hidrofílica (óxido de etileno) do tribloco de copolímero.

Equação (1)

Segundo a Equação (2), ocorre a hidrólise da fonte de sílica (TEOS) seguida de uma parcial oligomerização na superfície do surfactante.

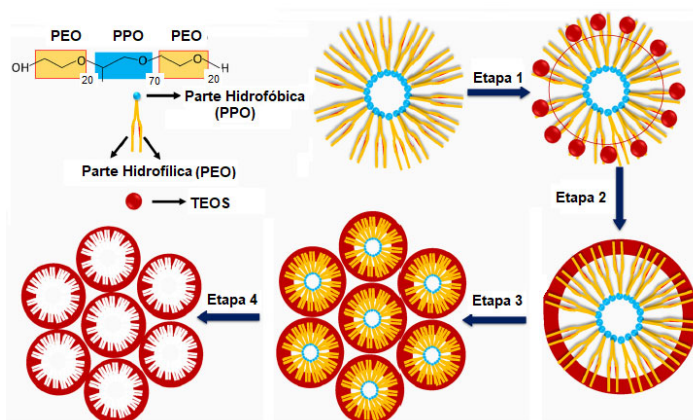
Equação (2)

A primeira etapa corresponde à reação entre a porção hidrofílica do tribloco de copolímero com a fonte de silício

já hidrolisada. Estas espécies se combinam por interações de hidrogênio, interações eletrostáticas e interações de van der Waals, através do mecanismo  $(S^0H^+)(X^+I)$  (ZHAO *et al.*, 1998b). Na segunda etapa, há inicialmente uma expansão da micela formada devido à coordenação do halogênio (cloreto) com a fonte de silício protonada pelo meio ácido, resultando em uma polimerização da sílica ao redor do agente direcionador, formando uma estrutura de sílica organizada ao longo das micelas formadas pelo surfactante dissolvido na água (SINGH *et al.*, 2018).

A efetiva formação do produto ocorre na terceira etapa, quando a mistura reacional é submetida ao tratamento hidrotérmico ou tempo de envelhecimento, momento em que se dá com maior frequência as reações de condensação entre os grupos silanóis. A quarta etapa é o momento em que são, efetivamente, concebidos os canais de mesoporos da SBA-15, quando o agente direcionador é eliminado do material através da calcinação. De acordo com Singh *et al.*, (2018), os mesoporos ultra pequenos e os microporos são formados pela oclusão de cadeias de óxido de etileno na estrutura da sílica e fornecem grande estabilidade ao material sintetizado, além de facilitar a transferência de massa durante as reações. Estudos realizados por Zholobenko *et al.*, (2008) para o SBA-15, relatam que nos primeiros 5 minutos de síntese já se encontram as micelas esféricas formadas pela dissolução do P123, em um período entre 5 e 23 minutos já se encontram micelas cilíndricas e após os 23 minutos já se obtém o arranjo hexagonal característico da SBA-15. A Figura 27 ilustra as quatro etapas de formação da SBA-15.

Figura 27: Ilustração das etapas de formação do material mesoporoso SBA-15



Adaptado da literatura (SINGH *et al.*, 2018).

Além do modelo básico e genérico apresentado acima para a síntese deste mesoporoso, muitas variações e detalhes estão incorporados à sua rota sintética. Para o desenvolvimento da primeira etapa, a temperatura da solução de síntese deve estar entre 35 e 80 °C. Na temperatura ambiente é formada sílica gel ou um material de ordenação pequena e acima de 80°C apenas sílica (ZHANG *et al.*, 1998a). O polímero deve estar numa concentração em massa entre 0,5 e 6%. Concentrações maiores do polímero orgânico conduz à formação de sílica gel ou não produz nenhum produto de sílica. Em concentrações menores, é formado apenas sílica amorfa (ZHAO *et al.*, 1998b). Além do P123, existem outros trabalhos que utilizam outros blocos poliméricos como o P104 (LINTON *et al.*, 2009b, LINTON; WENNERSTROM; ALFREDSSON, 2010, SCHMITT *et al.*, 2016).

Além do copolímero, outra condição da primeira etapa da síntese é o pH altamente ácido, permitindo a formação de paredes mais grossas e uniformes, gerando maior estabilidade hidrotérmica ao produto formado (ZHAO *et al.*, 1998b). O mais usado é o HCl concentrado ou diluído, sendo que altas concentrações do ácido contribuem mais para a degradação do precursor orgânico, tendo pouco efeito sobre a estrutura micelar (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009). Além do ácido clorídrico é possível sintetizar a SBA-15 utilizando HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Em pH entre 2 e 6 somente é formada sílica amorfa e em pH 7 apenas material desordenado. (ZHAO *et al.*, 1998a).

O desenvolvimento da segunda etapa se dá com a adição da fonte de silício. A mais comum é o TEOS, embora existam outras boas opções como o tetrapropilortossilicato (TPOS) e o tetrametilortossilicato (TMOS) (ZHAO *et al.*, 1998a, LINTON; WENNERSTROM; ALFREDSSON, 2010). O uso do tetrabutilortossilicato (TBOS) não forma um material bidimensional hexagonal, mas sim um produto com poros maiores em uma rede tridimensional devido ao efeito expansivo provocado pela liberação do butanol. (KANG; RHEE, 2005).

Pode também ser usado como uma fonte alternativa de silício o metassilicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O), que promove uma síntese em um tempo bem mais curto e uma boa organização estrutural da SBA-15 produzida. O uso do metassilicato de sódio no lugar do TEOS contribui para gerar paredes de poro levemente mais finas, o que pode indicar que o uso dessa fonte de sílica é uma boa alternativa de



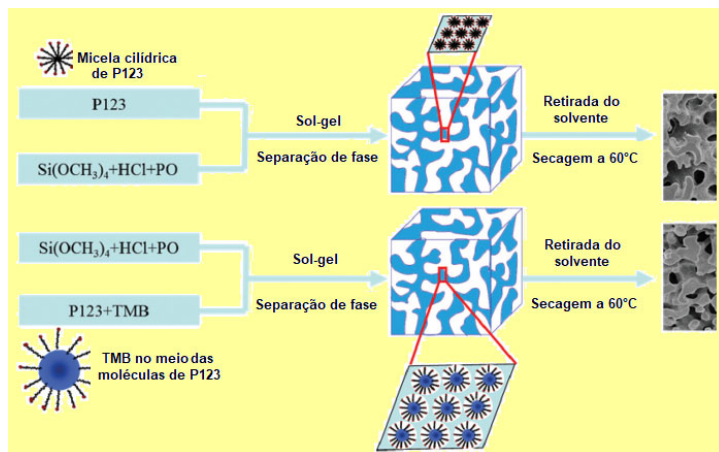
substituição do TEOS, uma vez que este tem um custo mais elevado. Um período mais curto de *self assembly* somado a um tempo maior de tratamento hidrotérmico pode levar à formação de SBA-15 de melhor qualidade do que o método tradicional (FULVIO; PIKUS; JARONIEC, 2005).

Outra fonte de silício alternativa e de baixo custo pode ser obtida aquecendo o quartzo em pó com carbonato de sódio (na proporção de 1:1) a 1450°C por 2 h, para produzir o silicato de sódio. Este procedimento foi usado para a produção de SBA-15 com morfologias diversas e boas propriedades texturais (DONG *et al.*, 2017). Em 2011, Jo, Kim e Ryouo publicaram um trabalho de síntese de SBA-15 com sílica de baixo custo (*water glass*) com a seguinte proporção 0,022 P123 / 0,32 Na<sub>2</sub>O / 1,0 SiO<sub>2</sub> / 1,4 HCl / 125 H<sub>2</sub>O em substituição ao TEOS. O resultado foi um material com boas propriedades morfológicas, estruturais e texturais.

O tamanho dos poros e a espessura da parede da sílica podem ser ajustados variando a temperatura do tratamento hidrotérmico entre 35°C e 140°C e o tempo entre 11 e 72 horas da solução de reação. As condições mais usuais da terceira etapa variam de 24 a 48 h com temperaturas entre 60 a 130°C (SCHWANKE *et al.*, 2016). No entanto, existem trabalhos mostrando que com uma temperatura menor que 60°C ainda é possível sintetizar SBA-15 com diferentes morfologias e porosidades (LEE *et al.*, 2010). No trabalho de Fulvio, Pikus e Jaroniec (2005), os pesquisadores mostraram que um tratamento hidrotérmico mais longo pode formar mesoporos mais largos do que feito pelo método convencional.

O uso de hidrocarboneto na síntese de SBA-15 é uma prática extensivamente estudada. No trabalho de Sun *et al.* (2005) foram realizadas sínteses usando os hidrocarbonetos hexano, heptano e nonano. Os resultados mostraram um aumento no tamanho do poro à medida que o tamanho da cadeia carbônica diminuía, corroborando com o aumento no espaço interplanar (pico 100 na difração de raios-X). Além disso, a temperatura de síntese deve ser estritamente controlada para evitar a formação dos MCF (do inglês, *Mesoporous Cellular Foams*). Assim, com hexano a temperatura não pode exceder 17°C, com heptano 22°C e com nonano 27°C. A expansão de poros da SBA-15 também foi conseguida agregando à síntese trimetilbenzeno (TMB) (GUO *et al.*, 2015), ciclohexano e 1,3,5-triisopropilbenzeno (MANDAL; KRUK, 2010). O maior efeito de aumento do poro foi com TMB, cujo representação está mostrada na Figura 28.

Figura 28: Esquema de síntese de SBA-15 com e sem o agente de expansão TMB



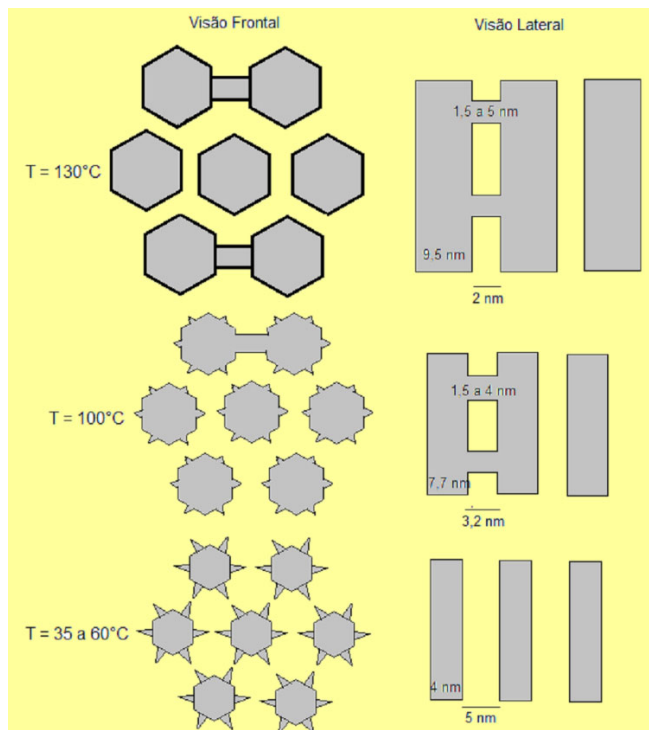
Adaptado da literatura (GUO *et al.*, 2015).

Resultados semelhantes foram obtidos por Zhang *et al.*, (2006), porém ampliando a quantidade de hidrocarbonetos (pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano e hexadecano). Os melhores resultados foram com o decano na proporção molar decano/P123 = 235. Além disso, identificaram um possível efeito de encurtamento dos canais pelo aumento da razão TEOS/P123. Eles mostraram que usando uma quantidade relativamente pequena de decano (decano/P123 < 70) o hidrocarboneto penetra na porção hidrofóbica da micela, provocando a expansão do poro da SBA produzida. Mostraram também que dobrando a quantidade de decano, o tamanho do poro não aumenta na mesma proporção, indicando que há um limite e que

quantidades excessivamente grandes formariam gotas de óleo misturadas ao mesoporoso sintetizado.

Segundo Galarneau *et al.*, (2003), a microporosidade e a mesoporosidade secundárias, que é bem característica da SBA-15, podem ser obtidas pela interconecção dos mesoporos através de canais microporosos e de mesoporos menores, formando canais de 1,5 a 5,0 nm de largura. Através do uso de planejamento estatístico, Klimova *et al.*, (2006) concluiu que a temperatura de reação contribui de forma positiva para a área específica, para o volume total de poro, para o diâmetro de poro e para o parâmetro de cela unitária, produzindo simultaneamente o decréscimo da espessura de parede e área. A Figura 29 ilustra a relação entre a temperatura, porosidade e espessura de parede.

**Figura 29: Relação entre temperatura e porosidade de uma SBA-15 sintetizada**



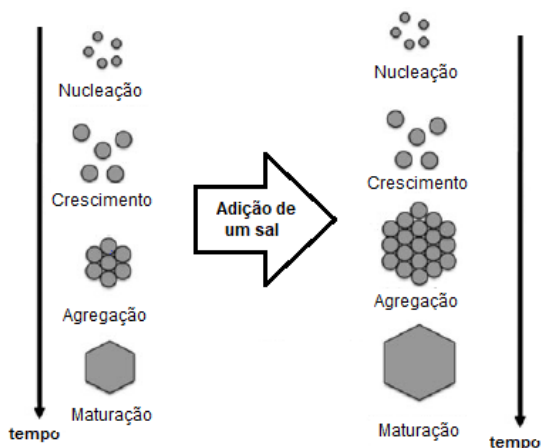
Adaptado da literatura (GALARNEAU *et al.*, 2003).

Entre 35 e 60°C é detectada a presença de microporos, mas não as conexões com mesoporos. Em 100°C, ainda existem os microporos e os mesoporos secundários. Na temperatura de 130°C, não há a presença de microporos, mas conexões entre mesoporos, os chamados mesoporos secundários.

A adição de NaCl na solução de síntese em uma proporção de 0,1 a 0,5 diminui a microporosidade do produto

e aumenta as pontes entre os mesoporos (SAYARI; YANG, 2005). Segundo Linton, Wennerstrom e Alfredsson (2010), pequenas adições de NaCl ou NaI no momento apropriado dão origem a um aumento na atração líquida entre partículas produzindo partículas maiores do tipo placa, sem alterar a espessura da parede, conforme mostrado na Figura 30.

Figura 30: Representação dos eventos de uma síntese típica de SBA-15 e o crescimento das partículas em virtude da adição de um sal



Fonte: Autor.

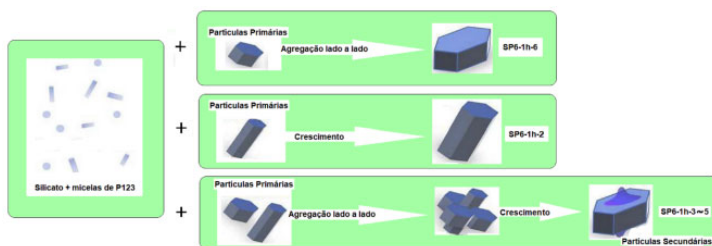
Uma rota alternativa e simples de síntese de SBA-15 foi proposta por Wang *et al.*, (2011) chamada de *Partitioned Cooperative Self-Assembly* (PCSA). Nesta metodologia, a adição da fonte de sílica é particionada em duas, sendo a segunda adicionada algum tempo após a primeira. Tal modificação no procedimento de síntese, pode permitir o ajuste de interfaces silicato/surfactante. Conforme variam tanto este intervalo

de adições quanto as proporções colocadas na primeira e segunda inserções de TEOS, ocorrem variações significativas no processo de automontagem para formar partículas primárias e sua agregação em partículas finais pode ser controlada, assim como as mesoestruturas e a morfologia das partículas.

Seguindo a mesma metodologia PCSA, Long *et al.*, (2018) conseguiram produzir SBA-15 com diferentes tipos de morfologia, sem a necessidade de adição de agentes direcionadores e catalisadores. Eles concluíram que o crescimento da estrutura para uma morfologia de bastão (fibroso) ou de plaqueta é um processo competitivo que depende da quantidade de TEOS introduzida na segunda adição. Da mesma maneira, o desenvolvimento para uma morfologia de plaqueta plana ou de plaqueta tipo UFO (denominação usada pelos autores e derivada do inglês, *Unidentified Flying Object*) depende da quantidade da segunda introdução e do tempo entre as adições. De acordo com Björk, Derlind e Oden (2013), quando são colocadas grandes quantidades de silicato, ocorre um aumento na corona de PEO induzindo à agregação das partículas primárias em um sistema lado a lado, favorecendo a formação de plaquetas. Por outro lado, devido à falta de quantidades suficientes de espécies de silicato para proteger a estabilização estérica das cadeias de PEO, ocorre uma supressão do crescimento lateral, promovendo a formação preferencial de partículas semelhantes a varetas com tamanhos relativamente menores. Quando a quantidade da fonte de silício adicionada é maior que o necessário para formar a morfologia de bastão e menor que

o mínimo necessário para se desenvolver em plaqueta, é formada uma estrutura intermediária em forma de UFO, conforme mostrado na Figura 31.

**Figura 31: Representação de caminhos de formação da geometria de plaquetas pelo método PCSA. Plaqueta Plana (SP6-1h-6), Plaqueta Bastão (SP6-1h-2) e Plaqueta “UFO” SP6-1h-3-5**



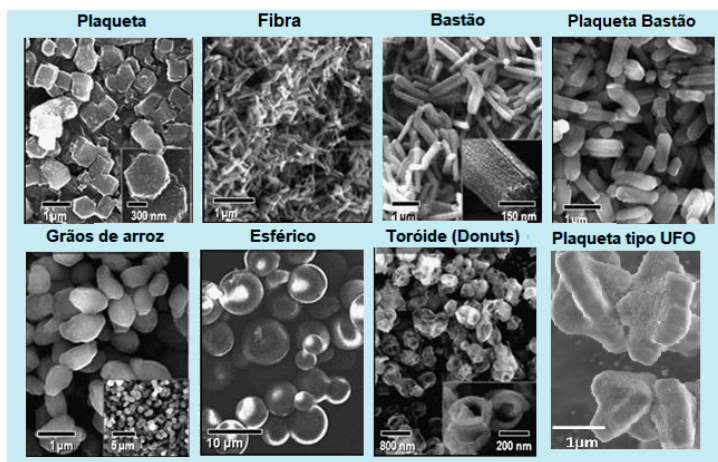
Adaptado da literatura (LONG *et al.*, 2018).

De acordo com a metodologia clássica (ZHAO *et al.*, 1998a) de síntese de SBA-15, a morfologia de fibra ocorre por um sistema de agregação de partículas primárias ao longo do eixo longitudinal (SAYARI; HAN; YANG, 2004). A morfologia do tipo plaqueta se forma da agregação de partículas primárias menores num sistema do tipo lado a lado (LINTON; ALFREDSSON, 2008, LINTON *et al.*, 2009a, SCHMITT *et al.*, 2016). A evolução das morfologias de plaqueta da SBA-15 é função da agitação (ZU *et al.*, 2012, DING *et al.*, 2014, SCHMITT *et al.*, 2016), da acidez (DING *et al.*, 2014), do *template* orgânico (SCHMITT *et al.*, 2016), da temperatura (LINTON; ALFREDSSON, 2008, LINTON *et al.*, 2009a,) e de aditivos (ZHANG *et al.*, 2004, LEE *et al.*, 2016).



Os tipos mais comuns de morfologia de SBA-15 já reportados pela literatura estão representados na Figura 32.

Figura 32: Tipos de morfologia de SBA-15



Adaptado da literatura (LEE *et al.*, 2010, LONG *et al.*, 2018).

A produção da morfologia esférica está associada ao uso de PVA ou álcool poli vinílico (do inglês, *Poly (vinyl alcohol)*). Quando usado em pequenas quantidades (na proporção de 1 P123 : 0,4 PVA) pode produzir a morfologia esférica. A explicação se baseia na imiscibilidade do PVA com a porção PEO do bloco anfifílico, impedindo que o álcool entre nos espaços dos agregados. Além disso, a interação dos grupos hidroxila das moléculas de PVA não utilizadas na formação de ligações intermoleculares de hidrogênio, diminui a tensão superficial da água e favorece a dispersão das micelas de P123 no PVA. Quando o TEOS é adicionado, o PVA atua como um modelo flexível, aumentando o nível de condensação da

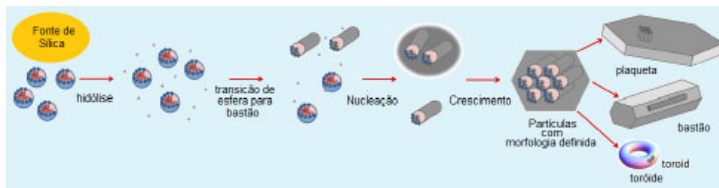
sílica, melhorando a ordem mesoestrutural e produzindo melhores propriedades texturais (ZHAO *et al.*, 2013).

Utilizando uma fonte alternativa de silício (silicato de sódio), Dong *et al.*, (2017) conseguiram sintetizar SBA-15 com a morfologia esférica. Porém, o sucesso da síntese também foi atribuído à elevada acidez do meio reacional. Os pesquisadores concluíram que somente em concentrações do ácido acima de 3 mol.L<sup>-1</sup> era obtida essa morfologia. Segundo os autores, a porção PEO do copolímero é rapidamente protonada em um meio fortemente ácido, levando a micela do P123 a ficar menor e mais curvada, gerando as esferas como macroestrutura. Outro estudo também mostrou que o aumento da acidez leva a macroestrutura do sistema a se modificar de plaquetas para uma conformação mais esférica (DING *et al.*, 2014).

As morfologias de plaqueta, bastão e toróide são formadas por um precursor em comum, como explica Schmitt *et al.*, (2016). No início da síntese, as micelas estão dispostas de modo esférico. Com a presença da sílica, começa o processo de condensação que leva a uma mudança na forma, de esférica para cilíndrica. Enquanto estas micelas ainda estão livres em solução, já existem flocos de alta densidade que podem atuar como núcleos para a formação do material (etapa de nucleação). Após um período estimado entre dez e quinze minutos, já se encontra formada uma estrutura hexagonal com uma morfologia definida que servirá de base. Se o sistema continuar sob agitação, a tendência é de formação da morfologia de plaqueta. Quando a síntese é colocada em estático após 5 minutos da adição do TEOS, o sistema tenderá

à morfologia de bastão. Quando o estático começar após 60 segundos da adição do TEOS, a tendência é a formação da morfologia toróide (SCHMITT *et al.*, 2016) ou, como sugere Lee *et al.*, (2010), da morfologia esférica. A Figura 33 ilustra estas transformações estruturais.

Figura 33: Etapas de formação de algumas morfologias da SBA-15

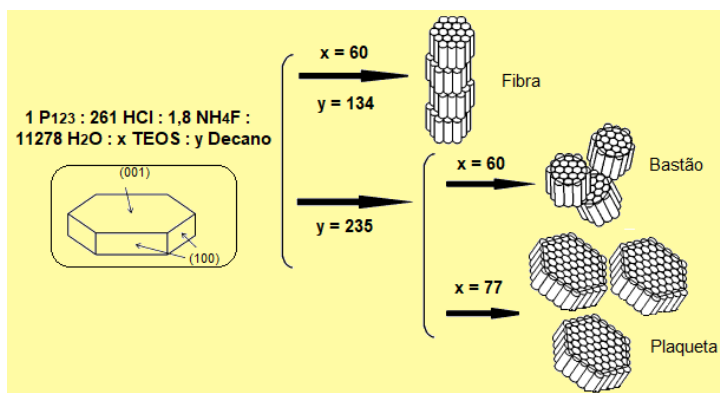


Adaptado da literatura (SCHMITT *et al.*, 2016).

A utilização de hidrocarbonetos na síntese da SBA-15 também pode promover modificações morfológicas significativas e modular a porosidade. Zhang *et al.*, (2006), sintetizaram SBA-15 com diversos alcanos ( $C_5$  –  $C_{10}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{16}$ ) catalisada por  $NH_4F$ , mostrando que com o decano a morfologia se transforma para plaqueta, enquanto nos demais hidrocarbonetos a morfologia é mantida semelhante à fibrosa. A explicação está na interação preferencial do decano com os planos basais (100) e (001). Quando a razão decano/P123 é igual a 134, são obtidos grupos de SBA-15 anexados, sugerindo que essa quantidade de alcano não é suficiente para suprimir completamente a agregação de partículas de SBA-15 ao longo do plano (001), formando a morfologia fibrosa. Somente quando quantidades excessivas de decano forem usadas (decano / P123 = 235) o arranjo orientado das partículas

SBA-15 ao longo da direção (001) pode ser completamente destruído, formando colunas isoladas que, dependendo da quantidade de TEOS, formarão as morfologias de plaqueta ou de bastões, como está mostrado na Figura 34.

Figura 34: Esquema da relação do decano na morfologia da SBA-15. Em destaque os planos (100) e (001)



Adaptado da literatura (ZHANG *et al.*, 2006a).

Além disso, o mesmo estudo mostrou que o poro aumenta com a diminuição da cadeia do alcano (ZHANG *et al.*, 2006a). Na pesquisa conduzida por Johansson, Córdoba e Odén (2010), foram produzidas diferentes morfologias com o uso de heptano como co-solvente em presença de  $\text{NH}_4\text{F}$  como catalisador. Quando a proporção de heptano era inferior a 412 em relação ao copolímero, formava a morfologia fibrosa. Com valores superiores a 470 as partículas primárias se arranjavam lateralmente, formando as morfologias de plaqueta.

De acordo com Nagarajan, Barry e Ruckenstein (1986), os alcanos seriam predominantemente solubilizados nos

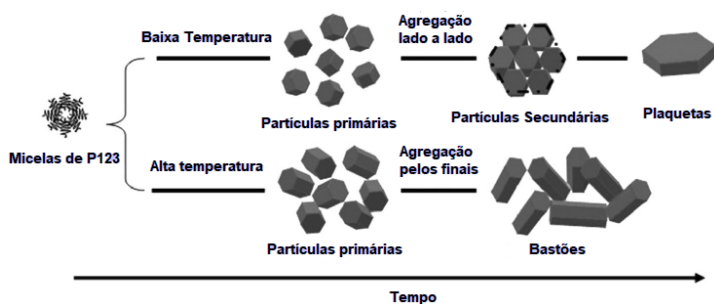
núcleos hidrofóbicos das micelas de P123, adicionando uma contribuição de energia livre, alterando o delicado equilíbrio das forças intermoleculares e determinando as propriedades de equilíbrio das micelas como a forma e o tamanho. Além disso, as interações entre os alcanos e os blocos de PPO são diferentes, dependendo do comprimento da cadeia dos alcanos. A uma dada temperatura de síntese, quanto menor o comprimento da cadeia do alcano, maior a interação entre os alcanos e os blocos de PPO e mais alcanos podem ser acomodados nos núcleos das micelas. Isto leva ao encurtamento da razão axial das micelas em forma de bastonete e, finalmente, à transição das micelas em forma de bastão para esféricas (HEINDL; STRNAD; KOHLER, 1993).

Na síntese de SBA-15 com hidrocarbonetos, o controle da temperatura influencia na morfologia. A temperatura tem alguns efeitos na capacidade de solubilização dos alcanos e, portanto, no comprimento dos poros da SBA-15 (ZHANG et al, 2006a). Para alcanos de cadeia mais curta, como o hexano, somente diminuindo as temperaturas iniciais da reação é possível sintetizar um produto altamente ordenado, o que sugere que a temperatura inicial da reação também é importante para o controle das propriedades de equilíbrio das micelas (SUN *et al.*, 2005). Além disso, a diminuição da temperatura da reação resultaria na recuperação de micelas em forma de bastão a partir daquelas esféricas, indicando que temperaturas mais baixas da reação favorecem o alongamento das micelas em forma de bastonete devido à menor quantidade de alcano que pode ser solubilizada nas micelas dos copolímeros (KOSUGUE *et al.*, 2004). Também deve ser

mencionado que a existência de grandes quantidades de alceno desempenha um papel fundamental no ajuste do comprimento dos poros da SBA-15 (ZHANG *et al.*, 2006a).

Mesmo sem a presença de hidrocarboneto, o efeito da temperatura de síntese também pode determinar o tipo de morfologia a ser produzido. Segundo o estudo desenvolvido por Ding *et al.*, (2014) a temperatura mais baixa (25°C) favorece a agregação lado a lado favorecendo a morfologia de plaqueta, ao passo que a temperatura mais alta (40°C) induz à agregação das partículas primárias no sistema que leva à formação de bastões, conforme está apresentado na Figura 35.

Figura 35: Influência da temperatura na morfologia da SBA-15

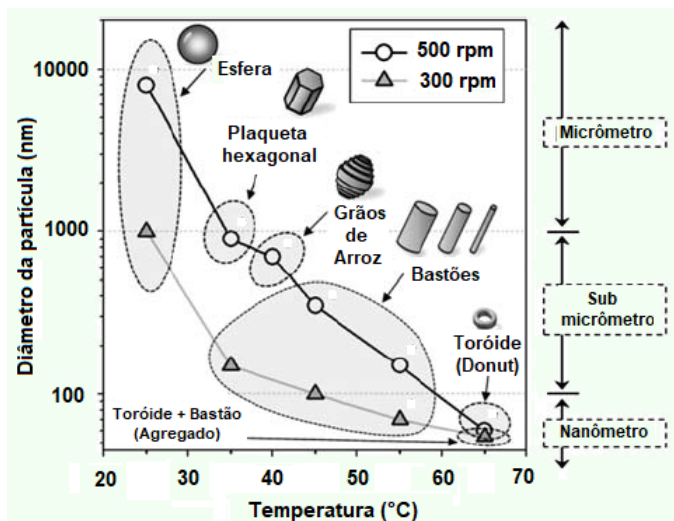


Adaptado da literatura (DING *et al.*, 2014).

Modificando apenas os parâmetros mecânicos de velocidade e tempo de agitação é possível alterar de maneira significativa a morfologia. Com 1 h de agitação nas velocidades entre 600 a 1000 rpm é produzida praticamente 100% de SBA-15 plaqueta. A 500 rpm ainda é formada plaqueta, mas não com a mesma reprodutibilidade, indicando um limite em

600 rpm. Aumentando o tempo de agitação para 2 a 3 h, com velocidades de agitação superiores a 800 rpm, é produzida uma mistura de morfologias plaqueta e fibrosa. Com um tempo bem longo de agitação, independente da velocidade, é sempre formada a SBA-15 fibra (ZU *et al.*, 2012). A Figura 36 resume o trabalho de Lee *et al.*, (2010), quando foram produzidas diversas morfologias em diferentes escalas de tamanho sob agitação e temperatura iniciais de síntese bem diversas. A velocidade de 500 rpm produziu uma maior diversidade de macroformas (esfera, plaqueta, grão de arroz, bastão e toróide) dependendo da temperatura inicial. Reduzindo a velocidade para 300 rpm, favoreceu a formação de fibrosa/bastão.

Figura 36: Variação do diâmetro e da morfologia das partículas em termos de diferentes velocidades de agitação e temperatura de síntese



Adaptado da literatura (LEE *et al.*, 2010).

A etapa final de síntese da SBA-15 é a calcinação. Por este processo, o *template* orgânico é removido e a porosidade do material fica aparente. Pela metodologia clássica (ZHAO *et al.*, 1998a), a calcinação foi feita a 500°C por 6h em fluxo de ar. A grande parte dos trabalhos que envolvem a síntese deste mesoporoso removem o conteúdo orgânico em fluxo de ar, com temperaturas em torno de 550°C por um período de 3 a 6 horas. (ZHANG *et al.*, 2006a, LEE *et al.*, 2010, UNGUREANU *et al.*, 2013, DONG *et al.*, 2017).

No entanto, devido às diversas aplicações que este material oferece, alguns autores têm se dedicado a estudar formas mais brandas de calcinação, garantindo uma maior



concentração de grupos silanóis nos seus mesoporos. Além da utilização clássica de um forno do tipo mufla, foi estudado o uso de um forno de indução e comparado com a metodologia tradicional. O resultado mostrou que o aquecimento por indução (a 300°C por 15 minutos) é um processo de calcinação mais adequado, pois fornece um material completamente livre do molde orgânico, com uma área específica alta, diâmetro e volume de poros condizentes (BENAMOR *et al.*, 2012).

Em se tratando da calcinação com ar em forno de mufla, o estudo de Benamor *et al.*, (2012) concluiu que aquecendo a 300°C por 4h todo o *template* orgânico é removido. Uma pesquisa mais recente mostrou que a temperatura ideal para a remoção do polímero e preservação dos grupos silanóis da SBA-15 é a de 350°C por 4h e, para sua ativação (remoção das águas de hidratação), 100°C por 12h é a condição suficiente (OJEDA-LÓPEZ *et al.*, 2014).

Outra possibilidade, é a calcinação da SBA-15 a vácuo. Por esta metodologia, o polímero se decompõe a 200°C, valor menor do que no método clássico. Além disso, mesmo utilizando a temperatura de 540°C, há uma maior preservação dos grupos silanóis no material quando calcinado sem ar (MARIANO-NETO *et al.*, 2018).

Além do uso da mufla para a remoção do polímero, é possível produzir a SBA-15 sem fazer a calcinação. Segundo os autores da pesquisa, o tratamento do material formado com uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 24 h a 100°C remove completamente o conteúdo orgânico. Por esta metodologia, a quantidade de grupos silanóis restante no material é maior quando comparado com o produto calcinando, mesmo a

temperaturas mais brandas (JOHANSSON; CÓRDOBA; ODÉN, 2010).

## **Complexos Metálicos Heterogeneizados em SBA-15 e em KIT-6**

Nesse tópico será abordado de maneira breve as principais variantes de sistemas catalíticos, com enfoque nos sistemas heterogeneizados, abordando as diferentes técnicas para se produzir esse tipo de catalisador e algumas aplicações mais recentes. A seguir, será dada ênfase à aplicação dos suportes mesoestruturados na catálise heterogênea, finalizando com a catálise heterogeneizada com ligantes do tipo  $\beta$ -diiminas.

A pesquisa em catálise é dividida didaticamente em três grandes grupos: catálise homogênea, sistemas bifásicos e catálise heterogênea. Na catálise homogênea o complexo metálico e os produtos estão em uma única fase, o que permite grandes atividades catalíticas e elevadas seletividades. No entanto, nesse tipo de sistema, é difícil separar o complexo metálico dos produtos, além de exigir o uso de grandes quantidades de solvente, o que é prejudicial ao meio ambiente.

Os sistemas bifásicos são representados pelos líquidos iônicos. Esse tipo de sistema é composto por dois líquidos imiscíveis, sendo que o catalisador e os produtos não se misturam. É um tipo de catálise com excelente atividade catalítica, reutilizável, que tem como desvantagens o decréscimo de

seletividade, em alguns casos, e a limitação de ser aplicado apenas a sistemas em fase líquida (CHAUIN, EINLOFT, OLIVIER, 1995; BORBA *et al.*, 2017).

Na catálise heterogênea, os produtos da reação e o metal estão em fases distintas. O metal se encontra, geralmente, adsorvido a um suporte sólido inorgânico, geralmente um material poroso. Uma variação da catálise heterogênea é a catálise heterogeneizada, que consiste em tornar um catalisador homogêneo em heterogêneo. Neste caso, o complexo metálico está ligado covalentemente (ancorado) a um sólido inorgânico (material micro, meso ou macroporoso). A catálise heterogeneizada oferece catalisadores mais resistentes, com maior seletividade, com uma fácil separação dos produtos e com grande capacidade de reutilização. Tem como desvantagens apresentar, em alguns casos, menor atividade catalítica, quando comparada ao sistema homogêneo.

Desde a descoberta dos materiais mesoporosos ordenados em 1992, os pesquisadores têm buscado entender e melhorar as estruturas para obter formas adequadas de uso nas diversas aplicações, tais como adsorção, separação, catálise, dispositivos ópticos, fotônica, sensores, liberação de fármacos, sorção, polimerização controlada dentro dos poros, isolamentos acústico e elétrico dentre outras. Um dos principais melhoramentos é o desenvolvimento das fases inorgânicas mesoestruturadas ou híbridas (SOLER ILLIA *et al.*, 2003; ALOTHMAN, 2012 ; ZHUANG *et al.*, 2015).

Um fascinante campo de pesquisa na química de materiais são os compostos híbridos orgânicos/inorgânicos preparados pela abordagem sol-gel. A explosão de trabalhos

de pesquisa nesta área aconteceu nas últimas duas décadas, resultando em um tremendo progresso tanto na compreensão fundamental do processo sol-gel, como no desenvolvimento e aplicações de novos materiais híbridos orgânicos/inorgânicos. A química do sol-gel tem sido amplamente investigada desde a década de 1970, quando as reações de sol-gel mostraram produzir redes inorgânicas com grande variedade (NOGAMI; MORIYA, 1980).

As reações de sol-gel são caracterizadas pela conversão de um alcóxido metálico  $[Mn^+(OR)_n]$  aquoso em uma rede inorgânica (NOGAMI; MORIYA, 1980). Segundo Yoldas (1984), o processo sol-gel envolve a transformação de um sol em um gel. Um sol é definido como um coloide de pequenas partículas que são dispersas em um líquido. Um gel, por outro lado, é uma massa rígida, não fluida. Geralmente é uma substância composta de uma rede contínua, que inclui uma fase líquida também contínua (BRINKER; SCHERER, 1990; WEN; WILKES, 1996; ALOTHMAN, 2012).

Um material é chamado de híbrido, quando existe uma ligação covalente entre o orgânico e o inorgânico. Já os compósitos são sistemas que exibem uma interface entre dois materiais associada a uma ligação de hidrogênio, uma força de van der Waals, uma interação  $\pi$  ( $\pi$ ) ou uma interação de natureza eletrostática (HOFFMANN *et al.*, 2006).

A combinação das propriedades dos compostos orgânicos com os inorgânicos em um único material é muito atraente do ponto de vista da ciência de materiais, uma vez que combina a variação funcional da química orgânica com as vantagens de um substrato inorgânico robusto e

termicamente estável. A parte da química orgânica mais susceptível é compensada pela química inorgânica e vice-versa. A simbiose de componentes orgânicos e inorgânicos pode levar a materiais cujas propriedades diferem consideravelmente dos seus componentes individuais. Isto é particularmente aplicável à catálise heterogênea (KALBASI; MOSADDEGH, 2012).

Além da formação de um composto híbrido, é possível fazer um compósito, encapsulando metais nos poros de materiais inorgânicos para a aplicação em catálise (BELL, 2003). Essa técnica é conhecida como impregnação. Traz como vantagem a menor complexidade do processo de fabricação, no entanto, a dispersão do metal nesses materiais é bem aleatória, podendo gerar regiões com grandes concentrações do metal em detrimento de outras, podendo afetar a performance catalítica. Além disso, em condições industriais, a técnica de impregnação gera um catalisador com pouca estabilidade nas condições extremas em que estas reações normalmente acontecem e são susceptíveis à lixiviação (SINGH *et al.*, 2018).

Os metais puros possuem propriedades catalíticas intrínsecas. No entanto, eles são facilmente desativados e possuem baixa área específica. Uma maneira de contornar essas desvantagens é suportar esses metais em materiais mesoporosos de sílica. Existem diversas maneiras de se imobilizar um metal na estrutura de um material mesoporoso: a impregnação úmida, impregnação pelo solvente duplo, a deposição por precipitação e a incorporação *in situ*.

A impregnação úmida é a técnica mais utilizada na síntese de catalisadores suportados com material mesoporoso,

por ser um método simples, de fácil execução e de baixa produção de resíduos. O método se baseia na colocação do material mesoporoso em contato com uma solução (geralmente aquosa) do sal do metal de interesse. A natureza e a interação da solução precursora e o suporte determinam o quanto o metal vai se dispersar no meio de interesse. Uma interação fraca metal-suporte leva a uma baixa dispersão e uma alta aglomeração, ficando pouco metal disponível para ser usado como catalisador. No entanto, se o metal ficar dentro dos canais do mesoporoso através de uma interação com os silanóis, a dispersão pode melhorar consideravelmente (SINGH *et al.*, 2018). Embora essa seja a técnica mais utilizada na indústria e nos meios acadêmicos, a impregnação convencional geralmente resulta na aglomeração de partículas na superfície do catalisador (TAO *et al.*, 2016a).

A impregnação pelo solvente duplo foi desenvolvida para garantir um preenchimento melhor do metal na matriz mesoporosa (IMPEROR-CLERC *et al.*, 2004). Ela se baseia em três etapas: primeiro, o sal do metal é dissolvido em água com um volume igual ao volume do suporte. Em um segundo momento, é adicionado um solvente hidrofóbico (hexano, por exemplo) ao suporte formando uma suspensão. Finalmente, a solução do metal é adicionada gota a gota na suspensão, seguida da calcinação com ar. De acordo com os estudos de Imperor-Clerc *et al.*, (2004), esta metodologia consegue preencher até 97% dos poros disponíveis. O melhor solvente para fazer a suspensão com a SBA-15 é o ciclohexano, embora o pentano, hexano e heptano também forneçam bons resultados (MEER *et al.*, 2009).

A deposição por precipitação é uma técnica que envolve a adição do metal solvatado a uma suspensão do suporte, muito semelhante à técnica do solvente duplo. Porém, neste será adicionado uma solução alcalina para elevar o pH do sistema e induzir à precipitação. Geralmente é a ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , o agente precipitante. A etapa da alcalinização é a parte mais crítica deste processo, porque pode ocasionar uma baixa dispersão do metal. No entanto, quando feita de maneira adequada, está associada à deposição de grande quantidade do óxido do metal de interesse (SINGH *et al.*, 2018).

A incorporação *in situ*, também pode ser chamada de incorporação *one pot* ou método da síntese hidrotérmica direta. Por esta metodologia, o sal do metal é adicionado antes da polimerização da sílica, de maneira a alcançar uma dispersão melhor ao longo da estrutura. Esta técnica tem o problema de que o sal do metal deve ser colocado em uma solução muito ácida, que é o ambiente de síntese da KIT-6 e da SBA-15. Como consequência, pode restar menos metal no suporte do que havia sido calculado, devido à eventual solubilização do sal do metal no meio muito ácido, de  $\text{pH} < 1$ . Segundo Tao *et al.*, (2016b), esse problema pode ser contornado ajustando o pH da solução com a adição de hidróxido de sódio para valores entre 6 e 8.

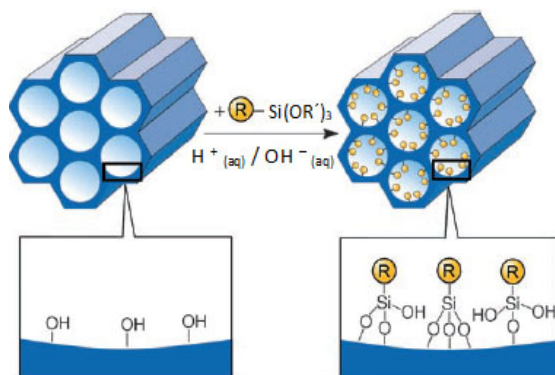
O desenvolvimento de materiais e técnicas de suporte adequados é muito necessário, de modo que o metal fique imobilizado no interior dos poros do material inorgânico, evitando a migração das partículas metálicas para a superfície externa, proporcionando uma interação forte do metal com seu suporte (SINGH *et al.*, 2018). Nesse sentido, uma forma

de melhorar a performance catalítica é através da funcionalização do material mesoporoso, melhorando a capacidade de agregar um metal ao novo composto híbrido formado. As propriedades catalíticas dos materiais funcionalizados dependem de muitos fatores como o local e o tipo de metal, os íons metálicos ao redor, a interação do metal com o suporte e sua dispersão (ZHAN *et al.*, 2010)

Existem duas metodologias básicas e genéricas de funcionalização de sílica mesoporosa ordenada, para a produção de um composto híbrido. São elas o ancoramento covalente e a co-condensação.

No ancoramento covalente ocorre a modificação dos grupos silanóis das superfícies internas da sílica mesoestruturada pela reação com grupos organossilanos do tipo  $(R'O)_3SiR$ , ou menos frequentemente, clorossilanos  $ClSiR_3$ , conforme mostrado na Figura 37.

**Figura 37: Modificação orgânica de sílica pelo método do ancoramento covalente pós-síntese. R corresponde a um grupo funcional orgânico**



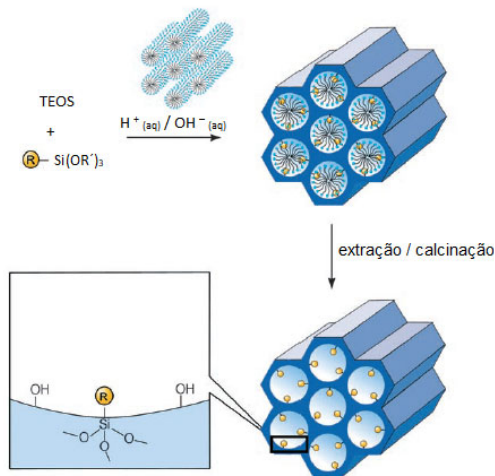
Adaptado da literatura (HOFFMANN *et al.*, 2006).



A técnica apresentada na Figura 37 é um método mais sofisticado e tem mostrado uma série de vantagens, especialmente a aplicabilidade a vários tipos de sílicas mesoporosas e à capacidade de reter mesoestruturas de sílicas. Contudo, o método, além de exigir grande dedicação à síntese orgânica, apresenta algumas desvantagens tais como a dificuldade de controlar a distribuição uniforme dos grupos orgânicos nas sílicas, podendo congestionar as regiões próximas das entradas de mesoporos, reduzindo o tamanho efetivo dos poros (CORMA; GARCIA, 2006; HOFFMANN *et al.*, 2006; HUANG; ZHANG; LI, 2017). O processo de ancoramento covalente é muitas vezes chamado erroneamente de imobilização. Este termo, segundo Hoffmann *et al.* (2006), deve ser reservado para métodos de adsorção.

A co-condensação também é conhecida como co-condensação direta, já que a fase orgânica é adicionada diretamente ao gel de síntese, levando os grupos funcionais a se ligarem covalentemente à matriz de sílica. O processo se inicia com reação de hidrólise seguida de condensação. É possível controlar com precisão a quantidade de grupos funcionais orgânicos incorporados. Este método preserva os tamanhos dos poros e a densidade da funcionalização, reduzindo o tempo e o custo da rota sintética. No entanto, a alta concentração de organossilano no gel de síntese pode levar à formação de estruturas porosas completamente desordenadas, prejudicando o desempenho do material (HOFFMANN *et al.*, 2006; HUANG; ZHANG; LI, 2017). A Figura 38 esquematiza esta metodologia.

Figura 38: Modificação pelo método de co-condensação direta. R corresponde a um grupo funcional orgânico



Adaptado da literatura (HOFFMANN *et al.*, 2006).

Uma vez funcionalizado, o composto híbrido reage com a fonte metálica para covalentemente ser formado o precursor catalítico. Os metais de transição estão chamando muito a atenção dos pesquisadores por promoverem funcionalidades de destaque aos suportes, como atividade redox em reações eletroquímicas, controle de reações catalíticas e a capacidade de separar íons de moléculas (REN; JIAO; BRUCE, 2009). Devido à sua peculiar rede tridimensional de canais interconectados, a KIT-6 apresenta evidentes vantagens na aplicação em catálise devido à melhor dispersão do catalisador e difusão mais rápida de reagentes e produtos durante reação quando comparada com materiais mais pesquisados como MCM-41 e SBA-15 (DHAR *et al.*, 2009).

## Reações de oligomerização de etileno em sistemas heterogêneos

O etileno e o buteno são moléculas fundamentais para a construção de produtos aplicados à indústria petroquímica. Eles podem ser convertidos em  $\alpha$ -olefinas de 4 a 40 átomos de carbono para a produção de detergentes biodegradáveis, lubrificantes e polímeros. Além disso, a oligomerização do etileno está associada à produção de combustíveis livres de enxofre, o que a torna um tipo de reação favorável do ponto de vista ambiental, atraindo um crescente interesse (ZHANG *et al.*, 2014).

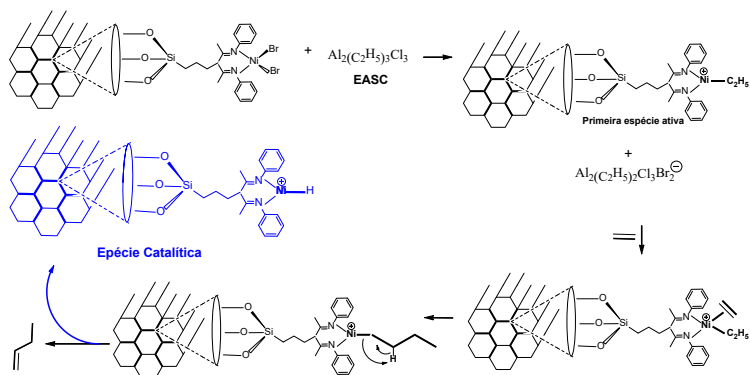
A oligomerização do etileno é um assunto bem estudado pelo meio científico (MCGUINNESS, 2011; AGAPIE, 2011). No entanto, esses estudos se concentraram em sua aplicação na catálise homogênea. Por esta abordagem, embora forneça produtos com altas seletividade e atividade, a dificuldade de manuseio, reciclagem e regeneração é um estímulo para o desenvolvimento da pesquisa desta reação em um meio heterogêneo. Além disso, é também um apelo para o desenvolvimento de técnicas menos impactantes para o meio ambiente.

A oligomerização do etileno em um meio heterogêneo já foi testada com níquel em diferentes suportes: sílica (BONNEVIOT; OLIVIER; CHE, 1983), alumina e sílica alumina (HOGAN *et al.*, 1955), alumina sulfatada (CAI *et al.*, 1993), zeólita  $\beta$  (MARTÍNEZ *et al.*, 2013), MCM-41 e

Al-MCM-41 (HARTMANN; PO; KEVAN, 1996), SBA-15 e Al-SBA-15 (LALLEMAND *et al.*, 2007). No entanto, em um meio heterogeneizado, os trabalhos de oligomerização do etileno foram com os suportes de sílica amorfa (ROSSETTO *et al.*, 2013), SBA-15 (ROSSETTO *et al.*, 2015a; ROSSETTO *et al.*, 2015b; SHIN *et al.*, 2020), Al-SBA-15, MCM-41 e Al-MCM-41 (ROSSETTO *et al.*, 2018) e fibra de carbono (VARIANI *et al.*, 2020) cujos resultados demonstram uma diminuição da atividade com aumento da seletividade, comparada à homogênea, mesmo após alguns ciclos. Recentemente, o trabalho publicado por Nicola *et al.* (2020) utilizando a zeólita lamelar ITQ-2, obteve atividade catalítica para a oligomerização de etileno em meio heterogeneizado superior a qualquer material mesoporoso já testado e muito próximo à atividade catalítica em meio homogêneo ( $69,7.10^3 \text{ h}^{-1}$  em meio heterogeneizado contra  $71,9.10^3 \text{ h}^{-1}$  em meio homogêneo). A primeira explicação está na maior acessibilidade ao sítio catalítico que o material ITQ-2 fornece. A segunda explicação está na maior acidez do suporte, o que contribui para a diminuição da densidade eletrônica no centro metálico, aumentando a atividade catalítica. Resultados como este, vem demonstrando que o caminho pela via heterogeneizada deve ter suas pesquisas aumentadas nas próximas décadas, dado a grande economia que se faz em termos de minimização do impacto ao ambiente.

O mecanismo de oligomerização do etileno foi interpretado por Brookhart *et al.* (1995). Este mecanismo é precedido pela formação da espécie cataliticamente ativa, cujas etapas estão representadas na Figura 39.

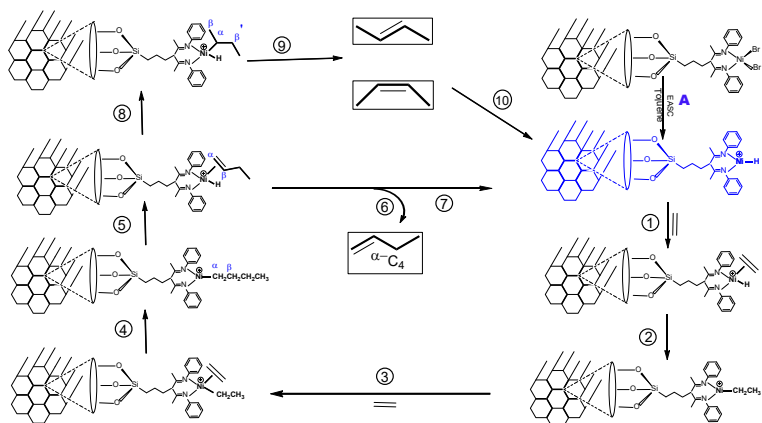
**Figura 39: Mecanismo de formação da espécie catalítica para complexos de níquel-β-diimina heterogeneizados em um suporte mesoporoso**



Fonte: Autor

O complexo de níquel-β-diimina tem o metal na geometria tetraédrica (ECKERT *et al.*, 2003). Utilizando o co-catalisador sesquicloreto de etilalumínio,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  (EASC) o mecanismo é iniciado por uma substituição nucleofílica dos bromos do complexo por um grupo etila do co-catalisador, formando uma espécie com um sítio ativo. A esta espécie é coordenado um etileno, seguido da inserção da olefina na ligação metal-álquil, formando uma cadeia de quatro carbonos. Com a β-eliminação de um hidrogênio, seguida da formação da ligação metal-hidreto é formada a espécie cataliticamente ativa (FINELS; FAJULA; HUELA, 2014).

**Figura 40: Mecanismos de dimerização/isomerização do etileno para complexos de níquel-β-diimina heterogeneizados em um suporte mesoporoso**



Fonte: Autor

Os ciclos catalíticos de isomerização e dimerização do etileno estão apresentados na Figura 40. Após a formação da espécie cataliticamente ativa (fórmula estrutural em azul da Figura 40) ocorre a coordenação do etileno (1), seguida da inserção desta olefina na ligação metal-hidreto (2). Um novo etileno é coordenado ao complexo (3) e inserido na ligação metal-alquil pelo carbono  $\alpha$  (4). A partir da formação desta espécie, o sistema pode fazer o ciclo da dimerização, promovendo a  $\beta$ -eliminação de hidrogênio, formando uma nova ligação metal hidreto (5, 6 e 7) e reiniciando o ciclo catalítico. No entanto, o sistema pode se desenvolver no sentido da isomerização, com o hidreto sendo inserido no carbono  $\alpha$  (8), seguido de uma  $\beta$ -eliminação (9). As duas conformações (*cis* e *trans*) serão formadas dependendo de

onde a metila ligada ao carbono  $\beta'$  estiver (acima ou abaixo do plano, visto que a ligação tem livre giro.

## Considerações Gerais

De acordo com o que foi apresentado e tendo em vista que se propõe a apresentar a influência do tipo de suporte, do tipo de morfologia e do tipo de ligante em uma oligomerização heterogeneizada do etileno, as descrições teóricas se propuseram a solidificar uma base para referendar as justificativas dos resultados. Para isso, foi abordado primeiramente, uma visão genérica dos materiais mesoporosos, explicando brevemente o desenvolvimento da compreensão do seu mecanismo de síntese, seguido de uma breve explicação das principais técnicas que são utilizadas para a caracterização destes materiais. Sendo mais específico, foi trazido mais detalhes sobre os materiais mesoporosos KIT-6 e SBA-15, desde sua primeira síntese, características, aplicações e mecanismo de formação. Devido ao enfoque desta tese nas diferentes morfologias da SBA-15, foram abordadas as principais explicações sobre a formação destas diferentes estruturas morfológicas.

Tendo em vista a aplicação dos materiais mesoporosos na oligomerização do etileno, foram trazidas as principais técnicas de formação dos compostos híbridos, sua definição, seu mecanismo, principais aplicações e, enfocando no objetivo desta tese, foram apresentados os principais trabalhos com catalisadores heterogeneizados de etileno complexadas com

níquel publicados mais recentemente, além de uma explicação do mecanismo que envolve o ciclo catalítico estudado.



## 2

# O desenvolvimento dos materiais

**N**este capítulo serão descritas algumas das metodologias experimentais dos materiais sintetizados, os reagentes envolvidos em cada etapa e os métodos empregados para a realização dos experimentos.

Em virtude deste livro ser parte de uma tese de doutorado, neste capítulo será descrita a síntese da KIT-6 tradicional e apenas a SBA-15 de morfologia fibrosa. No entanto, quanto à síntese do ligante e, principalmente, a formação do material híbrido (orgânico-inorgânico) será feita uma descrição mais detalhada, por se tratar de um procedimento muito específico e tema principal deste livro.

# Síntese dos Materiais mesoporosos e dos compostos orgânicos

Para investigar a influência da morfologia de partícula, foram sintetizados materiais do tipo SBA-15 com morfologias distintas: da SBA-15 de morfologia fibrosa, SBA-15 de morfologia fibrosa com poro menor, SBA-15 de morfologia de plaqueta alargada, SBA-15 de morfologia de bastão e SBA-15 de morfologia de plaqueta hexagonal. Para investigar o efeito da morfologia de canal, foi sintetizado o material do tipo KIT-6.

## Síntese da SBA-15 fibra

A síntese da amostra de SBA-15 na morfologia tradicional de fibra foi feita com base no trabalho de Zhao *et al.* (1998a). O gel de síntese tem a seguinte proporção de composição molar:

1 TEOS : 0,017 P123 : 5,9 HCl : 194 H<sub>2</sub>O

O polímero foi dissolvido em água na temperatura de 35°C em presença de ácido clorídrico 37%. Foi adicionado gota a gota o TEOS com o sistema em agitação. Após 3h, a mistura reacional foi transferida para um pote de teflon e colocado na estufa a 100°C por 48h. Passado este tempo, o sistema foi resfriado e filtrado com água destilada até atingir pH neutro. A massa sólida produzida foi secada a 60°C por

12h e calcinada a 600°C por 5 horas com rampa térmica de 2º/min. O fluxo de ar foi de  $\pm 50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## Síntese da Kit-6

Para esta produção de KIT-6 foi usado como referência o trabalho de Kleitz, Choi e Ryoo (2003). O gel de síntese tem a seguinte composição molar:

1 TEOS : 0,017 P123 : 1,83 HCl : 195 H<sub>2</sub>O : 1,31  
Butanol

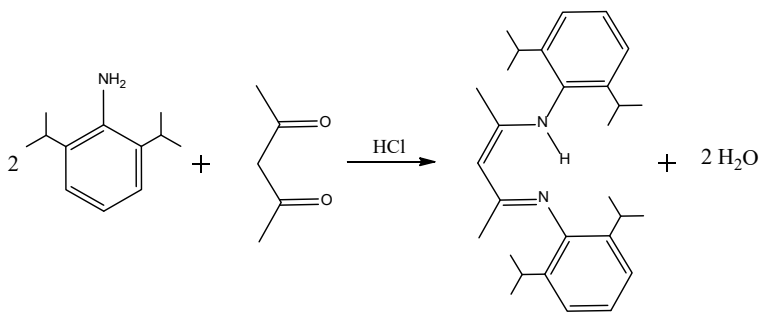
O polímero foi dissolvido em água com ácido clorídrico 37%. Sob agitação e na temperatura de 35°C foi adicionado o butanol e após 1 hora, foi colocado o TEOS. A reação permaneceu por 24h nas mesmas condições de temperatura e agitação. O tratamento hidrotérmico foi feito a 100°C por 24h. O produto foi filtrado até atingir pH neutro, seco a 60°C por 12h e calcinado a 600°C por 5h com rampa térmica de 2º/min e fluxo de ar de  $\pm 50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## Síntese do ligante orgânico 2-(2,6-diisopropilfenil) amino-4-(2,6-diisopropilfenil) imino-2-penteno (L1)

A  $\beta$ -diimina com o ligante L1 foi sintetizada com base na referência do trabalho de Feldman *et al.* (1997). Em um balão Schlenk de 1000 mL foram adicionados 600 mL de etanol, 70 mL (334 mmol) de 2,6-diisopropilanilina, 15 mL

(145 mmol) de 2,4-pentanediona, 12 mL (390 mmol) de ácido clorídrico. O sistema ficou sob agitação magnética num sistema de refluxo por 72 horas a 80°C. Passado este período, o solvente foi retirado sob vácuo. No sólido formado, foi adicionada 200 mL de diclorometano e 100 mL de uma solução saturada de carbonato de sódio para ajuste do pH, levando à formação de um sistema bifásico. A fase aquosa foi descartada e, à fase orgânica, foi adicionado sulfato de sódio anidro. A solução foi filtrada e concentrada a pressão reduzida. O ligante foi cristalizado pela adição de metanol a frio. Este material ficou sob refrigeração por 24 horas. O ligante foi recristalizado pela solubilização em diclorometano e a adição de metanol a frio. O produto foi lavado com três alíquotas de metanol frio e seco sob pressão reduzida. Foi obtido 10,25 g de um material sólido branco. O rendimento da reação foi de 52%. A Figura 41 ilustra a síntese descrita.

**Figura 41: Esquema da síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno**

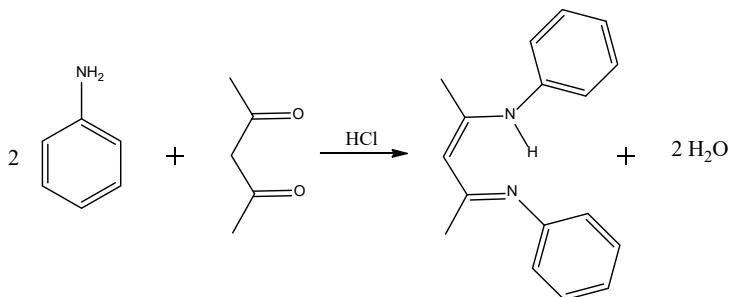


Fonte: Autor

## Síntese do ligante orgânico 2-fenilamino-4-fenilimino- 2-penteno (L2)

A  $\beta$ -diimina com o ligante L2 foi sintetizada tendo como referência teórica o trabalho de Tang *et al.* (2006) adaptado. Em atmosfera de argônio, foi adicionado num Schlenk 36 mL (400 mmol) de anilina destilada e 20,5 mL (200 mmol) de acetilacetona. Com agitação magnética e usando um banho de gelo, foi adicionado gota a gota 8,3 mL de ácido clorídrico concentrado. O sistema ficou à temperatura ambiente e com agitação magnética por 48 horas. Após este período, foi observada a formação de um sólido amarelo que foi separado por filtração. O sólido recolhido foi lavado com hexano e neutralizado com 100 mL de uma solução saturada de carbonato de potássio. À fase orgânica, foi adicionado sulfato de magnésio previamente desidratado na estufa. Essa mistura foi filtrada e lavada extensivamente com diclorometano. O filtrado foi concentrado por evaporação à pressão reduzida e cristalizado com metanol. Toda esta síntese foi feita em duplicata, produzindo uma massa total do ligante de 27,2 g, com um rendimento de 27%. A Figura 42 ilustra a síntese descrita.

Figura 42: Síntese do ligante 2-fenilamino-4-fenilimino-2-penteno



Fonte: Autor

## Síntese do Complexo Heterogeneizado de Níquel (Precursor catalítico)

Para fazer o estudo completo da oligomerização do etileno utilizando catalisadores suportados foi necessário o desenvolvimento das seguintes etapas que serão descritas:

Funcionalização do ligante com cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS).

Ancoramento do ligante funcionalizado no suporte mesoporoso.

Síntese do precursor catalítico de níquel.

Testes Catalíticos.

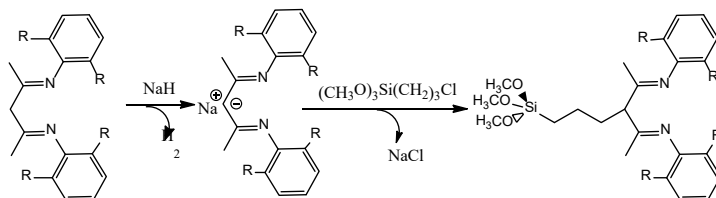
Testes de Reciclo.

## Funcionalização do ligante com CPTMS

Para a execução dessa etapa foi necessário realizar o procedimento de separação do hidreto de sódio do óleo mineral. Em um Schlenk, foi pesado cerca de 4,0 g da mistura NaH/óleo mineral e adicionado 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . O sistema ficou à temperatura ambiente com agitação magnética. Após dez minutos, a agitação foi desligada e a mistura permaneceu dez minutos em repouso para a decantação do sólido e a fase líquida foi removida com pipeta Pasteur. Esse procedimento foi repetido. Uma vez evaporado o solvente, o NaH isolado foi pesado em dois Schlenks distintos nos seguintes valores: 513mg (para o ligante L1) e 588mg (para o ligante L2). Foi adicionado 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em cada um desses materiais pesados, chamados de Reagentes 1. Em dois novos Schlenks foram pesadas as massas de 3,35g do ligante L1 e 2,67g do ligante L2, chamados de Reagentes 2. Os materiais Reagentes 1 foram adicionados aos Reagentes 2, referente ao seu respectivo ligante. Os sistemas permaneceram com agitação magnética por 30 minutos à temperatura de 35°C. Houve desprendimento de  $\text{H}_{2(g)}$ . Após a remoção do solvente por pressão reduzida, foi adicionado nessa ordem 5 mL de THF, 5 mL de tolueno e, para o sistema do ligante L1, foram adicionados 1,45 mL de CPTMS e, para o sistema do ligante L2, foram adicionados 1,79 mL de CPTMS em cada um dos dois Schlenks. A solução ficou sob refluxo a 80 °C durante 4 horas. O NaCl formado e o NaH em excesso foram

removidos por centrifugação. Os sobrenadantes contendo os ligantes funcionalizados foram utilizados imediatamente. Essas reações estão representadas na Figura 43.

Figura 43: Etapas da síntese do ligante funcionalizado. Quando R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> é o ligante L1 quando R = H é o ligante L2



Fonte: Autor

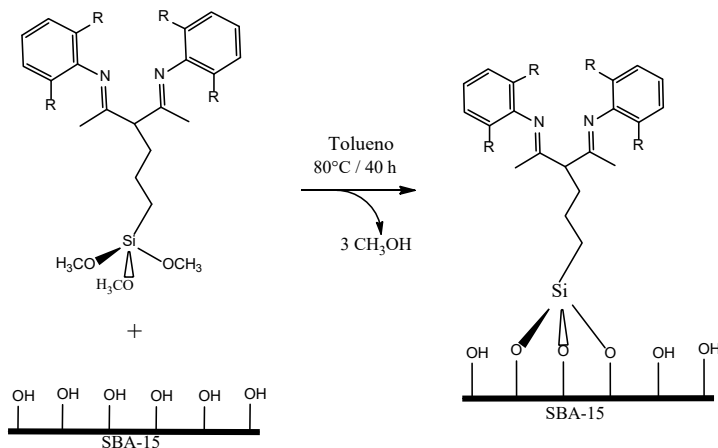
## Ancoramento do ligante funcionalizado ao suporte mesoporoso

Em um Schlenk, sob atmosfera de argônio, foi adicionado o material mesoporoso ativado junto com 80 mL de tolueno. A este sistema e sob agitação magnética, foi adicionado o sobrenadante (fase líquida) da centrifugação na suspensão tolueno/mesoporoso. Este novo sistema ficou sob agitação magnética por 40 h a 80°C em refluxo. Após esta etapa, o produto foi filtrado em um filtro Schlenk sob atmosfera de argônio e lavado com 120 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O material ancorado foi seco à baixa pressão e submetido à análise de CHN. O processo de ancoramento está ilustrado na Figura 44. Nesta figura está sendo mostrado o ancoramento



na SBA-15, mas a mesma figura serve para ilustrar o processo de ancoramento na KIT-6.

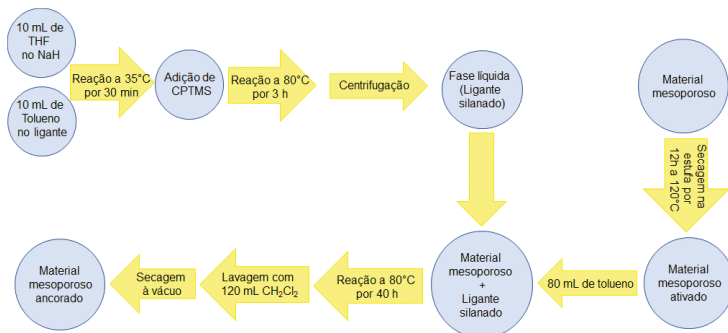
Figura 44: Ancoramento do ligante funcionalizado ao suporte mesoporoso. Quando  $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  é o complexo com o ligante L1, quando  $R = \text{H}$  é o complexo com o ligante L2.



Fonte: Autor

Com o objetivo de trazer mais clareza à compreensão das etapas de formação do material mesoporoso ancorado ao ligante silitado, as duas etapas descritas acima estão resumidas na Figura 45.

**Figura 45: Esquema das etapas de ancoramento do material mesoporoso no ligante sililado**



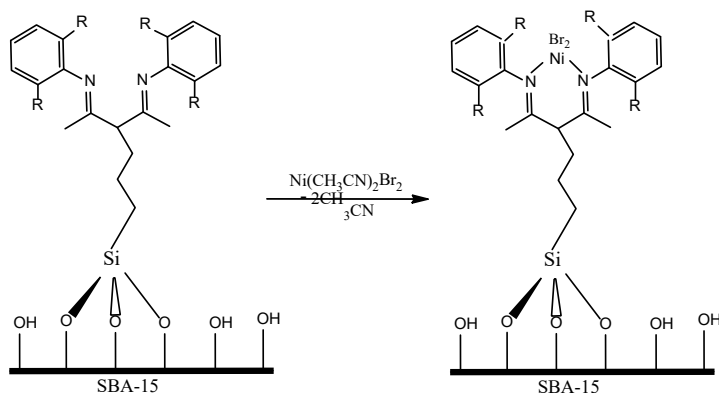
Fonte: Autor.

## Síntese do precursor catalítico de Níquel

Para adicionar o níquel na estrutura foi necessário fazer o aduto de níquel,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ . Sua síntese foi feita com base no trabalho de Hathaway e Holah (1964). Em um balão Schlenk e sob atmosfera de argônio, foram adicionadas 4,981 g de brometo de níquel e 240 mL de acetonitrila. O meio reacional ficou à temperatura de 80°C em agitação num sistema de refluxo. O aparecimento de uma coloração fortemente azulada indicou o término da reação. A solução foi concentrada até o surgimento de um sólido amarelo, filtrado e lavado com acetonitrila. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O rendimento da reação foi de 88%.

A quantidade de aduto de níquel utilizada para a síntese do complexo heterogeneizado de níquel foi calculada com base no teor de nitrogênio (determinado pelo resultado do CHN). Uma massa de aduto de níquel foi suspensa em 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e adicionada a uma suspensão formada pelo material ancorado (híbrido) e 40 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Os materiais ficaram reagindo por 5 dias à temperatura ambiente com agitação magnética. O produto desta reação, sob atmosfera de argônio, foi lavado com 120 mL de acetonitrila e seco à baixa pressão. O precursor catalítico formado foi submetido a análise de EAA para a determinação do teor de níquel. O esquema da síntese é ilustrado na Figura 46. Nesta figura está sendo mostrado o ancoramento na SBA-15, mas a mesma figura também ilustra o processo de ancoramento na KIT-6.

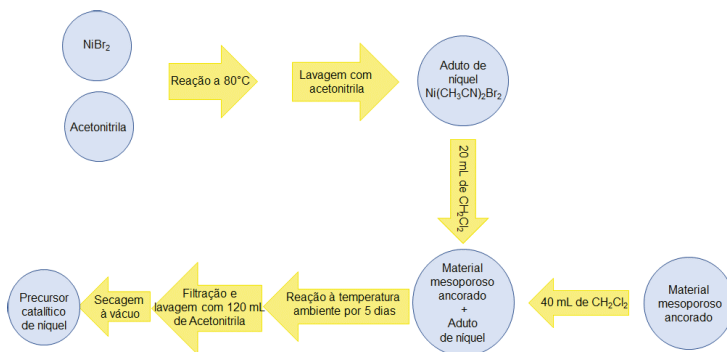
**Figura 46: Síntese do precursor catalítico. Quando  $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  é o precursor com o ligante L1, quando  $\text{R} = \text{H}$  é o precursor com o ligante L2**



Fonte: Autor

A Figura 47 mostra um esquema das etapas envolvidas para a obtenção do precursor catalítico de níquel.

Figura 47: Esquema das etapas de síntese do precursor catalítico ancorado no material mesoporoso



Fonte: Autor

### 3

## Os resultados analíticos

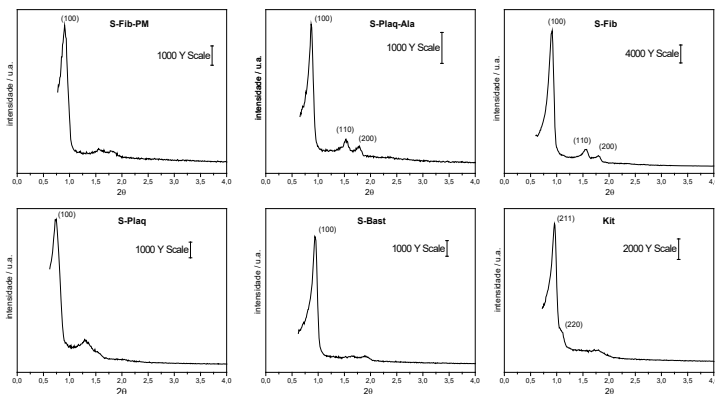
**E**ste tópico será desenvolvido, abordando em um primeiro momento, as caracterizações dos materiais mesoporosos e dos ligantes sintetizados. Em um segundo momento, será dada ênfase às caracterizações dos ancoramentos, à formação dos complexos heterogeneizados e aos ensaios catalíticos na oligomerização do etileno.

### Caracterização dos compostos mesoporosos

A primeira caracterização dos compostos mesoporosos foi realizada por DRX, analisando o material produzido sem calcinar. Uma vez constatada a formação do material mesoporoso com boa organização estrutural, foi realizada a calcinação e feita nova análise de DRX, de sortometria, de

termogravimetria e de microscopia eletrônica. Na apresentação deste trabalho, serão exibidos apenas os difratogramas dos materiais calcinados. A Figura 48 mostra os difratogramas de DRX das cinco amostras calcinadas de SBA-15 (S-Fib-PM, S-Plaq-Ala, S-Fib, S-Plaq e S-Bast) e de KIT-6 (kit).

Figura 48: Difratograma de DRX das amostras de SBA-15 e de KIT-6 calcinadas, identificadas como S-Fib-PM (SBA-15 de morfologia fibrosa com poro menor), S-Plaq-Ala (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada), S-Fib (SBA-15 de morfologia fibrosa), S-Plaq (SBA-15 de morfologia plaqueta) e S-Bast (SBA-15 de morfologia bastão) e kit (KIT-6)



Fonte: Autor

Pela análise dos difratogramas da Figura 48, é possível observar entre  $2\theta = 0,8 - 2^\circ$ , os índices de Miller característicos das amostras de SBA-15, representados pelos três picos (100), (110) e (200), indicando uma estrutura bidimensional de simetria hexagonal  $P6mm$ , e os índices de Miller que caracterizam a KIT-6 com os dois picos (211) e (220), indicativos da existência de grandes domínios ordenados de mesoestrutura bi contínua

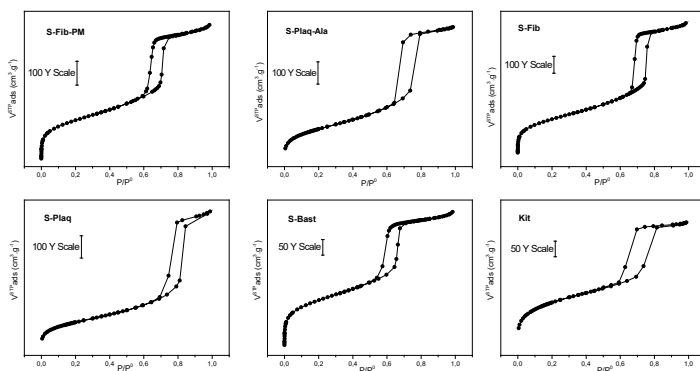
pura, estruturado tridimensionalmente com simetria cúbica  $Ia\bar{3}d$ . Além disso, a ausência de picos em ângulos maiores é um grande indicativo de que o material não é cristalino, como se espera neste tipo de produto amorfo (ZHAO *et al.*, 1998a; KLEITZ; CHOI; RYOO, 2003; SCHWANKE *et al.*, 2016; DONG *et al.*, 2017). A SBA-15 fibra (S-Fib) foi o material com o melhor difratograma de DRX, mostrando que este é o material, dentre aqueles que foram sintetizados, com o melhor grau de organização.

A Figura 49 apresenta as isotermas de sorção de  $N_2$  e a distribuição do tamanho de poros. A análise das isotermas de sorção de  $N_2$  indicam a formação de canais de mesoporos cilíndricos por apresentarem isotermas do tipo IV (pela classificação mais atualizada da IUPAC, do tipo IVa) (THOMMES *et al.*, 2015). Essa isoterma se caracteriza pela presença de um platô de saturação final, por um acentuado aumento no volume adsorvido de nitrogênio em pressões relativas mais elevadas numa região chamada de zona de condensação capilar e, no caso da isoterma do tipo IVa, da histerese do tipo H1, indicando a existência de uma faixa estreita de mesoporos uniformes (THOMMES *et al.*, 2015).

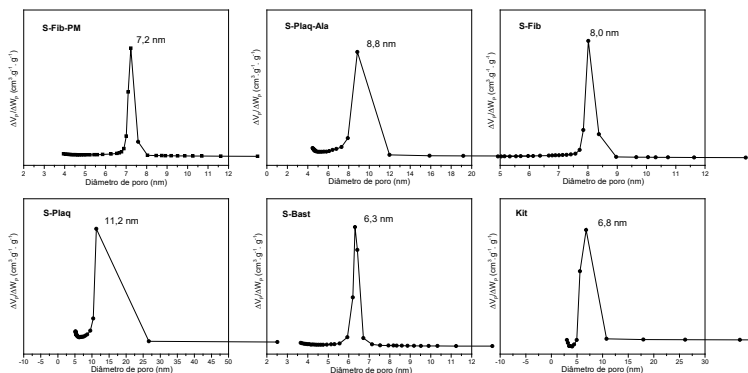
Os resultados das medidas de diâmetro de poro, obtidas pelo método BJH e corrigidas pelo método VBS, tiveram valores entre 6,3 e 11,2 nm para as amostras de SBA-15 e 6,8 nm para as amostras de KIT-6, que são valores típicos de tamanho de poros de sílicas mesoporosas usando P123 como *template* (LONG *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2018). Como a SBA-15 têm celas hexagonais e a KIT-6 celas cúbicas, o cálculo dos parâmetros de rede  $a_0$  são distintos. Sendo assim, foi utilizada

a expressão para as amostras de SBA-15 e a expressão para as amostras de KIT-6. Consequentemente, as espessuras da parede ( $W_p$ ) também terão dois métodos de cálculo distintos. Para as amostras de SBA-15, a fórmula adotada é e para a amostra de KIT-6, a determinação da espessura se dá pela expressão (ZHAO *et al.*, 1998a; WANG *et al.*, 2014).

**Figura 49: Isotermas de sorção de  $N_2$  e as curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras de SBA-15 e de KIT-6 calcinadas, identificadas como S-Fib-PM (SBA-15 de morfologia fibrosa com poro menor), S-Plaq-Ala (SBA-15 de morfologia fibrosa), S-Plaq (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada), S-Fib (SBA-15 de morfologia fibrosa), S-Bast (SBA-15 de morfologia bastão) e kit (KIT-6)**







Fonte: Autor

Informações mais detalhadas sobre a estrutura dos poros dos materiais sintetizados estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físicas dos mesoporosos sintetizados

AMOSTRAS	$A_{BET}$ ( $M^2 \cdot G^{-1}$ )	$A_{MI}$ ( $M^2 \cdot G^{-1}$ )	$V_T$ ( $CM^3 \cdot G^{-1}$ )	$V_{ME}$ ( $CM^3 \cdot G^{-1}$ )	$D_p$ (NM)	$A_0$ (NM)	$W_t$ (NM)
S-Fib-PM	701	86	0,91	0,87	7,2	11,2	4,0
S-Plaq-Ala	613	16	0,97	0,96	8,8	11,8	3,0
S-Fib	840	43	1,23	1,21	8,0	11,1	3,1
S-Plaq	542	52	1,00	0,98	11,2	13,7	2,5
S-Bast	638	117	0,71	0,66	6,3	10,9	4,3
Kit	615	61	0,66	0,63	6,8	22,5	4,5

$A_{BET}$  é a área total específica obtida pelo método BET. -  $A_{MI}$  é a área de microporos obtida pelo método t-plot. -  $V_T$  é o volume total de poros obtido a uma pressão relativa  $P/P^0$  de 0,98. -  $V_{MI}$  é o volume de microporo e  $V_{Me}$  é o volume de mesoporo obtidos pelo método  $\alpha$ -plots. -  $D_p$  é o diâmetro de poro obtido pelo método BJH corrigido pelo método VBS. -  $a_0$  é o parâmetro de rede.  $W_t$  é a espessura da parede.

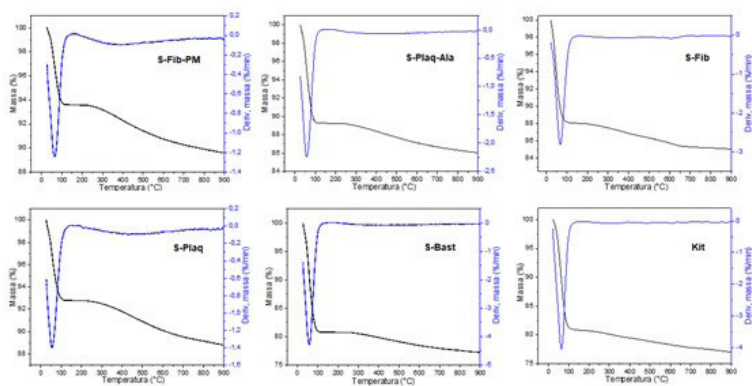
Fonte: Autor

Como está mostrado na Tabela 1, existem duas SBA-15 de morfologia fibrosa com diâmetro de poro diferentes (8,0 e 7,2 nm). Essa variação foi obtida diminuindo a temperatura e aumentando o tempo do tratamento hidrotérmico de 100°C por 48h para 80°C por 72h. Além disso, essa menor temperatura e maior tempo, favoreceram a formação de um material mais microporoso (86 contra 46 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) (GALARNEAU *et al.*, 2003). A SBA-15 bastão foi o material mesoporoso com o maior teor de microporos. Tanto a formação da morfologia como esse mais alto teor de microporos são atribuídos à agitação mecânica a 500 rpm e à temperatura de síntese de 45°C (LEE *et al.*, 2010). A SBA-15 plaqueta foi o material que apresentou o maior diâmetro de poro e menor espessura de parede (11,2 nm e 2,5 nm, respectivamente). A formação destas propriedades é atribuída ao uso do NH<sub>4</sub>F na síntese, uma vez que os íons fluoretos hidrolisam o TEOS gerando oligômeros grandes, que *não podem penetrar profundamente na coroa das micelas* devido aos seus tamanhos, levando à *formação de paredes menos espessas e poros maiores* (BJÖRK; DERLIND; ODEN, 2013).

As análises térmicas dos materiais calcinados estão mostradas na Figura 50. Até 100°C há eliminação de água fisiossorbida por um processo endotérmico com redução de massa entre 5 e 10% para as SBA's-15 (KLEITZ; SCHMIDT; SCHUTH, 2003). Para a KIT-6, a diminuição de massa é um pouco maior (cerca de 20%) devido à presença de butanol residual. Em temperaturas superiores, as perdas de massa estão associadas ao processo exotérmico de decomposição de polímero residual nos microporos com liberação de CO<sub>2</sub>

e, nas temperaturas superiores a 300°C, a desidroxilação dos grupos silanóis (BENAMOR *et al.*, 2012).

Figura 50: Análises termogravimétricas dos materiais mesoporosos calcinados, identificadas como S-Fib-PM (SBA-15 de morfologia fibrosa com poro menor), S-Plaq-Ala (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada), S-Fib (SBA-15 de morfologia fibrosa), S-Plaq (SBA-15 de morfologia plaqueta) e S-Bast (SBA-15 de morfologia bastão) e kit (KIT-6)



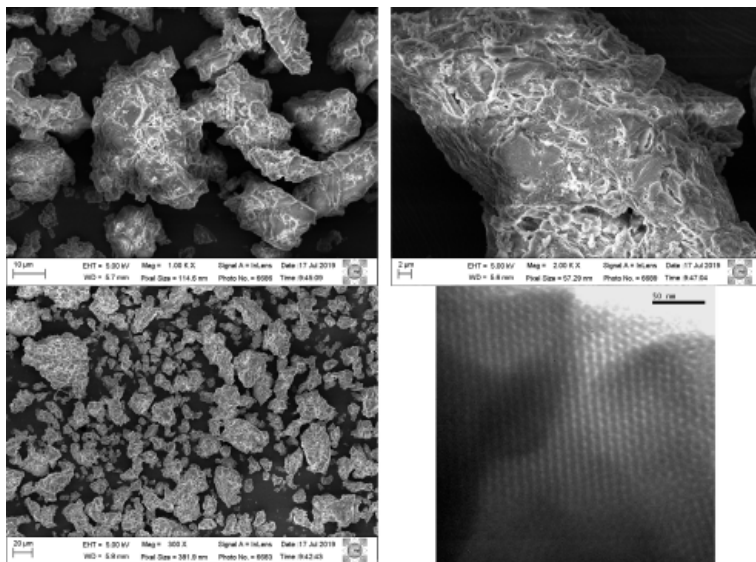
Fonte: Autor

A morfologia de cada um destes materiais foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura e estão apresentadas nas Figuras 51 a 56.

As morfologias de fibra tradicional demonstram a típica formação do material por um sistema de agregação de partículas primárias ao longo de um eixo longitudinal (ZHAO *et al.*, 1998a). A atribuição da morfologia de plaqueta alargada está baseada no trabalho de Linton *et al.*, (2009a). A KIT-6 tem aspecto morfológico de cubos facetados irregulares (KIM *et al.*, 2002). Pelas imagens de microscopia eletrônica

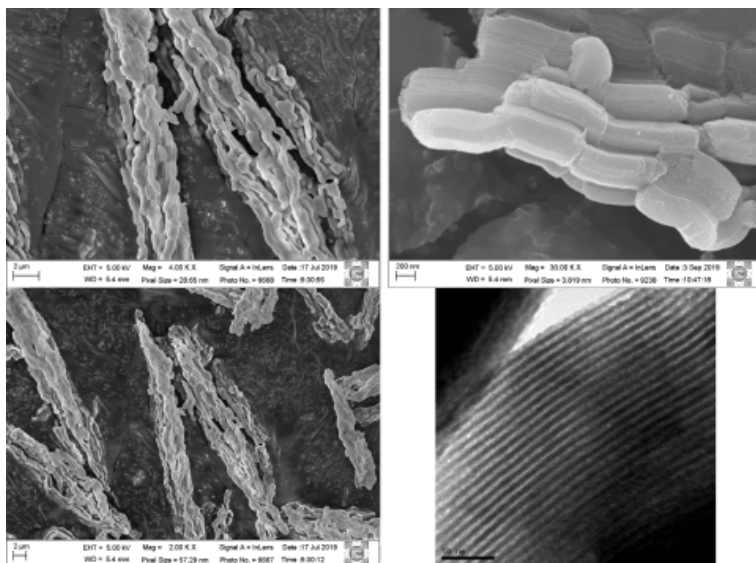
de transmissão, é possível verificar a formação dos canais de mesoporos pelo eixo [010] com boa formação.

Figura 51: Imagens de MEV e MET da amostra calcinada de KIT-6 (kit).

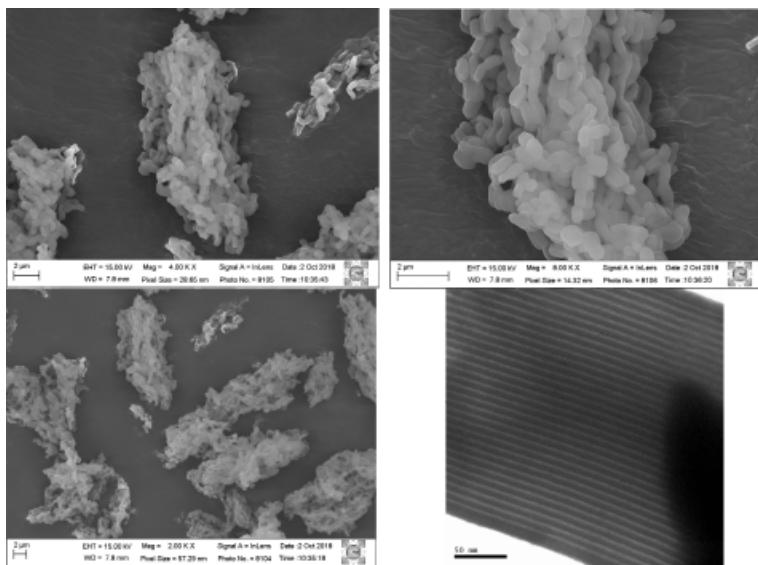


Fonte: Autor

Figura 52: Imagens de MEV e MET da amostra calcinada de SBA-15 de morfologia fibrosa (S-Fib)

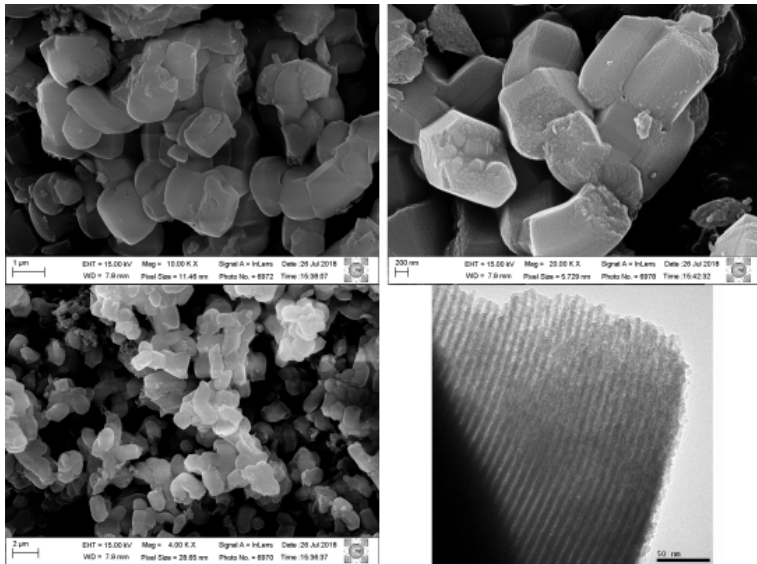


Fonte: Autor.



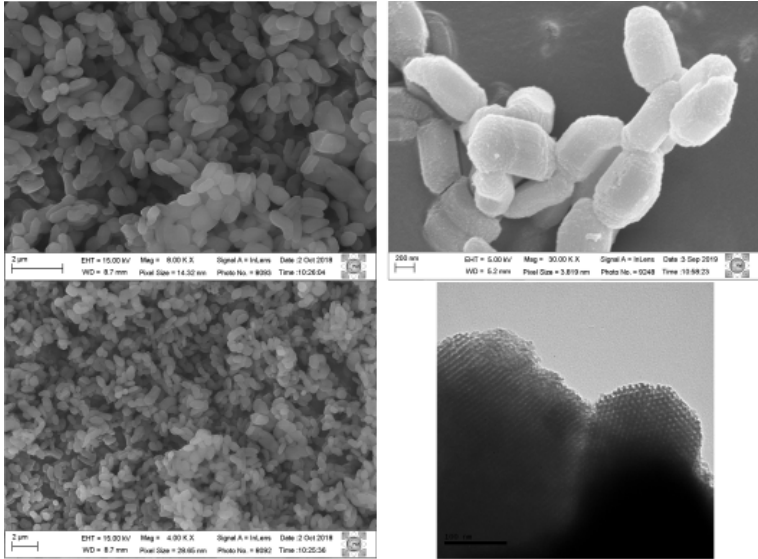
Fonte: Autor

Figura 54: Imagens de MEV e MET da amostra calcinada de SBA-15 de morfologia de plaqueta alargada (S-Plaqa-Ala)



Fonte: Autor

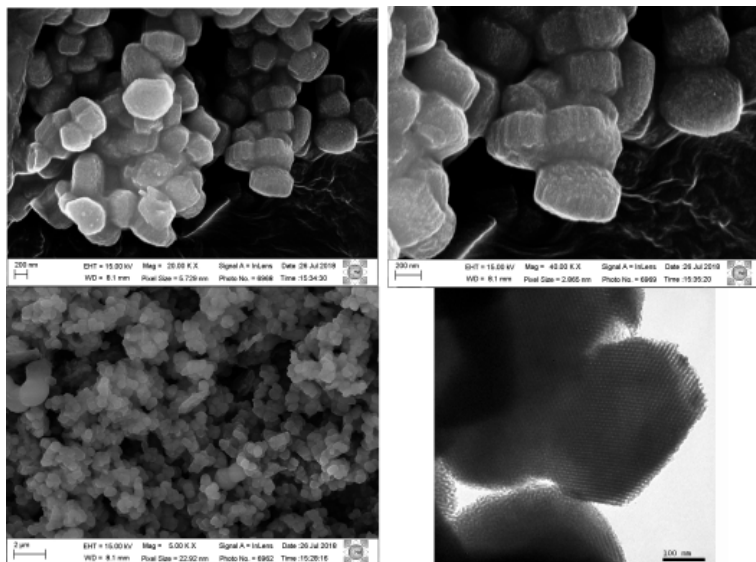
Figura 55: Imagens de MEV e MET da amostra calcinada de SBA-15 de morfologia de bastão (S-Bast)



Fonte: Autor



Figura 56: Imagens de MEV e MET da amostra calcinada de SBA-15 de morfologia de plaqueta (S-Plaço)



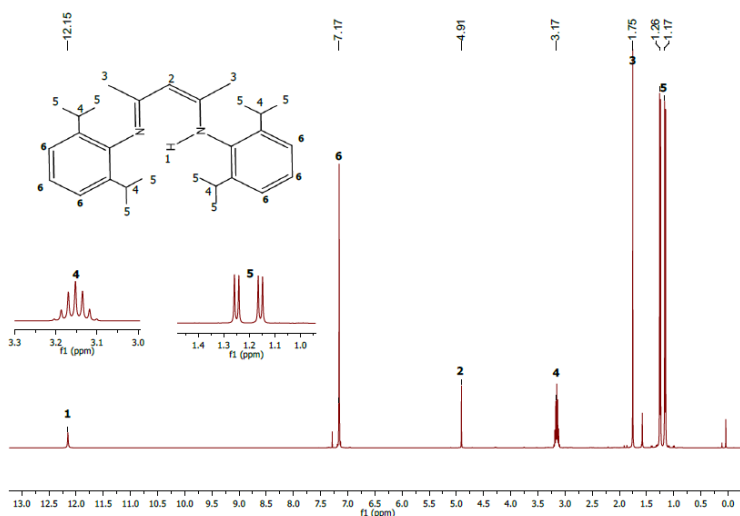
Fonte: Autor

De acordo com as caracterizações dos compostos mesoporosos apresentadas, os materiais foram sintetizados conforme o esperado, como apresentados pelos resultados de DRX. As imagens de microscopia demonstram que a KIT-6 e as diferentes morfologias de SBA-15 foram formadas, assim como, os resultados de sortometria indicam que todos os materiais produzidos têm elevada área superficial, elevados volume de mesoporos e diâmetro de poros, características necessárias para serem aplicados como suporte ao ancoramento do ligante, à complexação do níquel e à catálise heterogeneizada.

# Caracterização dos ligantes L1 e L2

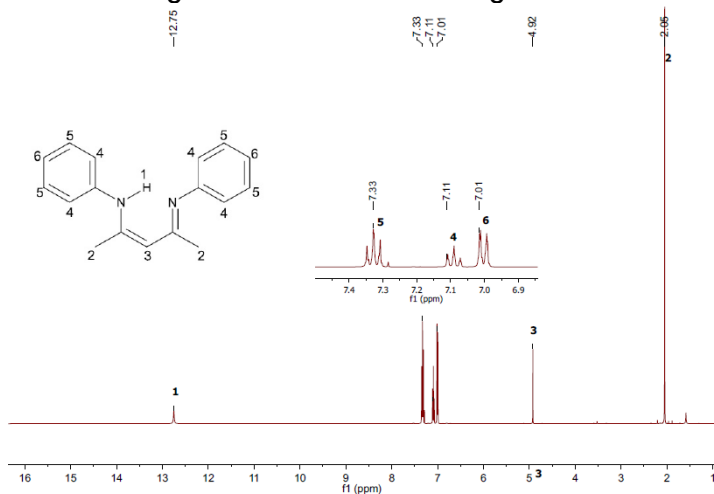
A caracterização dos ligantes sintetizados foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio. As Figuras 57 e 58 apresentam estes espectros para os ligantes L1 e L2, respectivamente.

Figura 57: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  do ligante L1



Fonte: Autor

Figura 58: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  do ligante L2



Fonte: Autor

A Tabela 2 apresenta as atribuições de cada pico, a quantidade de hidrogênio, o seu grupo de origem e o seu deslocamento. As atribuições “s” são para singlete, “d” são para dubleto, “t” são para triplete e “m” é para multiplete.

**Tabela 2: Atribuições aos espectros de RMN-<sup>1</sup>H para os ligantes L1 e L2.**

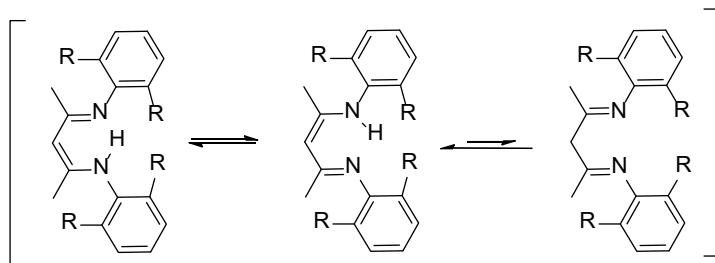
LIGANTE	ATRIBUIÇÕES	Δ (PPM)
L1 C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub>	s, 1H, N-H	12,15
	s, 6H ArH	7,17
	s, 1H, β-CH	4,91
	m, 4H, <sup>i</sup> Pr -CH	3,17
	s, 6H, α-CH <sub>3</sub>	1,75
	d, 12H, <sup>i</sup> Pr-CH <sub>3</sub>	1,26
L2 C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	d, 12H, <sup>i</sup> Pr -CH <sub>3</sub>	1,17
	s, 1H, H-N	12,75
	t, 4H, <i>m</i> -ArH	7,33
	t, 2H, <i>p</i> -ArH	7,11
	t, 4H, <i>o</i> -ArH	7,01
	s, 1H, β-CH	4,92
s, 6H, α-CH <sub>3</sub>	2,05	

Fonte: Autor.

A análise dos espectros de hidrogênio dos ligantes indica que os materiais sintetizados estão em um grau de pureza qualitativamente adequado para serem usados na formação do precursor catalítico. Além disso, o grande deslocamento do H em 12,15 ppm e 12,75 ppm demonstram a tautomeria imino-enamina, gerando a forma isomérica conformacional de enamina, mostrado na Figura 59 (BROWNSTEIN; GABE; PRASAD, 1983). Interessante observar que o ligante L1 tem 6 hidrogênios aromáticos que são de difícil distinção pela ótica da espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H, mas não impossível. Praticamente todo ligante que está na solução

está na forma representada na Figura 57, o que quer dizer que em 100% do tempo essa é uma molécula assimétrica, portanto existe sim a distinção. A alta polarização da ligação N-H faz com que o nitrogênio vizinho, que tem um par de elétrons livres, seja altamente atraído pelo hidrogênio deficiente em elétrons. Assim, fica uma tendência à aromaticidade no centro da molécula, onde esse hidrogênio será muito lábil. A molécula, mesmo assim, tem livre giro na ligação do carbono 3 (Figura 57) da dicetona e a conformação onde os grupos volumosos estão separados pode ser favorecida. Embora, analisando a estrutura da molécula seja evidente a distinção, devido à ressonância da ligação dupla por entre os átomos de carbono e nitrogênio, os hidrogênios ficam indistintos pela resolução do equipamento utilizado. Outro aspecto interessante de análise está no espectro do ligante L2. Embora os hidrogênios em *orto* (carbono 4 da Figura 58) fiquem mais próximos ao nitrogênio, os hidrogênios em *meta* (carbono 5 da Figura 58) é o mais deficiente em elétrons, o mais desblindado, e por este motivo é o que aparece mais à esquerda no espectro de RMN-<sup>1</sup>H mostrado na Figura 58.

Figura 59: Representação do tautomerismo imino-enamina para os ligantes sintetizados. Quando R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> é o ligante L1, quando R = H é o ligante L2



Fonte: Autor

Como uma complementação, os ligantes também foram caracterizados por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e estão mostrados na Tabela 3. Os resultados experimentais foram comparados com os valores calculados e mostraram grande concordância.

Tabela 3: Análise Elementar de CHN para os ligantes L1 e L2.

AMOSTRA	ELEMENTO	VALORES CALCULADOS	VALORES EXPERIMENTAIS
C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub>	C	83,25%	83,83%
	H	10,05%	10,34%
	N	6,70%	6,73%
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	C	81,56%	81,68%
	H	7,25%	7,67%
	N	11,19%	10,95%

Fonte: Autor

Conforme foi apresentado, os ligantes foram sintetizados estruturalmente conforme o esperado, com rendimentos

de 52% para L1 e de 27% L2. Qualitativamente, os resultados de RMN e de CHN demonstram que os graus de pureza de L1 e de L2 estão adequados para serem utilizados no ancoramento aos materiais mesoporosos produzidos.

## Caracterização dos complexos heterogeneizados

As quantidades de ligante incorporado ao material mesoporoso e de níquel complexado ao ligante estão indicadas na Tabela 4.

Tabela 4: Análise elementar de CHN e EAA dos materiais heterogeneizados.

AMOSTRA	%C	%H	%N	%NI	TEOR DE LIGANTE (MMOL/G) A	TEOR DE NI (MMOL/G) B
S-Plaq-Ala-L1-Ni	4,97	1,48	0,31	0,29	110,70	49,40
S-Plaq-Ala-L2-Ni	7,66	1,71	0,15	0,15	53,60	25,55
S-Plaq-L2-Ni	7,04	1,51	0,18	0,14	64,30	23,85
S-Fib-L2-Ni	9,41	2,31	0,45	0,33	160,70	56,22
S-Fib-PM-L2-Ni	7,68	1,92	0,18	0,29	64,30	49,40
S-Bast-L2-Ni	6,85	1,60	0,19	0,14	66,10	23,85
Kit-L2-Ni	8,48	2,05	0,28	0,23	100,00	39,18

<sup>a</sup> é calculado do %N obtido pela análise elementar. - <sup>b</sup> é o conteúdo de níquel no complexo heterogeneizado obtido por EAA.

Fonte: Autor

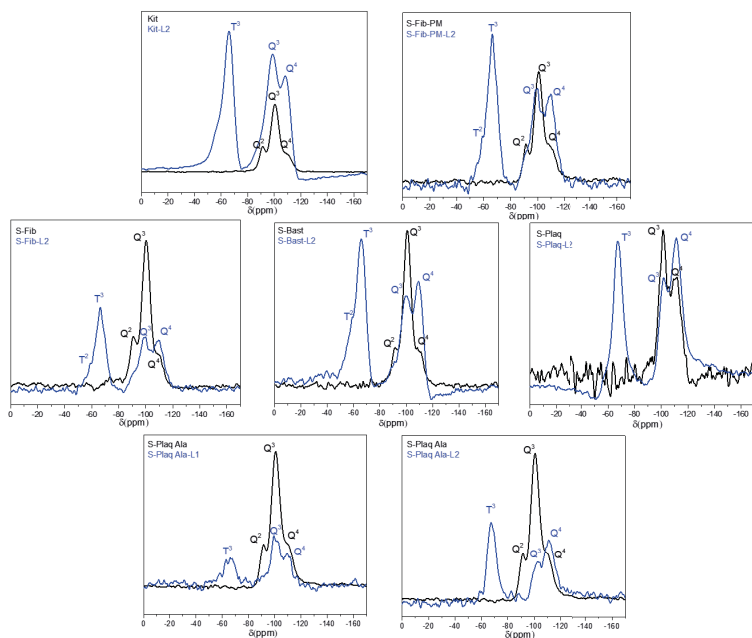
Comparando os materiais com o ligante L2, o de maior teor de ligante e de níquel foi a SBA-15 de morfologia fibrosa (160  $\mu\text{mol/g}$  de ligante e 56,22  $\mu\text{mol/g}$  de Ni). Aquele com o menor teor de ligante foi a plaqueta alargada (53,60  $\mu\text{mol/g}$ ) e o de menor teor de níquel foram as SBA-15 de morfologia de plaqueta e bastão (23,85  $\mu\text{mol/g}$  de Ni). Essas diferenças não podem ser atribuídas às diferenças de tamanho de poro, uma vez que a morfologia plaqueta tem o maior tamanho de poro, mas sim à sua maior área, maior volume total de poros e, principalmente, pelo seu melhor grau de organização, observado pelo seu difratograma de DRX, já mostrado na Figura 48.

A comprovação da heterogeneização dos materiais mesoporosos é feita pelos espectros de RMN-<sup>29</sup>Si CP-MAS mostrados na Figura 60.

**Figura 60: Espectros de RMN-<sup>29</sup>Si CP-MAS dos materiais mesoporosos das amostras de SBA-15 e de KIT-6 calcinadas com o ligante ancorado (azul) e sem os ligantes ancorados (preto), identificados como kit (KIT-6), kit-L2 (KIT-6 com o ligante L2 ancorado), S-Fib-PM (SBA-15 de morfologia fibrosa com poro menor), S-Fib-PM-L2 (SBA-15 de morfologia fibrosa com poro menor com o ligante L2 ancorado), S-Fib (SBA-15 de morfologia fibrosa), S-Fib-L2 (SBA-15 de morfologia fibrosa com o ligante L2 ancorado), S-Bast (SBA-15 de morfologia bastão), S-Bast-L2 (SBA-15 de morfologia bastão com o ligante L2 ancorado), S-Plaq (SBA-15 de morfologia plaqueta), S-Plaq-L2 (SBA-15 de morfologia plaqueta com o ligante L2 ancorado), S-Plaq-Ala (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada), S-Plaq-Ala-L1 (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada)**



com o ligante L1 ancorado) e S-Plaq-Ala-L2 (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada com o ligante L2 ancorado).



Fonte: Autor

Antes do ancoramento do ligante, o sinal de silício apresenta três picos característicos: Q<sup>2</sup> próximo de -90 ppm relativo ao silanol geminal  $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , Q<sup>3</sup> próximo de -100 ppm referente ao silanol simples  $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$  e Q<sup>4</sup> próximo de -110 ppm referindo ao siloxano  $(\text{SiO})_4\text{Si}$ . Após o ancoramento do ligante, a intensidade do silanol geminal desaparece e do silanol simples diminui, indicando que estes grupos foram utilizados na formação da nova ligação covalente, há um aumento da intensidade do grupo siloxano

e o surgimento de dois novos picos, um mais discreto, caracterizado pela ligação covalente  $[\text{C-Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})]$  em torno de  $-60$  ppm ( $T^2$ ) e outro mais intenso, indicando a formação da ligação covalente  $[\text{C-Si}(\text{OSi})_3]$  próximo de  $-70$  ppm ( $T^3$ ) (SERRANO; AGUADO; VARGAS, 2008). A presença do grupo  $T^3$  é um grande indicativo da formação da ligação covalente do material mesoporoso com o ligante funcionalizado. A presença do sinal em  $Q^3$  indica que também há silanol residual (PARIDA; SINGHA; SAHOO, 2010). A disparidade das intensidades dos sinais de  $T^2$  e de  $T^3$  é outro indicativo de que a grande maioria dos silanóis geminais foram utilizados na heterogeneização. Mesmo porque, são estes silanóis os mais adequados para fazer o ancoramento, uma vez que tem dois grupos hidroxilas no mesmo átomo de silício.

Informações complementares sobre o ancoramento dos ligantes aos materiais mesoporosos podem ser obtidas por meio das propriedades texturais dos mesoporosos ancorados mostrados na Tabela 5 e pelas análises das isotermas de sorção de  $N_2$  mostradas na Figura 61.

**Tabela 5: Propriedades físicas dos mesoporosos ancorados.**

AMOSTRAS	$A_{\text{BET}}$ ( $M^2.G^{-1}$ )	$A_{\text{MI}}$ ( $M^2.G^{-1}$ )	$V_T$ ( $CM^3.G^{-1}$ )	$V_{\text{ME}}$ ( $CM^3.G^{-1}$ )	$D_P$ (NM)
S-Plaq Ala-L1	456	0	0,72	0,72	7,5
S-Plaq Ala-L2	524	19	0,67	0,67	7,0
S-Fib-L2	196	0	0,29	0,29	6,6
S-Fib-PM-L2	359	0	0,46	0,46	5,8
S-Plaq-L2	537	25	0,94	0,93	10,1
S-Bast-L2	300	26	0,31	0,30	5,4
Kit-L2	270	0	0,32	0,32	6,2

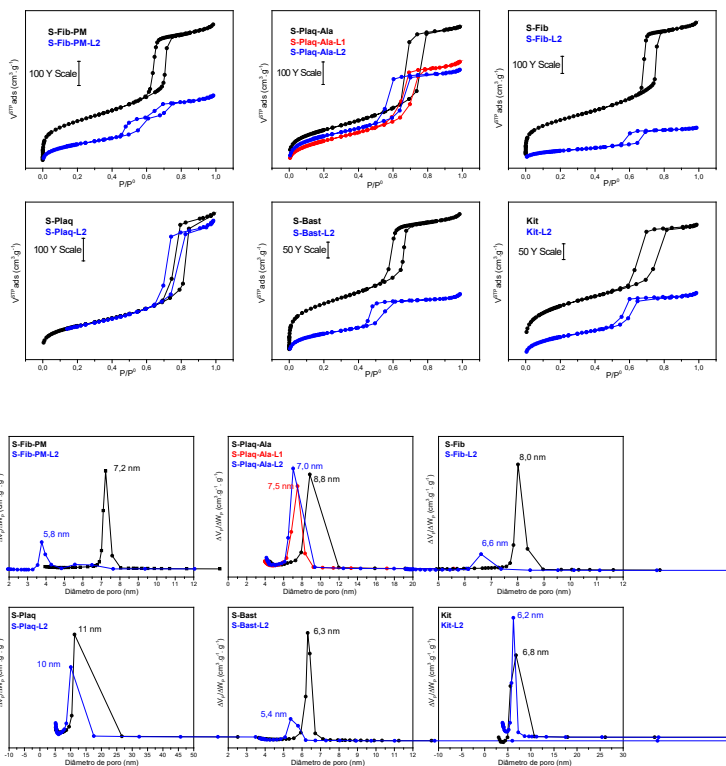
$A_{BET}$  é a área total específica obtida pelo método BET. -  $A_{Mi}$  é a área de microporos obtida pelo método t-plot. -  $V_T$  é o volume total de poros obtido a uma pressão relativa  $P/P^0$  de 0,98. -  $V_{Me}$  é o volume de mesoporo obtidos pelo método  $\alpha$ -plots.  $D_p$  é o diâmetro de poro obtido pelo método BJH corrigido pelo método VBS.

Fonte: Autor

De acordo com a IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015) as isotermas são do tipo IVa com histerese do tipo I, mostrando que mesmo após o ancoramento, os materiais mantêm seu ordenamento de mesoporoso, não sendo fundamental apresentar os difratogramas de DRX dos materiais ancorados.

Figura 61: Isotermas de sorção de  $N_2$  e as curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras de SBA-15 e de KIT-6 calcinadas com e sem os ligantes ancorados, identificados como S-Fib-PM (SBA-15 de morfologia fibrosa com poro menor), S-Fib-PM-L2 (SBA-15 de morfologia fibrosa com poro menor com o ligante L2 ancorado), S-Plaq-Ala (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada), S-Plaq-Ala-L1 (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada com o ligante L1 ancorado), S-Plaq-Ala-L2 (SBA-15 de morfologia plaqueta alargada com o ligante L2 ancorado), S-Fib (SBA-15 de morfologia fibrosa), S-Fib-L2 (SBA-15 de morfologia fibrosa com o ligante L2 ancorado), S-Plaq (SBA-15 de morfologia plaqueta), S-Plaq-L2 (SBA-15 de morfologia plaqueta com o ligante L2 ancorado), S-Bast (SBA-15 de morfologia bastão), S-Bast-L2 (SBA-

15 de morfologia bastão com o ligante L2 ancorado), kit (KIT-6) e kit-L2 (KIT-6 com o ligante L2 ancorado).



Fonte: Autor

Todos os materiais estudados apresentaram menores valores de área BET, volume de mesoporo e diâmetro de poro após o ancoramento do ligante. Essas reduções estavam dentro das expectativas, uma vez que o ancoramento está relacionado à formação de uma ligação covalente dentro do mesoporo do material, resultando na redução dos parâmetros

medidos por sortometria. O material que apresentou maior redução nestes parâmetros foi a SBA-15 de morfologia fibrosa (S-Fib-L2), já que foi este material que apresentou o maior teor de ligante ancorado ( $160 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ). O ancoramento do ligante L2 à sua mesoestrutura levou a uma redução na área BET de  $840 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para  $196 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , no volume de mesoporoso de  $1,21 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  para  $0,29 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  e no diâmetro de poros ( $8,0 \text{ nm}$  para  $6,6 \text{ nm}$ ). Comparativamente, com o ancoramento de  $100 \mu\text{mol}$  de ligante por grama, a KIT-6 teve os valores da área BET diminuídos de  $615 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para  $270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , os valores de volume de mesoporos reduzidos em cerca de 50% (de  $0,63 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  para  $0,32 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) e o diâmetro de poros de  $6,8 \text{ nm}$  para  $6,2 \text{ nm}$ .

A SBA-15 de morfologia de plaqueta alargada ancorada com o ligante mais impedido estericamente (L1) apresentou área BET menor do que ancorado ao ligante menos impedido (L2). Essa diferença é devida à maior quantidade de ligante ancorado ( $110 \mu\text{mol.g}^{-1}$  para L1 contra  $53 \mu\text{mol.g}^{-1}$  para L2). No entanto, os valores de área BET não são tão discrepantes ( $456 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  com L1 contra  $524 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  com L2). Isso sugere que o ligante menos impedido L2 tenha maior capacidade de penetração na estrutura mesoporosa. Por este motivo as áreas BET reduzem em proporções semelhantes apesar da grande diferença de ligante ancorado. Essa maior penetrabilidade é confirmada pelos menores valores de volume total de poros com o ligante menos impedido L2 (de  $0,97 \text{ cm}^3/\text{g}$  para  $0,67 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), enquanto com L1 essa redução foi de  $0,97 \text{ cm}^3/\text{g}$  para  $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Comparando a S-Plaq-L2, com a S-Bast-L2 e com a S-Fib-PM-L2 todos tiveram quantidades muito próximas de ligante ancorado (64, 66, 64  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ , respectivamente). No entanto, o volume de mesoporo e a área BET foram reduzidas em cerca de 50% para os dois últimos e ficou praticamente inalterada para a plaqueta. Na formação das morfologias da SBA-15, primeiro é formada a plaqueta e, do seu crescimento origina o bastão e a fibra (SCHMITT, *et al.*, 2016). Sendo assim, os poros da SBA-15 plaqueta são mais curtos, comparado com as morfologias de bastão e, principalmente, de fibra. Isso sugere que o ancoramento do ligante cria um efeito de fechamento do poro, impedindo a sorção do gás e, por este motivo, acarretando um resultado de área e volume de mesoporo bem menores do que na análise da plaqueta.

A Tabela 6 resume as variações percentuais nos volumes dos poros dos materiais mesoestruturados em relação à quantidade de ligante.

**Tabela 6: Comparativo do volume de poro antes e depois do ancoramento.**

AMOSTRAS	$\frac{VP^i - VP^F}{G_{\text{SUPPORTE}}} \text{ (CM}^3\text{)}$	MASSA LIGANTE $\text{(G/G}_{\text{SUPPORTE}}\text{)}$	$\frac{VP^i - VP^F}{G_{\text{LIGANTE}}} \text{ (CM}^3\text{)}$	$\frac{VP^i}{G_{\text{LIGANTE}}} \text{ (CM}^3\text{)}$	REDUÇÃO DE VOLUME (%)
S-Fib-PM-L2	0,45	0,016	28,1	56,9	49
Kit-L2	0,34	0,025	13,6	26,4	52
S-Plaq-L2	0,06	0,016	3,8	62,5	6
S-Bast-L2	0,40	0,017	23,5	41,8	56
S-Fib-L2	0,94	0,040	23,5	30,8	76
S-Plaq Ala-L1	0,25	0,046	5,4	21,1	26

S-Plaq Ala-L2	0,30	0,013	23,1	74,6	31
---------------	------	-------	------	------	----

*VP<sup>i</sup> é o volume total de poros antes do ancoramento (Tabela 1). - VP<sup>f</sup> é o volume total de poros após o ancoramento (Tabela 5). - Massa do ligante é o produto do teor de ligante (Tabela 4) pela massa molecular do ligante.*

Fonte: Autor

Diante destes resultados apresentados, é observado que os ligantes foram ancorados com sucesso nos materiais mesoporosos, uma vez que houve redução da área BET e foi detectado a presença da ligação carbono silício no espectro de RMN-<sup>29</sup>Si. Além disso, o níquel foi complexado ao material híbrido de acordo com os resultados apresentados de EAA.

## Ensaio Catalítico

As apresentações dos resultados dos ensaios catalíticos foram divididas em duas partes. Primeiro serão discutidos os resultados referentes aos ensaios catalíticos homogêneos e heterogeneizados nos diferentes suportes com os ligantes L1 e L2. Uma vez determinado qual o melhor ligante, serão apresentados os resultados obtidos nos testes de reciclo.

### Testes catalíticos de oligomerização de etileno

Os precursores catalíticos de níquel ancorados na SBA-15 (S-Plaq Ala-L1-Ni, S-Plaq Ala-L2-Ni, S-Bast-L2-Ni,

S-Plaq-L2-Ni, S-Fib-PM-L2-Ni e S-Fib-L2-Ni) e ancorados na KIT-6 (Kit-L2-Ni) foram testados em presença de EASC como co-catalisador. Os resultados dos ensaios catalíticos foram comparados àqueles em meio homogêneo e estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7: Média dos resultados das reações de oligomerização de etileno nos meios homogêneo e heterogeneizado.**

ENTRADAS	PRECURSOR CATALÍTICO	TOFA (10 <sup>3</sup> H <sup>-1</sup> )	S <sub>C4</sub> (%)	S <sub>A-C4</sub> (%)	S <sub>C8</sub> (%)	S <sub>C8+</sub> (%)	S <sub>OLEFINA</sub> (%)	S <sub>POLÍMERO</sub> (%)
1	H-L1	89	90	58	10	-	100	-
2	H-L2	72	86	49	10	4	100	-
3	S-Plaq Ala- -L1-Ni	0,3	95	95	5	-	41	59
4	S-Plaq Ala-L- 2-Ni	6	98	92	2	-	100	-
5	Kit-L- 2-Ni	6	98	94	2	-	100	-
6	S-Fib- -PM- -L2-Ni	3	99	96	1	-	100	-
7	S-Pla- q-L- 2-Ni	12	98	92	2	-	100	-
8	S-Fib- -L2-Ni	8	99	93	1	-	100	-
9	S-Bas- t-L2-Ni	8	97	92	3	-	100	-

<sup>a</sup> é mol de etileno oligomerizado/(mol Ni × horas). - n<sub>Ni</sub> = 15 μmol, razão Al/Ni = 200, T = 10 °C, tempo = 0,5 h, pressão = 15 bar de etileno, solvente = 60 mL de tolueno, co-catalisador = EASC. - H-L1 é o



*complexo em meio homogêneo com o ligante L1 e H-L2 é o complexo em meio homogêneo com o ligante L2.*

Fonte: Autor

Todas as reações foram realizadas em duplicata. As condições de reação utilizadas nos meios heterogeneizados como a temperatura, pressão, solvente, tempo de reação, co-catalisador e razão entre o alumínio e o níquel foram baseadas em estudos anteriores (ROSSETTO *et al.*, 2015a).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, as reações em meio homogêneo demonstraram alta atividade catalítica na oligomerização do etileno (indicada pelo alto valor de TOF), mas a seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> foi relativamente baixa (aproximadamente 50%). Com o objetivo de aumentar essa seletividade e testar o seu reuso com eficiência, foram preparados os catalisadores heterogeneizados.

### Efeito do Tipo de Ligante (L1 e L2)

Foram testados dois ligantes funcionalmente semelhantes e estruturalmente distintos. O ligante L1 é mais impedido estereamente que o ligante L2. Os resultados da Tabela 7 (Entradas 3 e 4) mostraram que a atividade na catálise heterogeneizada com o ligante L2 foi cerca de vinte vezes superior à L1 (6.10<sup>3</sup> contra 3.10<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>). As seletividades a C<sub>4</sub> e  $\alpha$ -C<sub>4</sub> foram semelhantes. Outro ponto de destaque é a formação de 59% de polímero usando o ligante mais volumoso. A explicação para estas diferenças de comportamento catalítico está no maior impedimento estéreo de L1, exercido pelos seus

quatro grupos isopropila, dificultando a  $\beta$ -eliminação de hidrogênio no ciclo catalítico (Figura 40). Vale ressaltar que a  $\beta$ -eliminação não é interrompida, ela continua sendo feita, só não ocorre a eliminação da cadeia (reação de terminação) (SCHREKKER *et al.*, 2006). Em virtude desta dificuldade em fazer a eliminação, a cadeia tende a crescer indefinidamente formando o polímero (BROOKHART *et al.*, 1995). Zhang *et al.* (2006b) obtiveram resultados de formação de polímeros semelhantes usando o mesmo complexo com as isopropila em orto, porém com metilaluminoxano (MAO) em meio homogêneo. Por este mesmo motivo, houve também uma maior porcentagem de  $C_6$  com o ligante L1 (5 contra 2%).

#### Efeito do Suporte Mesoestruturado (SBA-15 e KIT-6)

Este efeito foi estudado com a KIT-6 em uma síntese tradicional e com a SBA-15 de morfologia tradicional, que é a fibrosa. No entanto, nesta tese foram sintetizadas duas SBA-15 de morfologia fibrosa com tamanhos distintos de poro. Para comparar com a KIT-6 foi escolhida a SBA-15 de menor tamanho de poro (7,2 nm antes do ancoramento e 5,8 nm após o ancoramento), por ser este o mais parecido com o poro da KIT-6 (6,8 nm antes do ancoramento e 6,2 nm após o ancoramento). Os resultados apresentados na Tabela 7 (Entradas 5 e 6) mostraram que a atividade catalítica da KIT-6 foi duas vezes maior que a SBA-15 ( $6.10^3$  contra  $3.10^3$   $h^{-1}$ ). A explicação para os valores superiores de TOF é que a KIT-6 (embora tenha poro um pouco menor) tem canais

mais acessíveis devido a seus mesoporosos interconectados tridimensionalmente, o que melhora o transporte e a difusão das substâncias (DHAR *et al.*, 2009; TALAPANENI *et al.*, 2019). CORMA, MARTÍNEZ e DOSKOCIL (2013) demonstraram que os sítios cataliticamente ativos tendem a perder suas atividades devido à maior dificuldade de escoamento dos produtos das reações de oligomerização de olefinas. Um resultado que pode ser utilizado como comparação foi aquele obtido por Lallemand *et al.* (2007). Eles compararam a performance catalítica da oligomerização do etileno suportado em MCM-41 (estruturalmente semelhante à SBA-15) com a MCM-48 (estruturalmente semelhante à KIT-6) complexados com níquel, concluindo que a superioridade na atividade catalítica da MCM-48 foi devido ao seu sistema tridimensional de poros, semelhante à KIT-6. Relativo à seletividade  $C_4$  e  $\alpha-C_4$ , os resultados foram praticamente idênticos (99% para a SBA-15 e 98% para a KIT-6) e (96% para a SBA-15 e 94% para a KIT-6), respectivamente.

### Efeito da Morfologia do Suporte (Fibra, Plaqueta e Bastão)

O efeito da morfologia na performance catalítica foi estudado com a SBA-15 nas morfologias de plaqueta, fibra e bastão. Os resultados apresentados na Tabela 7 (Entradas 7, 8 e 9) mostraram que a atividade da catálise heterogeneizada é mais elevada na morfologia de plaqueta ( $12.10^3$  contra  $8.10^3 \text{ h}^{-1}$  para as demais). A primeira explicação está no maior diâmetro de poro (10,1 nm contra 6,6 nm da fibra

e 5,4 nm do bastão) que facilita o acesso ao sítio catalítico pela maior facilidade de difusão dos reagentes e, também devido à maior difusão dos produtos da reação, evitando a desativação do sítio catalítico (HULEA; FAJULA, 2004). No entanto, por este argumento a morfologia de fibra deveria ter TOF maior que a bastão, mas são iguais. A explicação está na maior microporosidade da morfologia de bastão após o ancoramento ( $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  contra zero  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , Tabela 5). Segundo CORMA, MARTÍNEZ e DOSKOCIL (2013), a microporosidade é fundamental para melhorar a difusão dos produtos da reação e evitar a desativação do sítio catalítico. Dessa maneira, embora a morfologia de bastão tenha diâmetro de poro menor, ocorre um efeito de compensação devido à sua maior microporosidade, escoando melhor os produtos da reação e igualando os valores de TOF. Conforme mostrado na Tabela 6, nas SBA-15 fibrosa e de bastão houve uma redução de cerca de 76% e 56%, respectivamente, no volume de poros relativo à massa de ligante ancorado. Isso traz como informação a hipótese de que o ligante cria um efeito que bloqueia a entrada do poro dificultando o acesso do nitrogênio na medição do tamanho do poro, corroborando com a hipótese levantada por Hoffmann *et al.* (2006), sugerindo que ligantes muito impedidos estericamente, bloqueiam completamente o poro do suporte mesoporoso. Como consequência, também dificulta o acesso do etileno, de modo que é proposto que deve haver muitos sítios ativos, tanto na morfologia de fibra quanto de bastão, que não foram devidamente acessados pelo etileno. Soma-se a isto que, na morfologia de plaqueta, houve uma redução muito pequena

no volume de poros de cerca de 6% (Tabela 6). Isto sugere que, praticamente, todos os poros puderam ser acessados, justificando os maiores valores de TOF. Complementando esta análise, segundo Schmitt *et al.* (2016), a morfologia de bastão e de fibra se originam da morfologia de plaqueta, conforme mostrado na Figura 33 (página 62). Além disso, quanto mais curtos são os poros, melhor deve ser a difusão dos produtos da reação, evitando o bloqueio dos poros e a inativação do sítio catalítico (CORMA; MARTÍNEZ; DOSKOCIL, 2013). Dessa maneira, a morfologia de plaqueta tem paredes menos espessas (Tabela 1) e poros mais curtos e mais acessíveis, explicando seu melhor desempenho quanto à atividade catalítica. Os parâmetros de seletividade foram praticamente os mesmos, não tendo efeito quanto à morfologia do suporte mesoestruturado, quando a comparação é feita entre os sistemas catalíticos heterogeneizados. No entanto, quando comparado com o sistema catalítico em meio homogêneo, a seletividade aumentou muito para os casos heterogeneizados e, portanto, o efeito de constrição do poro leva a um grande aumento na seletividade.

## Os testes catalíticos de reciclo

Os ensaios catalíticos de reciclo não foram realizados com todos os precursores catalíticos, apenas com Kit-L2-Ni, S-Fib-PM-L2-Ni e S-Plaq-L2-Ni. Isso se justifica porque a heterogeneização da KIT-6 é uma das novidades deste trabalho. Como seu desempenho catalítico foi comparado com a SBA-15 de poro menor, fez-se essencial realizar o reciclo

também com esta amostra. Em virtude do estudo das diferentes morfologias ser outra novidade deste trabalho, dentro deste grupo, foi realizado o teste de reciclo com o precursor catalítico de maior atividade, que foi empregando a SBA-15 plaqueta como suporte. Todos os resultados de reciclo estão mostrados na Tabela 8 e ilustrados na Figura 62.

Resultado repetido em todos os três testes de reciclo, a atividade (TOF) é menor do que nos testes catalíticos padrão. Esta diferença é atribuída às diferentes condições reacionais. A principal delas é a diferença de pressão (15 bar na reação padrão contra 5 bar nos testes de reciclo), que diminui a solubilidade do etileno e diminui a atividade catalítica (FINIELS; FAJULA; HULEA, 2014). As outras são a agitação mecânica na oligomerização padrão ao invés de magnética e o tipo de material que forma o reator (aço inoxidável na reação padrão e vidro nos testes de reciclo). O uso de reator de vidro, é um limitante da pressão do sistema.

**Tabela 8: Resultados dos testes de reciclo.**

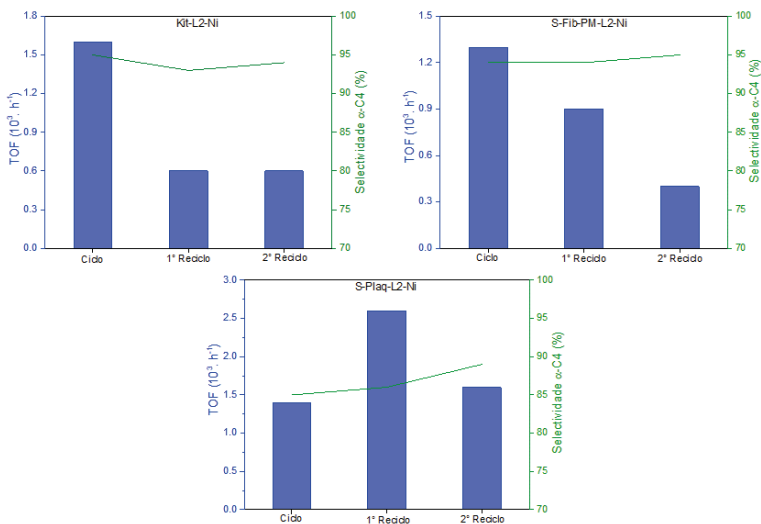
AMOSTRAS	ENSAIOS	TOF <sup>B</sup> (10 <sup>3</sup> H <sup>-1</sup> )	S <sub>C4</sub> (%)	S <sub>A-C4</sub> (%)	S <sub>C6</sub> (%)
Kit-L2-Ni	Ciclo	1,6	96	95	4
	1º Reciclo	0,7	93	93	7
	2º Reciclo	0,6	92	94	8
S-Fib-PM-L2-Ni	Ciclo	1,3	98	94	2
	1º Reciclo	0,8	98	94	2
	2º Reciclo	0,4	98	95	2

S-Plaq-L2-Ni	Ciclo	1,4	97	85	3
	1º Reciclo	2,6	97	86	3
	2º Reciclo	1,6	97	89	3

<sup>b</sup> TOF: mol de etileno oligomerizado/(mol Ni × horas). - nNi = 15 μmol, razão Al/Ni = 200, T = 10 °C, tempo = 0,5 h, Pressão = 5 bar de etileno, Solvente = tolueno (60 mL), Cocatalisador = EASC.

Fonte: Autor

Figura 62: Ilustração dos resultados dos testes de reciclo, sendo kit-L2-Ni (precursor catalítico suportado na KIT-6 com o ligante L2 ancorado e complexado com Ni), S-Fib-PM-L2-Ni (precursor catalítico suportado na SBA-15 de morfologia fibrosa de poro menor com o ligante L2 ancorado e complexado com Ni) e S-Plaq-L2-Ni (precursor catalítico suportado na KIT-6 com o ligante L2 ancorado e complexado com Ni).



Fonte: Autor

Para a Kit-L2-Ni, a atividade catalítica diminuiu cerca de 50% do primeiro ciclo para o 1° e 2° ciclos. No entanto, as seletividades para  $C_4$  e para  $\alpha-C_4$  permaneceram praticamente inalteradas em valores superiores a 90%. Isso demonstra a alta capacidade de reutilização que o catalisador heterogeneizado de níquel na KIT-6 apresenta. Resultado semelhante foi obtido no reciclo do precursor catalítico S-Fib-PM-L2-Ni. A diminuição da atividade catalítica está associada a fatores diversos como a formação de sítios latentes, que podem receber pouco substrato, entrada de contaminantes e ar durante o fim de um ciclo e início de outro e desativação pelo aumento repentino de temperatura, uma vez que internamente pode ocorrer um aumento elevado na temperatura devido à reação ser muito exotérmica e ocorrer um pico de temperatura que pode comprometer boa parte das espécies próximas.

Para a S-Plaq-L2-Ni, a atividade do primeiro reciclo foi maior que a atividade da primeira reação. A explicação para este resultado é de que nem todos os sítios catalíticos foram alcançados pelo etileno, em consequência da pressão do sistema ser mais baixa (5 atm), comparado à reação padrão, quando os testes foram feitos a 15 atm de pressão (Tabela 7). Com isso, muitos sítios catalíticos não foram acessados no ciclo (Figura 62), sendo que no primeiro reciclo, novos sítios catalíticos foram acessados, aumentando o valor de TOF.

Os testes de reciclo mostram que, embora a atividade seja menor, o catalisador consegue manter a seletividade acima de 85% por pelo menos três ciclos catalíticos, demonstrando sua capacidade de ser reutilizado satisfatoriamente.



## Considerações finais

Os suportes mesoporosos de KIT-6 e de SBA-15 foram sintetizados e caracterizados por DRX, sortometria de N<sub>2</sub>, TG/DTG, MEV, MET e RMN-<sup>29</sup>Si. Para o material SBA-15 foram variadas as condições de síntese de modo a obter, além da tradicional morfologia fibrosa, as morfologias de plaqueta, de bastão e de plaqueta alargada. Além disso, com o objetivo de aproximar o tamanho do poro daquele encontrado na KIT-6, foi sintetizado uma SBA-15 na morfologia de fibra com o tamanho de poro menor, comparado à metodologia tradicional.

Para o desenvolvimento do catalisador heterogeneizado de níquel, foi necessário sintetizar ligantes do tipo β-diimina. Para que se pudesse estudar a influência da estrutura do ligante na performance catalítica, foi preciso variar a sua estrutura, sem alterar seus grupos funcionais. Assim, foi sintetizado e caracterizado por RMN-<sup>1</sup>H e CHN, um ligante bem impedido estereamente chamado 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno (L1) e outro ligante menos impedido estereamente chamado 2-fenilamino-4-fenilimino-2-penteno (L2).

Os precursores catalíticos foram ancorados covalentemente aos suportes mesoporosos e caracterizados por RMN-<sup>29</sup>Si, CHN e sortometria de N<sub>2</sub>. A complexação com níquel foi caracterizada por EAA.

Os precursores catalíticos de níquel foram testados na oligomerização de etileno. Em meio homogêneo, os ligantes L1 e L2 apresentaram performance catalítica semelhante. Em

meio heterogeneizado, o ligante L1 contribuiu para a formação de polímeros, apresentando atividade baixa ( $0,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$  contra  $6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$  do ligante L2). A seletividade não foi influenciada pelo tipo de ligante.

Quanto ao suporte mesoporoso, a KIT-6 mostrou ser um suporte melhor que aquela SBA-15 puro silício testada (SBA-15 fibra com poro menor) para a catálise heterogeneizada de etileno, porque o sistema catalítico empregando KIT-6 como suporte apresentou valores de TOF maiores ( $6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$  contra  $3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ ). A morfologia do suporte mesoporoso *não influenciou* na seletividade. No entanto, vale frisar que a KIT-6 não foi o melhor material mesoporoso testado. Além disso, não se pode afirmar que toda KIT-6 tem um desempenho catalítico melhor que a toda SBA-15 para a oligomerização do etileno em meio heterogeneizado. A KIT-6 teve uma atividade catalítica inferior à SBA-15 plaqueta, mostrando que mesmo com canais interconectados tridimensionalmente, os canais mais curtos da SBA-15 plaqueta e seu diâmetro de poro maior, sua maior microporosidade e suas paredes menos espessas *são fatores que fizeram a diferença na performance catalítica*.

A variação da morfologia da SBA-15 mostrou que o emprego da SBA-15 com a morfologia plaqueta gerou sistema catalítico que apresentou maior atividade catalítica ( $12 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ ), enquanto usando como suporte SBA-15 com morfologias de fibra e de bastão gerou sistemas catalíticos que apresentaram atividades iguais a  $8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ . O tipo de morfologia não influenciou na seletividade da catálise.

Os testes de reciclo realizados com três precursores catalíticos obtidos empregando como suportes KIT-6, SBA-15 fibrosa de poro menor e SBA-15 plaqueta mostraram que os materiais são bem seletivos mesmo após três ciclos catalíticos.

Com base nestes resultados alcançados, é possível concluir que a oligomerização do etileno empregando sistemas catalíticos heterogeneizados é uma excelente alternativa para a produção de  $\alpha$ -olefinas, sendo que SBA-15 na morfologia plaqueta se mostrou o material mais promissor para ser empregado como suporte destes sistemas, dentre aqueles estudados neste trabalho. Tendo em vista o vasto uso que se faz em estudos acadêmicos com catalisadores suportados em SBA-15, esse trabalho oferece uma orientação para futuras pesquisas, quanto à escolha da morfologia da SBA-15 a ser utilizada. Some-se a isto, que a KIT-6 é um material muito promissor como suporte para a oligomerização do etileno em meio heterogeneizado, sugerindo que novos estudos sejam feitos com este material, tentando sintetizá-lo com propriedades texturais mais próximas a da SBA-15 plaqueta, como o diâmetro de poro, microporosidade, área específica e espessura de parede. Além disso, esse estudo sintetiza informações sobre a influência que as propriedades texturais de materiais mesoporosos podem ter na performance catalítica, contribuindo para pesquisas futuras nesta temática.

# Referências bibliográficas

AGAPIE, T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 7–8, p. 861–880, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.11.035>> Acesso em: 20 jan. 2020.

ALEXANDRIDIS, P.; HOLZWARTH, J. F.; HATTON, T. A. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association. **Macromolecules**, v. 27, n. 9, p. 2414–2425, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma00087a009>> Acesso em: 30 ago. 2018.

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma5122874>> Acesso em: 04 mar. 2019.

ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins , Current Status , and Future Challenges of Green. **Accounts of Chemical Research.**, v. 35, n. 9, p. 686–694, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar010065m>> Acesso em: 12 nov. 2019.

ANTONELLI, D. M. Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 30, n. 2–3, p. 315–319, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00042-6)> Acesso em: 03 mar. 2019.

ANTONELLI, D. M.; YING, J. Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO<sub>2</sub> by a Modified Sol–Gel Method. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 34, p. 2014–2017, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.199520141>> Acesso em: 03 mar. 2019.

ANTONELLI, D. M.; YING, J. Y. Synthesis of a Stable Hexagonally Packed Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieve Through a Novel Ligand-Assisted Templating Mechanism. **Angewandte Chemie**

- **International Edition**, v. 35, p. 426–430, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.199604261>> Acesso em: 03 mar. 2019.

BAGSHAW, S. A.; PINNAVAIA, T. J. Mesoporous Alumina Molecular Sieves. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 35, p. 1102–1105, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.199611021>> Acesso em: 03 mar. 2019.

BARDHAN, M.; MIRSA, P.; CHOWDHURY, J.; GANGULY, T. Comparative studies by using spectroscopic tools on the charge transfer (CT) band of a novel synthesized short-chain dyad in isotropic media and in a gel (P123). **Chemical Physics Letters**, v. 481, n. 1–3, p. 142–148, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.09.054>> Acesso em: 03 mar. 2019.

BASSO, A. M.; NICOLA, B. P.; BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C. Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials. **Applied Sciences**, v. 10, n. 3, p. 970, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/app10030970>> Acesso em: 04 fev. 2020.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHUD, C. T. W.; OLSON, D. H. ; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00053a020>> Acesso em: 12 nov. 2018.

BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1688–1691, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1083671>> Acesso em: 16 dez. 2019.

BENAMOR, T.; MICHELIN, L.; LEBEAU, B.; MARICHAL, C. Flash induction calcination : A powerful tool for total template removal and fine tuning of the hydrophobic / hydrophilic balance in SBA-15 type silica mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous**

**Materials**, v. 147, n. 1, p. 334–342, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.004>> Acesso em: 02 out. 2019.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500023>> Acesso em: 22 out. 2019.

BERTRAND, L.; COTTE, M.; STAMPANONI, M.; THOURY, M.; MARONI, F.; SCHODER, S. Development and trends in synchrotron studies of ancient and historical materials. **Physics Reports**, v. 519, n. 2, p. 51–96, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.phys-rep.2012.03.003>> Acesso em: 17 out. 2019.

BJÖRK, E. M.; DERLIND, F. S.; ODEN, M. Tuning the Shape of Mesoporous Silica Particles by Alterations in Parameter Space: From Rods to Platelets. **Langmuir**, v. 29, n. 44, p. 13551–13561, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/Ia403201v>> Acesso em: 08 out. 2019.

BLIN, J. L.; DU, N.; STÉBÉ, M. J. Alcohols solubilization in a nonionic fluorinated surfactant based system: Effect on the mesoporous silica characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 373, n. 1, p. 34–45, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.082>> Acesso em: 27 fev. 2019.

BONNEVIOT, L.; OLIVIER, D.; CHE, M. Dimerization of olefins with nickel-surface complexes in X-type zeolite or on silica. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 21, n. 1–3, p. 415–430, 1983. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)80138-K](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)80138-K)> Acesso em: 20 jan. 2020.

BORBA, K. M. N.; SOUZA, M. O.; DE SOUZA, R. F.; BERNARDO-GUSMÃO, K.  $\beta$ -Diimine nickel complexes in BMI.AICl<sub>4</sub> ionic liquid: a catalytic biphasic system for propylene oligomerization. **Applied Catalysis A: General**, v. 538, p. 51–58, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.014>> Acesso em 06 out. 2020.

BOULAOUED, A. FECHETE, I.; DONNIO, B.; BERNARD, M.; TUREK, P.; GARIN, F. Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo-Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 155, p. 131–142, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.01.028>> Acesso em: 25 fev. 2019.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. New York: Academic Press, 1990.

BROEKHOFF, J. C. . Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 3, p. 663–684, 1979. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60243-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60243-3)> Acesso em: 04 mar. 2019.

BROOKHART, M.; JOHNSON L. K.; KILLIAN C. M. New Pd(II) and Ni(II) Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins. **Journal of American Chemical Society**, v. 117, n. 23, p. 6414–6415, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00128a054>> Acesso em: 20 jan. 2020.

BROWNSTEIN, S.; GABE, E. J.; PRASAD, L. Symmetry in N-Ha--N bonding, the structure of p-iminoamines and their salts. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 61, p. 1410–1413, 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/v83-246>> Acesso em: 27 nov. 2018.

CAI, T.; CAO, D.; SONG, Z.; LI, L. Catalytic behavior of NiS<sub>04</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ethene dimerization. **Applied Catalysis A: General**, v. 95, n. 2–3, p. L1–L7, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85069-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85069-2)> Acesso em 20 jan. 2020.

CAO, F.; WU, Y.; GU, J.; WANG, J. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline zeolite Beta by acid-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1–2, p. 727–732, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.053>> Acesso em: 03 mar. 2019.

CAVALCANTI, L. P. **Estudo Estrutural de Membranas Modelo Utilizando Radiação Síncroton**. 2001. 159 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2001. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/277995>> Acesso em: 17 out. 2019.

CHAUVIN, Y.; EINLOFT, S.; OLIVIER, H. Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/ $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 0, 1$ ) Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 4, p. 1149–1155, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie00043a017>> Acesso em: 06 out. 2020.

CHEN, C. Y.; BURKETT, S. L.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. **Microporous Materials**, v. 2, n. 1, p. 27–34, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)80059-4](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)80059-4)> Acesso em: 04 abr. 2019.

CHEN, L.; HUO, H.; WANG, L.; KUANG, Q.; SHI, W.; ZHANG, N.; LI, Z.; WANG, J. Ethylene oligomerization studies utilizing nickel complexes bearing pyridine-imine ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 491, p. 67-75, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.001>> Acesso em: 30 set. 2020.

CORMA, A.; GARCIA, H. Silica-Bound Homogenous Catalysts as Recoverable and Reusable Catalysts in Organic Synthesis. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, p. 1391 – 1412, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adsc.200606192>> Acesso em: 11 out. 2019.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, C.; DOSKOCIL, E. Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_5$  oligomerization to high-quality liquid fuels. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 183-196, 2013. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.029>> Acesso em: 16 abr. 2020.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**



– **Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre - RS: EdiPUCRS, 2007, 60p.

DHAR, G. M.; BHAUMIK, A.; SONI, K.; KUMAR, M.; NANDI, M.; SINHA, A.K.; RANA, B.S. 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 1–2, p. 55–63, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.010>> Acesso em: 07 mar. 2019.

DING, Y.; DAN, H.; LU, X.; WU, Y.; YUAN, S.; MAO, X. Facile route to synthesize mesoporous silica SBA-15 platelets. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 1–2, p. 17–20, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.059>> Acesso em: 03 jun. 2019.

DONG, X.; WANG, Y.; DAN, H.; HONG, Z.; SONG, K.; XIAN, Q.; DING, Y. A facile route to synthesize mesoporous SBA-15 silica spheres from powder quartz. **Materials Letters**, v. 204, p. 97–100, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.115>> Acesso em: 15 mai. 2019.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.22456/1807-9806.19585>> Acesso em: 21 out. 2019.

ECKERT, N. A.; BONES, E. M.; LACHICOTTE, R. J.; HOLLAND, P. L. Nickel Complexes of a Bulky -Diketiminato Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 42, p. 1720–1725, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic025986n>> Acesso em: 21 jan. 2020.

FELDMAN, J.; MCLAIN, S. J.; PARTHASARATHY, A.; MARSHALL, W. J.; CALABRESE, J. C.; ARTHUR, S. D. Electrophilic Metal Precursors and a  $\beta$ -Diimine Ligand for Nickel(II)- and Palladium(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization. **Organometallics**, v. 16, n. 8, p. 1514–1516, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/om960968x>> Acesso em: 27 nov. 2018.

FINELS, A.; FAJULA, F.; HUELA, V. Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization – a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 8, p. 2412-2426, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4CY00305E>> Acesso em: 16 abr. 2020.

FRINDELL, K. L.; TANG, J.; HARRELD, J. H.; STUCKY, G. D. Enhanced Mesoporous Order and Changes to Optical and Electrochemical Properties Induced by the Addition of Cerium(III) to Mesoporous Titania Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 18, p. 3524–3532, 2004. Disponível em <<https://doi.org/10.1021/cm0341989>> Acesso em : 03 mar. 2019.

FULVIO, P. F.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 47, p. 5049-5053, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B511346F>> Acesso em: 10 abr. 2018.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; DI RENZO, F.; RYOO, R.; CHOI, M.; FAJULA, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 73–79, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B207378C>> Acesso em: 23 set. 2018.

GROSMAN, A.; ORTEGA, C. Influence of elastic strains on the adsorption process in porous materials. Thermodynamics and experiment. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5210–5215, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.098>> Acesso em: 18 out. 2019.

GUO, W.; KLEITZ, F.; CHO, K.; RYOO, R. Large pore phenylene-bridged mesoporous organosilica with bicontinuous cubic Ia3̄d (KIT-6) mesostructure. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 38, p. 8257, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0JM01518K>> Acesso em: 10 abr. 2018.

GUO, X.; WANG, R.; YU, H.; ZHU, Y.; NAKANISHI, K. Spontaneous preparation of hierarchically porous silica monoliths with uniform

spherical mesopores confined in a well-defined macroporous framework. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 13592–13601, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C5DT01672J>> Acesso em: 11 out. 2019.

HARTMANN, M.; PO, A.; KEVAN, L. Ethylene Dimerization and Butene Isomerization in Nickel-Containing MCM-41 and AIMCM-41 Mesoporous Molecular Sieves : An Electron Spin Resonance and Gas Chromatography Study. **Journal of Physycal Chemistry**, v. 100, p. 9906–9910, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp9602181>> Acesso em: 20 jan. 2020.

HATHAWAY, B. F.; HOLAH, D. G. Transition-metal halide–methyl cyanide complexes. Part I. Manganese, cobalt, and nickel. **Journal of the Chemical Society**, p. 2400–2408, 1964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/JR9640002400>> Acesso em: 25 fev. 2019.

HEINDL, A.; STRNAD, J.; KOHLER, H. H. Effect of Aromatic Solubilisates on the Shape of CTABr Micelles. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 742–746, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100105a035>> Acesso em: 10 out. 2019.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.200503075>> Acesso em: 04 out. 2018.

HOGAN, J. P. BANKS, R. L.; LANNING, W. C.; CLARK, A. Polymerization of Light Olefins over Nickel Oxide–Silica-Alumina. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 752–757, 1955. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie50544a032>> Acesso em: 20 jan. 2020.

HUANG, W.; ZHANG, Y.; LI, D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 470–482, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.030>> Acesso em: 04 mar. 2019.

HULEIA, V.; FAJULA, F. Ni-exchanged AIMCM-41—An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 1, p. 213–222, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.018>> Acesso em: 16 abr. 2020.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 8, p. 1176–1191, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm00044a016>> Acesso em: 14 nov. 2018.

IMPEROR-CLERC, M.; BAZIN, D.; APPAY, M.; BEAUNIER, P.; DAVIDSON, A. Crystallization of  $\text{-MnO}_2$  Nanowires in the Pores of SBA-15 Silicas : *In Situ* Investigation Using Synchrotron Radiation. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 9, p. 1813–1821, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm035353m>> Acesso em: 15 out. 2019.

JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. A two-step synthesis of well-ordered cubic mesoporous silica materials under mildly acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1–3, p. 183–192, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.042>> Acesso em: 27 fev. 2019.

JO, C.; KIM, K.; RYOO, R. Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 124, n. 1–3, p. 45–51, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.04.037>> Acesso em: 03 mar. 2019.

JOHANSSON, E. M.; CÓRDOBA, J. M.; ODÉN, M. The effects on pore size and particle morphology of heptane additions to the synthesis of mesoporous silica SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 133, n. 1–3 p. 66–74, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.04.016>> Acesso em: 03 jun. 2019.

KALBASI, R. J.; MOSADDEGH, N. Pd-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/KIT-6 nanocomposite: Preparation, structural study, and catalytic activity. **Comptes Rendus Chimie**, v. 15, n. 11–12, p. 988–995, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.06.010>> Acesso em: 16 nov. 2018.

KANG, K.; RHEE, H. Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores : Use of TBOS as silicon source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, p. 34–40, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.022>> Acesso em: 02 out. 2019.

KAO, H. M.; WU, J. D.; CHENG, C. C.; CHIANG, A. S. T. Direct synthesis of vinyl-functionalized cubic mesoporous silica SBA-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, n. 1–3, p. 319–328, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.10.002>> Acesso em: 13 ago. 2018.

KIM, J. M.; SAKAMOTO, Y.; HWANG, Y. K.; KWON, Y. U.; TERASAKI, O.; PARK, S. E.; STUCKY, G. D. Structural design of mesoporous silica by micelle-packing control using blends of amphiphilic block copolymers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 10, p. 2552–2558, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp014280w>> Acesso em 01 abr. 2019.

KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. **Chemical Communications**, p. 1159–1160, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B002362K>> Acesso em: 30 set. 2019.

KIM, M. J.; RYOO, R. Synthesis and Pore Size Control of Cubic Mesoporous Silica SBA-1. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 487–491, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm980691m>> Acesso em: 30 set. 2019.

KIM, T.-W.; KLEITZ, F.; PAUL, B.; RYOO, R. MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer–Butanol–Water System.

**Journal of American Chemical Society**, v. 127, n. 20, p. 7601–7610, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja042601m>> Acesso em: 07 mar. 2019.

KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. **Chemical communications**, v. 7, n. 17, p. 2136–2137, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B306504A>> Acesso em: 14 abr. 2018.

KLEITZ, F.; SCHMIDT, W.; SCHUTH, F. Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 65, n. 1, p. 1–29, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00506-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00506-7)> Acesso em: 26 out. 2019.

KLIMOVA, T. ESQUIVEL, A.; REYES, J.; RUBIO, M.; BOKHIMI, X.; ARACIL, J. Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 93, p. 331–343, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micro-meso.2006.03.016>> Acesso em: 01 out. 2019.

KOSUGE, K.; SATO, T.; KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M. Morphological Control of Rod- and Fiberlike SBA-15 Type Mesoporous Silica Using Water-Soluble Sodium Silicate. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 5, p. 899-905, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm030622u>> Acesso em: 21 out. 2018.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. Ordered Mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710–712, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/359710a0>> Acesso em: 14 nov. 2018.

KUNIEDA, H.; UMIZU, G.; YAMAGUCHI, Y. Mixing effect of polyoxyethylene-type nonionic surfactants: On the liquid crystalline structures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, n. 1, p.

88–96, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6400>>  
Acesso em: 02 abr. 2019

LALLEMAND, M.; FINIELS, A.; FAJULA, F.; HULEA, V. Ethylene oligomerization over Ni-containing mesostructured catalyst with MCM-41, MCM-48 and SBA-15 topologies **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 170, p. 1863-1869, 2007. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)81071-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)81071-8)> Acesso em: 13 abr. 2020.

LAWRENCE, M. Surfactant systems: Their use in drug delivery. **Chemical Society Reviews**, v. 23, n.6, p. 417–424, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/CS9942300417>> Acesso em: 04 mar. 2019.

LEE, H. I.; KIM, J. H.; STUCKY, G. D.; SHI, Y.; PAK, C.; KIM, J. M. Morphology-selective synthesis of mesoporous SBA-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 39, p. 8483-8487, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0JM00820F>> Acesso em: 10 abr. 2018.

LEE, J.-Y.; CHEN, C.-H.; CHENG, S.; LI, H.-Y. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) metal ions on functionalized large-pore mesoporous silica. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 65–76, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-015-0841-y>> Acesso em: 04 out. 2019.

LI, Z.; CHEN, D.; TU, B.; ZHAO, D. Synthesis and phase behaviors of bicontinuous cubic mesoporous silica from triblock copolymer mixed anionic surfactant. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, n. 1–2, p. 34–40, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micro-meso.2007.05.017>> Acesso em: 03 mar. 2019.

LINTON, P.; RENNIE, A. R.; ZACKRISSON, M.; ALFREDSSON, V. *In Situ* Observation of the Genesis of Mesoporous Silica SBA-15 : Dynamics on Length Scales from 1 nm to 1  $\mu$ m. **Langmuir Article**, v. 25, n. 8, p. 4685–4691, 2009a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la803543z>> Acesso em: 10 jul. 2019.

LINTON, P.; ALFREDSSON, V. Growth and Morphology of Mesoporous SBA-15 Particles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 9, p. 2878–2880, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm703375p>> Acesso em: 10 jul. 2019.

LINTON, P.; HERNANDEZ-GARRIDO, J.; MIDGLEY, P. A.; WENNERSTRÖM, H.; ALFREDSSON, V. Morphology of SBA-15-directed by association processes and surface energies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 46, p. 10973–10982, 2009b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B913755F>> Acesso em: 10 jul. 2019.

LINTON, P.; WENNERSTROM, H.; ALFREDSSON, V. Controlling particle morphology and size in the synthesis of mesoporous SBA-15 materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 15, p. 3852–3858, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B923364D>> Acesso em: 10 jul. 2019

LONG, H. WANG, W.; YANG, W.; WANG, Y.; RU, H. Facile and controllable preparation of different SBA-15 platelets and their regulated drug release behaviours. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 263, p. 34–41, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.035>> Acesso em: 03 jun. 2019.

MACLACHLAN, M. J.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. Non-aqueous supramolecular assembly of mesostructured metal germanium sulphides from  $(\text{Ge}_4\text{S}_{10})^{4-}$  clusters. **Nature**, v. 397, p. 681–684, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/17776>> Acesso em: 03 mar. 2019.

MANDAL, M.; KRUK, M. Versatile approach to synthesis of 2-D hexagonal ultra-large-pore periodic mesoporous organosilicas. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 7506–7516, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0JM01170C>> Acesso em: 11 out. 2019.

MARIANO-NETO, F.; CIDES DA SILVA, L. C.; OLIVEIRA, C. L. P.; FANTINI, M. C. A. Vacuum Calcination Behavior of SBA-15 Ordered Mesoporous Silica. **Brazilian Journal of Physics**, v. 48, p. 442–450,



2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13538-018-0579-3>>  
Acesso em: 28 jul. 2019.

MARTÍNEZ, A.; ARRIBAS, M. A.; CONCEPCIÓN, P.; MOUSSA, S. New bifunctional Ni–H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, n. 2, p. 509–518, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.021>> Acesso em: 20 jan. 2020.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionando as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova**, Maio, p. 25–34, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/peneiras.pdf>> Acesso em: 10 abr. 2018.

MCGUINNESS, D. S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 3, p. 2321–2341, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr100217q>> Acesso em: 20 jan. 2020.

MEER, J. VAN DER; BARDEZ, I.; BART, F.; ALBOUY, P. A.; WALLEZ, G.; DAVIDSON, A. Microporous and Mesoporous Materials Dispersion of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles within SBA-15 using alkane solvents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, n. 1–3, p. 183–188, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micro-meso.2008.08.053>> Acesso em: 15 out. 2019.

MEER, J. VAN DER; BARDEZ-GIBOIRE, I.; MERCIER, C.; REVEL, B.; DAVIDSON, A.; DENOYEL, R. Mechanism of Metal Oxide Nanoparticle Loading in SBA-15 by the Double Solvent Technique. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 8, p. 3507–3515, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp907002y>> Acesso em: 10 out 2019.

MERKACHE, R.; FECHETE, I.; MAAMACHE, M.; BERNARD, M.; TUREK, P.; AL-DALAMA, K.; GARIN, F. 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) hydrogenation for energy and environmental applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 672–681, 2015.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.032>> Acesso em: 10 dez. 2018.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>> Acesso em: 10 abr. 2018.

MONNIER, A.; SCHÜTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R.S.; STUCKY, G.D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROOUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B.F. Cooperative formation of inorganic–organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **Science**, v. 261, n. 5126, p. 1299–1303, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>> Acesso em: 04 abr. 2019.

NADARGI, D. Y.; KALESH, R. R.; RAO, A. V. Rapid reduction in gelation time and impregnation of hydrophobic property in the tetraethoxysilane (TEOS) based silica aerogels using  $\text{NH}_4\text{F}$  catalyzed single step sol – gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 689–695, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.027>> Acesso em: 02 abr. 2019.

NAGARAJAN, R.; BARRY, M.; RUCKENSTEIN, E. Unusual Selectivity in Solubilization by Block Copolymer Micelles. **Langmuir**, v. 2, n. 2, p. 210–215, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la00068a017>> Acesso em: 10 out. 2019.

NICOLA, B. P.; LOPES, C. W.; MARINI, C.; ROSSETTO, E.; PERGHER, S. B. C.; BERNARDO-GUSMÃO, K. Ni- $\beta$ -diimine complex heterogenized in delaminated ITQ-2 zeolite as catalytic precursor for ethylene oligomerization. **Catalysis Today**, 2020, *In Press*, Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.019>> Acesso em: 17 ago 2020.

NOGAMI, M.; MORIYA, Y. Glass formation through hydrolysis of silicon acetate ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) with ammonium hydroxide and hydrochloric acid solution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 37, n. 2, p. 191–201, 1980. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90150-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90150-7)> Acesso em: 05 mai. 2019.

OJEDA-LÓPEZ, R.; PÉREZ-HERMOSILLO, I. J.; ESPARZA-SCHULZ, J. M.; DOMÍNGUEZ-ORTIZ, A. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO<sub>2</sub> (SBA – 15). **Avances en Química**, v. 9, n. 1, p. 21–28, 2014. Disponível em: <<http://redalyc.org/articulo.oa?id=93330767007>> Acesso em: 04 jul. 2019.

PARIDA, K. M.; SINGHA, S.; SAHOO, P. C. Facile method for promoting activities of vanadium–schiffbase complex anchored on organically modified MCM-41 in epoxidation reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 325, n. 1–2, p. 40–47, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.03.028>> Acesso em: 28 jul. 2019.

POLIAKOFF, M.; FITZPATRICK, J. M.; FARREN, T. R.; ANASTAS, P. T. Green Chemistry: Science and Politics of Change. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 807–810, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.297.5.5582.807>> Acesso em: 12 nov. 2019.

QIAN, L.; REN, Y.; LIU, T.; PAN, D.; WANG, H.; CHEN, G. Influence of KIT-6' s pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 186–194, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.110>> Acesso em: 04 abr. 2019.

RAMANATHAN, A.; SUBRAMANIAM, B.; MAHESWARI, R.; HANEFELD, U. Synthesis and characterization of Zirconium incorporated ultra large pore mesoporous silicate, Zr-KIT-6. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 207–212, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.008>> Acesso em: 29 mar. 2019.

REN, Y.; JIAO, F.; BRUCE, P. G. Tailoring the pore size/wall thickness of mesoporous transition metal oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 121, n. 1–3, p. 90–94, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.01.008>> Acesso em: 07 mar. 2019.

ROCHA, J. V.; BARRERA, D.; SAPAG, K. Distribución de tamaño de poros de materiales mesoporos ordenados de sílice con poros

de geometria cilíndrica utilizando o método macroscópico VBS.

**Materiales en Adsorción y Catálisis**, v. 7, p. 5–14, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11336/32159>> Acesso em: 18 out. 2019.

ROSSETTO, E.; CAOVIOLA, M.; THIELE, D.; DE SOUZA, R. F.; BERNARDO-GUSMÃO, K. Ethylene oligomerization using nickel- $\beta$ -diimine hybrid xerogels produced by the sol-gel process. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 152–159, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.024>> Acesso em: 27 nov. 2018.

ROSSETTO, E.; NICOLA, B. P.; DE SOUZA, R. F.; PERGHER, S. B. C.; BERNARDO-GUSMÃO, K. Anchoring via covalent binding of  $\beta$ -diimine-nickel complexes in SBA-15 and its application in catalytic reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 221–229, 2015a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.018>> Acesso em: 27 nov. 2018.

ROSSETTO, E.; NICOLA, B. P.; DE SOUZA, R. F.; BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C. Heterogeneous complexes of nickel MCM-41 with  $\beta$ -diimine ligands: Applications in olefin oligomerization. **Journal of Catalysis**, v. 323, p. 45–54, 2015b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.026>> Acesso em: 27 nov. 2018.

ROSSETTO, E.; ZANETTE, T.; DA ROCHA, R. S.; NICOLA, B. P.; PERGHER, S. B. C.; BERNARDO-GUSMÃO, K. Effect of aluminum on the mesoporous materials support of heterogenized Nickel  $\beta$ -diimine in oligomerization reactions. **Molecular Catalysis**, v. 458, p. 287–296, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.05.026>> Acesso em: 20 jan. 2020.

RUTHSTEIN, S.; SCHMIDT, J.; KESSELMAN, E.; POPOVITZ-BIRO, R.; OMER, L.; FRYDMAN, V.; TALMON, Y.; GOLDFARB, D. Molecular Level Processes and Nanostructure Evolution During the Formation of the Cubic Mesoporous Material KIT-6. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 8, p. 2779–2792, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm7025619>> Acesso em: 07 mar. 2019.

SAKAMOTO, Y.; KIM, T. W.; RYOO, R.; TERASAKI, O. Three-dimensional structure of large-pore mesoporous cubic Ia $\bar{3}$ d silica with complementary pores and its carbon replica by electron crystallography. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 39, p. 5231–5234, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.200460449>> Acesso em: 04 abr. 2019.

SANCHEZ, C. ROZES, L.; RIBOT, F.; LABERTY-ROBERT, C.; GROSSO, D.; SASSOYE, C.; BOISSIERE, C.; NICOLE, L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 1–2, p. 3–39, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.06.001>> Acesso em: 18 mar. 2019.

SAYARI, A.; HAN, B. H.; YANG, Y. Simple synthesis route to mono-dispersed SBA-15 silica rods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 44, p. 14348–14349, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja0478734>> Acesso em: 21 ago. 2018.

SAYARI, A.; YANG, Y. SBA-15 templated mesoporous carbon: New insights into the SBA-15 pore structure. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 24, p. 6108–6113, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm050960q>> Acesso em: 01 out. 2018.

SCHMITT, J.; KJELLMAN, T.; KWAŚNIEWSKI, P.; MENEAU, F.; PEDERSEN, J. S.; EDLER, K. J.; RENNIE, A. R.; ALFREDSSON, V.; IMPÉROTOR-CLERC, M. Outset of the Morphology of Nanostructured Silica Particles during Nucleation Followed by Ultrasmall-Angle X - ray Scattering. **Langmuir**, v. 32, n. 20, p. 5162–5172, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00572>> Acesso em: 04 out. 2019.

SCHREKKER, H. S.; KOTOV, V.; PREISHUBER-PFLUGL, P.; WHITE, P.; BROOKHART, M. Efficient Slurry-Phase Homopolymerization of Ethylene to Branched Polyethylenes Using R-Diimine Nickel(II) Catalysts Covalently Linked to Silica Supports. **Macromolecules**, v. 39, p. 6341–6354, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma061032v>> Acesso em: 06 out. 2020.

SCHWANKE, A.; DOS SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; DI SOUZA, L.; CAMPOS, P.; PERGHER, S. B. C. **Materiais Mesoporosos: um caminho acessível**. 1ª ed. Natal-RN: Edufrn, 2016, 173 p.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; VARGAS, C. A comparison of methods for the heterogenization of the chiral Jacobsen catalyst on mesostructured SBA-15 supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, n. 2, p. 172–179, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.016>> Acesso em: 15 mai. 2019.

SHIN, D. Y.; YOON, J. H.; BAIK, H.; LEE, S. J. A way to avoid polymeric side products during the liquid-phase ethylene oligomerization with SBA-15 supported (bpy)Ni(II)Cl<sub>2</sub> heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 25, p. 117363, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117363>> Acesso em: 21 jan. 2020.

SINGH, S.; KUMAR, R.; DINA, H.; NANDA, S.; VO, D. N. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications : A state-of-the-art review. **Applied Catalysis A: General**, v. 559, p. 57–74, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.015>> Acesso em: 01 out. 2019.

SKUPINSKA, J. Oligomerization of  $\alpha$ -olefins to higher oligomers. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 4, p. 613–648, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr00004a007>> Acesso em: 20 jan. 2020.

SOLER ILLIA, G. J. A. A.; CREPALDI, E.L.; GROSSO, D.; SANCHEZ, C. Block copolymer-templated mesoporous oxides. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, p. 109–126, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00002-5)> Acesso em: 27 fev. 2019.

STEEL, A.; CARR, S. W.; ANDERSON, M. W. <sup>14</sup>N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates. **Journal of Chemical Society, Chemical Communications**, v. 13, p. 1571–1572, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C39940001571>> Acesso em: 04 mar. 2019.

SUN, J.; ZHANG, H.; MA, D.; CHEN, Y.; BAO, X.; KLEIN-HOFFMANN, A.; PFÄNDER, N.; SU, D. S. Alkanes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores. **Chemical Communications**, p. 5343–5345, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B509713D>> Acesso em: 30 ago. 2018.

TALAPANENI, S. N.; RAMADASS, K.; RUBAN, S. J.; BENZIGAR, M.; LAKHI, K. S.; YANG, J. H.; RAVON, U.; ALBAHILY, K.; VINU, A. 3D cubic mesoporous  $C_3N_4$  with tunable pore diameters derived from KIT-6 and their application in base catalyzed Knoevenagel reaction. **Catalysis Today**, v. 324, p. 33–38, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.003>> Acesso em: 27 jul 2019

TANG, L. M.; DUAN, Y. Q.; LI, X. F.; LI, Y. S. Syntheses, structure and ethylene polymerization behavior of  $\beta$ -diiminato titanium complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, n. 9, p. 2023–2030, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.12.053>> Acesso em: 08 nov. 2018.

TAO, M.; XIN, Z.; MENG, X.; LV, Y.; BIAN, Z. Impact of double-solvent impregnation on the Ni dispersion of Ni/SBA-15 catalysts and catalytic performance for the syngas methanation reaction. **RSC Advances**, v. 6, p. 35875–35883, 2016a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C6RA04490E>> Acesso em: 14 out. 2019.

TAO, M.; MENG, X.; XIN, Z.; BIAN, Z.; LV, Y.; GU, J. Synthesis and characterization of well dispersed nickel-incorporated SBA-15 and its high activity in syngas methanation reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 516, p. 127–134, 2016b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.019>> Acesso em: 15 out. 2019.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>> Acesso em: 10 dez. 2018.

TIAN, Z. R.; TONG, W.; WANG, J. Y.; DUAN, N. G.; KRISHNAN, V. V.; SUIB, S. L. Manganese Oxide Mesoporous Structures: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts. **Science**, v. 276, n. 5314, p. 926–930, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.276.5314.926>> Acesso em: 03 mar. 2019.

UNGUREANU, A.; DRAGOI, B.; CHIRIEAC, A.; CIOTONEA, C.; ROYER, S.; DUPREZ, D.; MAMEDE, A. S.; DUMITRIU, E. Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni – Cu Oxide Nanoparticles Confined within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 8, p. 3010–3025, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am302733m>> Acesso em: 01 out. 2019.

VARIANI, Y. M.; LOPES, C. W.; NICOLA, B. P.; MEIRA, D. M.; PERGHER, S. B. C.; BERNARDO-GUSMÃO, K. Activated carbon fibers as a support for nickel diimine complexes and their application in ethylene oligomerization. **New Journal of Chemistry**, Advanced Article, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0NJ02285C>> Acesso em 01 set 2020.

VISUVAMITHIRAN, P.; PALANICHAMY, M.; SHANTHI, K.; MURUGESAN, V. Selective epoxidation of olefins over Co(II)-Schiff base immobilised on KIT-6. **Applied Catalysis A: General**, v. 462–463, p. 31–38, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.007>> Acesso em: 07 mar. 2019.

VOORT, P. VAN DER; BENJELLOUN, M.; VANSANT, E. F. Rationalization of the Synthesis of SBA-16 : Controlling the Micro- and Mesoporosity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 35, p. 9027–9032, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0261152>> Acesso em: 30 set. 2019.

WANG, W.; SHAN, W.; RU, H.; WU, N. A facile and versatile partitioned cooperative self-assembly process to prepare SBA-15s with larger mesopores , high microporosity and tunable particle size. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 12059–12067, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C1JM12001H>> Acesso em: 02 out. 2019.



WANG, W.; QI, R.; SHAN, W.; WANG, X.; JIA, Q.; ZHAO, J.; ZHANG, C.; RU, H. Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 167–173, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.028>> Acesso em: 27 fev. 2019.

WANG, J.; LIU, J.; LAN, T.; CHEN, L.; WANG, L. Selective ethylene oligomerization bearing hyperbranched bispyridylamine chromium catalyst. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 72, p. 814–825, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1587164>> Acesso em: 30 set. 2020.

WEN, J.; WILKES, G. L. Organic / Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol - Gel Approach. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1667–1681, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm9601143>> Acesso em: 22 out. 2019.

XU, L.; WANG, C.; GUAN, J. Preparation of acid-base bifunctional mesoporous KIT-6 (KIT: Korea Advanced Institute of Science and Technology) and its catalytic performance in Knoevenagel reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 213, p. 250–255, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.03.010>> Acesso em: 12 out. 2018.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 63, n. 4, p. 988–922, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1246/bcsj.63.988>> Acesso em: 14 nov. 2018.

YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D. I.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 10, p. 2813–2826, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm990185c>> Acesso em: 03 mar. 2019.

YANG, Z.; LU, Y.; YANG, Z. Mesoporous materials: Tunable structure, morphology and composition. **Chemical Communications**, v. 17, p.

2270–2277, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B820539F>> Acesso em: 14 nov. 2018.

YOLDAS, B. E. Modification of polymer-gel structures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, n. 1–2, p. 145–154, 1984. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90393-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90393-4)> Acesso em: 05 mar. 2019.

ZHANG, F. YAN Y.; YANG, H.; MENG, Y.; YU, C.; TU, B.; ZHAO, D. Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesostructured Silica SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8723–8732, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp044632+>> Acesso em: 30 set. 2019.

ZHANG, H.; SUN, J.; MA, D.; BAO, X.; KLEIN-HOFFMANN, A.; WEINBERG, G.; SU, D.; SCHLÖGL, R. Unusual mesoporous SBA-15 with parallel channels running along the short axis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 24, p. 7440–7441, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja048630e>> Acesso em: 09 out. 2019.

ZHANG, H.; LI, X.; ZHANG, Y.; LIN, S.; LI, G.; CHEN, L.; FANG, Y.; XIN, H. LI, X. Ethylene Oligomerization Over Heterogeneous Catalysts. **Energy and Environment Focus**, v. 3, n. 3, p. 246–256, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1166/eef.2014.1107>> Acesso em: 20 jan. 2020.

ZHANG, J.; KE, Z.; BAO, F.; LONG, J.; GAO, H.; ZHU, F.; WU, Q. Ethylene polymerization and oligomerization catalyzed by bulky  $\beta$ -diketiminato Ni(II) and  $\beta$ -diimine Ni(II) complexes/methylaluminoxane systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 249, n. 1–2, p. 31–39, 2006b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.12.027>> Acesso em: 27 nov. 2018.

ZHANG, Q.; ZHANG, T.; SHI, Y.; ZHAO, B.; WANG, M.; LIU, Q.; WANG, J.; LONG, K.; DUAN, Y.; NING, P. A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane. **Biochemical Pharmacology**, v. 17, p. 10–19,

2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.11.002>> Acesso em: 08 jul. 2019.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998a. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/279/5350/548>> Acesso em: 30 set. 2018.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja974025i>> Acesso em: 12 nov. 2018.

ZHAO, H.; LI, W.; DU, M.; PU, X.; SHAO, X. A facile strategy to synthesize spherical SBA-15 silicas by the addition of poly (vinyl alcohol). **Materials Letters**, v. 92, n. 1, p. 33–35, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.043>> Acesso em: 07 out. 2019.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPÉROR-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I. Initial stages of SBA-15 synthesis :An overview. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 142, n. 1–2, p. 67–74, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.05.003>> Acesso em: 01 out. 2019.

ZHOU, B.; LI, C. Y.; QI, N.; JIANG, M.; WANG, B.; CHEN, Z. Q. Pore structure of mesoporous silica (KIT-6) synthesized at different temperatures using positron as a nondestructive probe. **Applied Surface Science**, v. 450, p. 31–37, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.223>> Acesso em: 04 abr. 2019.

ZHUANG, L.; MA, B.; CHEN, S.; HOU, X.; CHEN, S. Fast synthesis of mesoporous silica materials via simple organic compounds templated sol-gel route in the absence of hydrogen bond. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 22–29, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.007>> Acesso em: 27 fev. 2019.

ZU, S. Z.; MAO, L. J.; SAYARI, A.; HAN, B. H. Facile synthesis route to monodispersed platelet-like SBA-15 silica. **Journal of Porous Materials**, v. 19, p. 745–749, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10934-011-9526-1>> Acesso em: 04 out. 2019.



Tipografias utilizadas:  
Palatino Linotype  
Poppins

Esta obra foi submetida e selecionada por meio de edital específico para publicação pela Editora IFRN, tendo sido analisada por pares no processo de editoração científica.

A Editora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) já publicou livros em todas as áreas do conhecimento, ultrapassando a marca de 150 títulos. Atualmente, a edição de suas obras está direcionada a cinco linhas editoriais, quais sejam: acadêmica, técnico-científica, de apoio didático-pedagógico, artístico-literária ou cultural potiguar.

Ao articular-se à função social do IFRN, a Editora destaca seu compromisso com a formação humana integral, o exercício da cidadania, a produção e a socialização do conhecimento.

Nesse sentido, a EDITORA IFRN visa promover a publicação da produção de servidores e estudantes deste Instituto, bem como da comunidade externa, nas várias áreas do saber, abrangendo edição, difusão e distribuição dos seus produtos editoriais, buscando, sempre, consolidar a sua política editorial, que prioriza a qualidade.



### **Adriano Martinez Basso**

---

Bacharel em Química pela Unicamp-SP. Licenciado em Química pela Universidade do Oeste Paulista-SP, Mestre em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte-RN (UFRN) na área de química analítica com enfoque na química de alimentos e Doutor em Química pela UFRN na área de química inorgânica, com enfoque em materiais mesoporosos e catalisadores. Desde 2013 é docente do IFRN, atualmente no Campus Santa Cruz.



Atualmente, imaginar a vida em sociedade sem os catalisadores é quase como fazer um hercúleo exercício, por vezes impossível de chegar ao final. Os catalisadores são parte de nossa vida, porque em quase tudo que utilizamos eles estão presentes, desde remédios das mais variadas complexidades até o simples funcionamento de um veículo. Nos dias de hoje, existe uma grande demanda e uma enorme diversidade de materiais, que visam desde proteger o meio ambiente por serem materiais de melhor decomposição, até materiais “inteligentes”, que podem ser direcionados até um determinado órgão alvo. Os materiais do tipo mesoporosos se encaixam nesta nova modalidade de produtos que vem sendo estudados e colocados à nossa disposição para a melhoria de nossas vidas. Este livro é parte de uma tese de doutorado, em que a ciência dos materiais e a ciência da catálise química foram reunidas para tentar dar uma contribuição a este importante ramo do estudo científico da química.

ISBN 978-85-8333-313-5

