



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Grupo de Novos Materiais Para Catálise Química Sustentável

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES DE SILÍCIO E ESTANHO
PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE

CARLOS MARTINS AIUBE

ORIENTADOR: PROF. DR. JULIO LEMOS DE MACEDO

Brasília, DF
2017

Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares de Silício e Estanho para Aplicações
em Catálise

CARLOS MARTINS AIUBE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília
2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Carlos Martins Aiube**, matrícula nº **15/0170491**, intitulada ***“Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares de Silício e Estanho Para Aplicações em Catálise”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 19 de junho de 2017.

Prof. Dr. Júlio Lemos de Macedo
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Claudia Cristina Gatto
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Andréia Alves Costa
Membro Titular (FGA / UnB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 19 de junho de 2017.

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram desde o início e que acreditam na coragem sem limites que é educar e fazer pesquisa neste país.

*“É ilusório pensar que esta é só uma prova rápida,
feita em acomodações provisórias. Não.
De pé em meio à cena vejo como é sólida.
Impressiona-me a precisão de cada acessório.
O palco giratório já opera há muito tempo.
Acenderam-se até as mais longínquas nebulosas.
Ah, não tenho dúvida de que é uma estreia.
E o que quer que eu faça, vai se transformar para sempre naquilo que fiz.”*

Trecho de *A Vida na Hora*, de Wisława Szymborska (1923 – 2012).

Agradecimentos

A Deus, por presentear-me a dádiva única da vida e permitir-me recomeçar todos os dias com a força e intelecto necessárias.

À Cleuza e Samara, que são muito mais que mãe e irmã; são as bases do que sou e a quem devo tudo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, grande exemplo de profissional e de ser humano, pela confiança e responsabilidade depositadas em mim nestes dois anos, tendo me dado uma oportunidade única de aprendizado e vivência que dificilmente se encontra na vida.

Aos professores Dr. José Alves Dias e Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias, que forneceram toda a infraestrutura necessária para o começo deste trabalho no LABCAT e que sempre apoiam e estimulam os alunos de pesquisa neste labor árduo que é a vida acadêmica, dando conselhos e permitindo discussões quanto à ciência química.

Ao Prof. Dr. Jorlandio Francisco Felix do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB e seus alunos de pós-graduação Anderson e Joaquim, pelas análises de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Geocronologia da UnB e os técnicos Luciana e Matthew, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Central Analítica do Instituto de Química da UnB, pela disponibilização de equipamentos e auxílio técnico para este trabalho.

Aos amigos, que acreditam em mim e na minha capacidade, mesmo quando eu duvido dela. E especialmente à Carime, Emília e Lennine pelos momentos de descontração e por serem exemplos de competência, determinação e seriedade, cada uma à sua maneira.

A todos os colegas de trabalho com quem convivi no IQ nestes dois anos, em especial aos integrantes do LABCAT e LABCCERVA, por permitirem meu amadurecimento profissional e mostrarem todos os dias a realidade da pós-graduação, um prelúdio para a vida profissional.

À UnB, pela chance de ser parte de uma comunidade acadêmica privilegiada, e a CAPES, pela bolsa de estudos.

E a todos que contribuíram de alguma forma à realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

Sumário

Lista de Abreviaturas e Acrônimos	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras.....	xi
Resumo	xv
Abstract.....	xvi
1. INTRODUÇÃO & OBJETIVOS	2
1.1. Química Fina e as Reações de Oxidação	2
1.2. Catalisadores Heterogêneos Ácidos de Lewis em Reações de Oxidação.....	5
1.3. Peneiras Moleculares à Base de Silício e Modificadas com Metais.....	7
1.3.1. Materiais Mesoporosos do tipo MCM-41 e sua Modificação com Estanho.....	11
1.4. Novos Materiais	16
1.4.1. <i>Confined Space Synthesis</i> utilizando Resinas de Troca-Iônica como <i>Macrotemplates</i>	16
1.4.2. SnO ₂ aplicado em Catálise e sua Preparação via <i>Confined Space Synthesis</i> usando Resinas de Troca-Iônica	20
1.5. Objetivos.....	22
2. PARTE EXPERIMENTAL	24
2.1. Lista de Materiais (ordem alfabética)	24
2.2. Identificação das Amostras	24
2.3. Síntese dos Catalisadores.....	25
2.3.1. Síntese da Si-MCM-41 por Precipitação à Temperatura Ambiente	25
2.3.2. Síntese da Sn-MCM-41 por Precipitação à Temperatura Ambiente	26
2.3.3. Síntese de SnO ₂ por Método de <i>Confined Space Synthesis</i>	26
2.4. Técnicas de Caracterização.....	27
2.4.1. Difração de Raios X de Pó (DRX).....	27
2.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	28
2.4.3. Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)	29
2.4.4. Análise Elementar de CHN.....	29
2.4.5. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX).....	29
2.4.6. Espectroscopia Raman.....	29
2.4.7. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis DRS).....	30
2.4.8. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMN-RAM)	31
2.4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura e Retroespalhamento de Elétrons (MEV/BKS).....	32
2.4.10. Medidas de Superfície Específica e Volume de Poro.....	32

3. RESULTADOS & DISCUSSÃO	35
3.1. Caracterização dos Catalisadores Com Estrutura do Tipo MCM-41	35
3.1.1. Difração de Raios X.....	35
3.1.2. Espectroscopia no Infravermelho	38
3.1.3. Análise Elementar (FRX/EDX)	42
3.1.4. Análise Térmica.....	42
3.1.5. Espectroscopia RMN-RAM.....	52
3.1.6. Espectroscopia UV-Vis DRS.....	60
3.1.7. Área Específica e Volume de Poro	63
3.1.8. Microscopia e BKS	64
3.2. Caracterização dos Precursores empregados no Método de <i>Confined Space Synthesis</i>	66
3.2.1. Difração de Raios X.....	67
3.2.2. Análise Elementar (CHN e EDX/FRX).....	68
3.2.3. Microscopia e BKS	71
3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho	74
3.2.5. Análise Térmica.....	76
3.2.6. Teste Preliminar de Remoção da Resina de Troca Catiônica.....	83
3.3. Caracterização dos Materiais Obtidos no Método de <i>Confined Space Synthesis</i>	85
3.3.1. Difração de Raios X.....	85
3.3.2. Microscopia e BKS	87
3.3.3. Espectroscopia Raman.....	91
3.3.4. Espectroscopia no Infravermelho	96
3.3.5. Espectroscopia UV-Vis DRS.....	97
4. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS	102
5. REFERÊNCIAS	105

Lista de Abreviaturas e Acrônimos (ordem alfabética)

ALPO: Peneira molecular de fosfato de alumínio

BEA: Zeólita Beta

BET: Brunauer-Emmett-Teller

BKS: Retroespalhamento de elétrons secundários

CHN: Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

CMC: Concentração micelar crítica

CTA⁺: Cátion cetiltrimetilamônio

CTAB: Brometo de cetiltrimetilamônio

DRX: Difractometria de raios X

DTA: Análise térmica diferencial

DTG: Termogravimetria derivada (primeira derivada de TG)

DVB: Divinilbenzeno

EDX/FRX: Fluorescência de raios X por energia dispersiva

ENI: *Ente Nazionale Idrocarburi S.p.A.*

EPR: Espectroscopia de ressonância paramagnética

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HPDEC: Desacoplamento de alta potência

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LCS: Estrutura cristalina líquida

m-CBA: Ácido 3-clorobenzóico

MCM: *Mobil Composition of Matter*

m-CPBA: Ácido 3-cloroperbenzóico

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MFI: *Zeolite Synthetic Mobil – five*

MSA-1: Resina de troca aniônica fortemente básica e macroporosa

OL: Óptico longitudinal (tipo de modo vibracional Raman)

OT: Óptico transversal (tipo de modo vibracional Raman)

PC: Polarização cruzada

ppm: Parte por milhão

RMN-RAM: Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico

ST: Estireno

TEOS: Ortossilicato de etila

TG: Termogravimetria

TS-1: Silicalita-1 de titânio

UV-Vis DRS: Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível por refletância difusa

WBA: Resina de troca aniônica fracamente básica e macroporosa

ZSM: *Zeolite Synthetic Mobil*

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação entre agentes oxidantes quanto ao caráter ambiental na reação de epoxidação do propeno.	5
Tabela 2 - Parâmetros estruturais dos materiais de tipo MCM-41.	38
Tabela 3 - Assinalamento dos modos vibracionais para as amostras de Si-MCM-41.....	39
Tabela 4 - Resultados de FRX/EDX das amostras calcinadas de Sn-MCM-41.	42
Tabela 5 - Resultados das análises térmicas da Si-MCM-41 sem calcinar.....	45
Tabela 6 - Resultados das análises térmicas da Sn-MCM-41 sem calcinar.....	48
Tabela 7 - Resultados das análises térmicas dos materiais após calcinação.	52
Tabela 8 - Resultados das análises de RMN-RAM de ²⁹ Si para as amostras de MCM-41.	56
Tabela 9 - Assinalamento dos sinais de ¹³ C para o CTAB e amostras de MCM-41 sem calcinar.	59
Tabela 10 - Resultados das análises de UV-Vis DRS para as amostras de Sn-MCM-41 calcinadas.	62
Tabela 11 - Volume de poro e área específica para as amostras calcinadas.	63
Tabela 12 - Análise elementar da resina Dowex® 50WX8.....	69
Tabela 13 - Análise elementar da amostra SnTR.....	70
Tabela 14 - Análise elementar da amostra SnHR.	70
Tabela 15 - Resultados da distribuição de tamanho de pérola de resina.....	72
Tabela 16 - Modos vibracionais para a resina Dowex® 50WX8.	74
Tabela 17 - Resultados das análises térmicas da resina Dowex® 50WX8.....	79
Tabela 18 - Resultados das análises térmicas para as amostras de resina modificadas.	82
Tabela 19 - Percentual de matéria orgânica residual nos materiais calcinados durante teste preliminar para remoção de <i>macrotemplate</i>	84
Tabela 20 – Tamanho médio de cristalito para as amostras de SnO ₂	86
Tabela 21 - Resultados da distribuição de tamanho de partícula das amostras de SnO ₂	90
Tabela 22 – Assinalamento dos modos normais de vibração do polimorfo rutilo do SnO ₂ observados nas amostras sintetizadas.	93
Tabela 23 – Assinalamento dos modos vibracionais atípicos observados nas amostras sintetizadas.	95
Tabela 24 - Resultados do método de Tauc para as amostras de SnO ₂ sintetizadas.....	99

Lista de Figuras

Figura 1 - Distribuição do mercado de química fina no Brasil em 2004.....	3
Figura 2 – (A) Ativação eletrofílica do H ₂ O ₂ na epoxidação do propeno com TS-1; (B) ativação nucleofílica do H ₂ O ₂ na oxidação de Baeyer-Villiger da ciclohexanona com Sn-BEA.....	7
Figura 3 - Visão bidimensional da estrutura cristalina da silicalita-1 (<i>framework</i> tipo MFI) ao longo da direção cristalográfica [010] com a cela unitária desenhada (evidenciando eixos cristalográficos). Átomos de O em vermelho e de Si em amarelo.....	9
Figura 4 - Arranjos cristalinos dos materiais da família M41S, com suas respectivas micrografias. 11	
Figura 5 – Micrografia obtida por MET da estrutura hexagonal da MCM-41 e representação esquemática de seus poros, denotando a cela unitária.	12
Figura 6 - (A) Estrutura molecular do cátion cetiltrimetilamônio (CTA ⁺), átomo de N em azul escuro, átomos de H em azul claro e átomos de C em preto. (B) Micela esférica formada a partir da 1 ^a concentração micelar crítica (CMC1) do surfactante em água. (C) Micela cilíndrica ou tubular formada a partir da 2 ^a concentração micelar crítica (CMC2) do surfactante em água	13
Figura 7 - Primeiros mecanismos propostos para a formação da MCM-41, iniciada pela fase cristalina (1) ou iniciada pelos ânions silicato (2).	14
Figura 8 - Representação do segundo mecanismo proposto e mais aceito para a formação da MCM-41: (a) as microemulsões micelares do direcionador e os íons silicato antes de se misturarem; (b) mesofase hexagonal direcionador-silicato; (c) aproximação e condensação dos aglomerados direcionador-silicato, ordenando a mesofase em forma hexagonal; e (d) material após remoção do direcionador.	15
Figura 9 - Micrografia obtida por MEV (microscopia eletrônica de varredura) de uma resina de troca-iônica à base de poliestireno.....	17
Figura 10 – (A) Equação química genérica para a formação do copolímero estireno-divinilbenzeno (ST/DVB); (B) funcionalização do copolímero com ácido sulfúrico, gerando em sua estrutura grupos sulfônicos.	18
Figura 11 – Estrutura cristalina do tipo rutilo para o SnO ₂ . Esferas pretas correspondem à átomos de O e as esferas cinzas à átomos de Sn.	20
Figura 12 - Esquema do mecanismo de Mars-Van Krevelen. Neste, um centro metálico M ⁿ⁺ pode se encontrar reduzido na forma M ⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ quando existirem vacâncias de oxigênio no retículo cristalino do óxido, atuando como centros capturadores de O ₂ ou de espécies oxigenadas do meio para sua ativação na oxidação de determinados substratos.....	21

Figura 13 - Montagem experimental para as sínteses de MCM-41.....	25
Figura 14 - Montagem experimental para troca-iônica da resina.	26
Figura 15 - Difractogramas da amostra Si-MCM-41: (a) antes e (b) após a calcinação.	36
Figura 16 - Difractogramas das amostras calcinadas: (a) Si-MCM-41; (b) Sn-MCM-41-50 e (c) Sn-MCM-41-25.	36
Figura 17 - Difractogramas da amostra Sn-MCM-41-50: (a) antes e (b) após a calcinação.	37
Figura 18 - Difractogramas da amostra Sn-MCM-41-25: (a) antes e (b) após a calcinação.	37
Figura 19 - Espectros de FTIR da amostra Si-MCM-41: (a) antes e (b) após calcinação. Flechas indicam as bandas referentes aos modos vibracionais do direcionador.	40
Figura 20 - Espectros das amostras calcinadas de: (a) Si-MCM-41; (b) Sn-MCM-41-50 e (c) Sn-MCM-41-25. Em destaque estão os números de onda dos modos vibracionais que sofreram deslocamento (antes e depois da substituição isomórfica).	41
Figura 21 - Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra Si-MCM-41 antes de calcinar: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	44
Figura 22 - Mecanismo mais aceito de degradação térmica do cátion CTA^+ na estrutura de materiais do tipo MCM-41.	45
Figura 23 - Análises térmicas sob ar sintético da amostra Sn-MCM-41-50 antes de calcinar: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	46
Figura 24 - Análises térmicas sob ar sintético da amostra Sn-MCM-41-25 antes de calcinar: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	47
Figura 25 - Análises térmicas sob ar sintético da amostra Si-MCM-41 depois de calcinar: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	49
Figura 26 - Análises térmicas sob ar sintético da amostra Sn-MCM-41-50 depois de calcinar: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	50
Figura 27 - Análises térmicas sob ar sintético da amostra Sn-MCM-41-25 depois de calcinar: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	51
Figura 28 - Espectro de RMN-RAM de ^{29}Si da amostra Si-MCM-41 sem calcinar.	54
Figura 29 - Espectro de RMN-RAM de ^{29}Si da amostra Si-MCM-41 calcinada.	54
Figura 30 - Espectros de RMN-RAM de ^{29}Si da amostra Sn-MCM-41-50 calcinada.	55
Figura 31 - Espectros de RMN-RAM de ^{29}Si da amostra Sn-MCM-41-25 calcinada.	55
Figura 32 - Espectro de RMN-RAM-PC de ^{13}C para o reagente CTAB. As atribuições dos sinais estão baseadas na estrutura química do íon CTA^+ interagindo com o íon brometo (disposta como <i>inset</i>).....	58

Figura 33 - Espectro de RMN-RAM-PC de ^{13}C para as amostras sem calcinar: (a) Si-MCM-41; (b) Sn-MCM-41-50; (c) Sn-MCM-41-25. As atribuições dos sinais estão baseadas na estrutura química do íon CTA^+ interagindo com grupos silanóis desprotonados (disposta como <i>inset</i>).	59
Figura 34 - Espectros de UV-Vis DRS obtidas nos modos de absorbância (A) e função de Kubelka-Munk (B) para as amostras calcinadas: (a) Si-MCM-41; (b) Sn-MCM-41-50; (c) Sn-MCM-41-25..	62
Figura 35 - Microscopia obtida por MEV para a amostra Si-MCM-41 calcinada.	64
Figura 36 - Microscopia obtida por MEV para a amostra Sn-MCM-41-50 calcinada.	65
Figura 37 - Microscopia obtida por MEV para a amostra Sn-MCM-41-25 calcinada.	65
Figura 38 - Solução a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Sn^{4+} (A) antes e (B) após o procedimento de troca-iônica.	66
Figura 39 - Difrátogramas da resina Dowex [®] 50WX8 (a); dos precursores poliméricos SnTR (b) e SnHR (c); e da ficha padrão do SnO_2 com estrutura do tipo rutilo (JCPDS 41-1445) (d).	67
Figura 40 - Representação do sítio ácido de uma resina de ST/DVB sulfonada.	68
Figura 41 - (a) Microscopia obtida por BKS e (b) distribuição de diâmetro de pérola da resina Dowex [®] 50WX8 200-400 mesh.	71
Figura 42 - (a) Microscopia obtida por BKS e (b) distribuição de diâmetro de pérola da amostra SnTR.	72
Figura 43 - (a) Microscopia obtida por BKS e (b) distribuição de diâmetro de pérola da amostra SnHR.	72
Figura 44 - Espectros de FTIR da resina Dowex [®] 50WX8 (a) e das amostras SnTR (b) e SnHR (c).	75
Figura 45 - Análises térmicas obtidas sob ar sintético da resina Dowex [®] 50WX8: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	78
Figura 46 - Possíveis processos de decomposição térmica observados em atmosfera oxidativa para resinas de troca catiônica a base de copolímeros ST-DVB funcionalizados com grupos sulfônicos: (A) perda do grupo funcional; (B) despolimerização da matriz orgânica; e (C) oxidação da matriz polimérica	79
Figura 47 - Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra SnTR: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	80
Figura 48 - Análises térmicas obtidas sob ar sintético da amostra SnHR: (a) curvas de TG e DTG; (b) curvas de DTG e DTA.	81
Figura 49 - Difrátogramas para as amostras de SnO_2 : (a) ficha JCPDS 41-1445; (b) SnTR550; (c) SnTR600; e (d) SnHR600.	85
Figura 50 - Imagens de MEV da amostra SnTR550.	87
Figura 51 - Imagens de MEV da amostra SnTR600.	87

Figura 52 – Imagens de MEV da amostra SnHR600.....	88
Figura 53 - (a) Microscopia obtida por BKS e (b) distribuição de tamanho de partícula da amostra SnTR550.	89
Figura 54 - (a) Microscopia obtida por BKS e (b) distribuição de tamanho de partícula da amostra SnTR600.	89
Figura 55 - (a) Microscopia obtida por BKS e (b) distribuição de tamanho de partícula da amostra SnHR600.....	90
Figura 56 - Representação esquemática dos modos Raman ativos do polimorfo com estrutura do tipo rutilo do SnO ₂ , visão ao longo da direção cristalográfica [001].	92
Figura 57 - Espectros Raman das amostras de SnO ₂ : (a) SnTR550; (b)SnTR600; (c) SnHR600.....	93
Figura 58 - Visão ao longo da direção cristalográfica [001] de uma rede cristalina de SnO ₂ calculada por DFT e orientada de acordo com o plano (110), representada pela linha tracejada. Os átomos de O são as esferas pequenas e vermelhas e os de Sn são as esferas grandes e roxas.....	95
Figura 59 - Espectros de FTIR das amostras: (a) SnTR550; (b) SnTR600; (c) SnHR600. Em destaque estão os números de onda do modo vibracional característico para o SnO ₂ de cada amostra.	97
Figura 60 - (A) Espectro de UV-Vis DRS e (B) gráficos de Tauc para as amostras calcinadas: (a) SnTR550; (b) SnTR600; (c) SnHR600.....	99

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos à base de silício e/ou estanho para aplicações em química fina, com foco específico na peneira molecular Sn-MCM-41, preparada via rota de precipitação, e no SnO₂, via *confined space synthesis* usando resina de troca-iônica como *macrotemplate*. A caracterização dos materiais de tipo MCM-41 sintetizados foi realizada por DRX, FTIR, FRX/EDX, análises térmicas, RMN-RAM de ²⁹Si e ¹³C, UV-Vis DRS, medidas de área superficial e volume de poro por dessorção de molécula-prova e MEV/BKS. As técnicas utilizadas permitiram observar que esses materiais possuem arranjo hexagonal de poros com paredes amorfas e que a incorporação de Sn⁴⁺ na estrutura não colapsou o ordenamento dos mesoporos. Mudanças estruturais associadas com a substituição isomórfica levaram a maior estabilidade térmica do direcionador orgânico nos poros do material e foram atribuídas à formação de espécies de Sn⁴⁺ nas paredes dos poros com coordenação majoritariamente tetraédrica. Esse acúmulo nas paredes dos poros também levou a uma maior condensação dos grupos silicatos devido à substituição isomórfica. Os materiais também apresentaram elevada área superficial, que decai com o incremento de estanho, e que é condizente com as partículas nanoestruturadas visualizadas. Já para os sólidos obtidos via *confined space synthesis* foi realizada a caracterização tanto dos precursores sintéticos quanto dos materiais finais utilizando DRX, MEV/BKS, FRX/EDX, CHN, FTIR, análises térmicas, espectroscopias Raman e UV-Vis DRS. Foi observado nos precursores poliméricos que a troca-iônica com o íon Sn⁴⁺ levou a supersaturação da matriz polimérica devido à reação de hidrólise do íon e que esta não mudou a estabilidade térmica da matriz. Já o tratamento hidrotérmico desse precursor levou à pré-formação do SnO₂ na matriz, acarretando no estreitamento da distribuição do tamanho de pérola e no incremento da estabilidade térmica da mesma. Os materiais obtidos após tratamento térmico dos precursores apresentaram estrutura cristalina do tipo rutilo, esperada para o SnO₂, e retiveram o formato esférico da matriz polimérica, porém com tamanhos de partícula menores que as últimas (entre 40 e 45 µm). Essa redução foi associada à contração do retículo cristalino dos óxidos e ao processo de degradação da matriz em paralelo à cristalização da fase desejada. O procedimento sintético provocou o surgimento de vacâncias de oxigênio nesses materiais, importantes na ativação de espécies de oxigênio em reações de oxidação.

Palavras – chave: MCM-41; Precipitação; Substituição isomórfica; Resina de troca-iônica; *Macrotemplate*; Dióxido de estanho; Vacâncias de oxigênio.

Abstract

The present work comprises the synthesis and characterization of heterogeneous catalysts based on silicon and/or tin for fine chemical applications, with specific focus on the Sn-MCM-41 molecular sieve, prepared by a precipitation route, and SnO₂ prepared by confined space synthesis using an ion-exchange resin as a macrotemplate. The characterization of MCM-41-type materials was performed by XRD, FTIR, XRF/EDX, thermal analysis, ²⁹Si and ¹³C NMR MAS, UV-Vis DRS, surface area and pore volume measurements by desorption of a probe molecule and SEM/BKS. The techniques showed that these materials have an hexagonal arrangement of pores with amorphous walls and that the incorporation of Sn⁴⁺ into the structure did not collapse the mesopore ordering. Structural changes associated with isomorphic substitution led to greater thermal stability of the organic structural directing agent in the pores of the material and were attributed to the formation of Sn⁴⁺ species in the pore walls, mostly with tetrahedral coordination. This accumulation in the pore walls also led to greater condensation of the silicate groups due to isomorphic substitution. The materials also presented high surface area, which decays with the increase of the metal ion, and is in agreement with the visualized nanostructured particles. As for the materials obtained via confined space synthesis, the characterization was performed on both synthetic precursors and final materials with the aid of XRD, SEM/BKS, XRF/EDX, CHN, FTIR, thermal analysis, Raman spectroscopy and UV-Vis DRS. It was observed in the polymer precursors that ion exchange with the Sn⁴⁺ ions led to supersaturation of the polymer matrix due to the hydrolysis of the same ion and that this did not change the thermal stability of the matrix. On the other hand, the hydrothermal treatment of this precursor led to the pre-formation of SnO₂ in the matrix, resulting in the narrowing of the pearl size distribution and in the increase of its thermal stability. The materials obtained after thermal treatment of the precursors showed a rutile type crystal structure, expected for SnO₂, and retained the spherical shape of the polymer matrix, but with smaller particle sizes than the latter (between 40 e 45 μm). This reduction was associated to the contraction of the crystal lattices of the oxide and the degradation of the matrix in parallel to the crystallization of the desired phase. The synthetic procedure caused the appearance of oxygen vacancies in these materials, important in the activation of oxygen species in oxidation reactions.

Keywords: MCM-41; Precipitation; Isomorphic substitution; Ion-exchange resin; Macrotemplate; Tin Dioxide; Oxygen vacancies.

1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

Nas últimas duas décadas, a indústria de produtos químicos tem tido como meta a implantação de estratégias ambientalmente amigáveis no desenvolvimento de suas atividades.¹ Tais preocupações, como o emprego de poucas etapas numa rota sintética, eficiência energética, minimização do uso de fontes não renováveis e geração de resíduos, levam a uma gama de possibilidades para o desenvolvimento sustentável e econômico para a síntese de substâncias químicas com alto valor agregado.² Nesse contexto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ocupa um papel principal na criação de processos inovadores, tanto na indústria como na academia. As vantagens obtidas pelo uso desses materiais estão relacionadas com suas propriedades intrínsecas, como maior seletividade, regeneração e reutilização, dentre outros fatores.³ Desse modo, este trabalho tem como motivação principal a síntese e caracterização de novos catalisadores aplicáveis em química fina.

1.1. Química Fina e as Reações de Oxidação

A química fina é uma das várias áreas de produção de bens das indústrias químicas que tem por foco a fabricação em baixa escala de produtos com alto valor agregado em sua elaboração e comercialização.⁴ Esses produtos são essenciais às atividades humanas por seu elevado conteúdo tecnológico e apresentam expressivas implicações estratégicas, tais como, fármacos, medicamentos, vacinas, defensivos agrícolas e animais, catalisadores industriais, corantes, aditivos e demais especialidades.⁴ Para contextualizar sua importância para nossa economia, dados da indústria química brasileira datados do ano de 2004 já mostravam que o faturamento das indústrias de química fina correspondia a 21% de todo faturamento do setor (cerca de US\$ 12,3 bilhões).⁴ No mesmo levantamento, foi mostrado que o mercado farmacêutico foi aquele que mais contribuiu para a percentagem citada, sendo responsável por cerca de 47% do valor faturado (Figura 1).

Dentre as atividades comuns no setor, transformações químicas são imprescindíveis na obtenção de importantes insumos. Uma delas, tanto de importância econômica quanto acadêmica, é a oxidação seletiva de grupos funcionais orgânicos a outros que gerem produtos de interesse. Três exemplos importantes são a oxidação de álcoois a aldeídos e/ou cetonas, a epoxidação de alcenos e a conversão de cetonas cíclicas em ésteres ou amidas conservando a estrutura fechada inicial.⁵ O processo de oxidação dessas moléculas se baseia em duas etapas

vitais, independentes do oxidante ou catalisador empregado: (i) a ativação do átomo eletronegativo a ser inserido na estrutura orgânica ou dos átomos diretamente ligados a hidrogênios que serão abstraídos da molécula; e (ii) a efetiva transferência do átomo eletronegativo ou remoção de átomos de hidrogênio da molécula sem comprometer sua estrutura básica.⁵

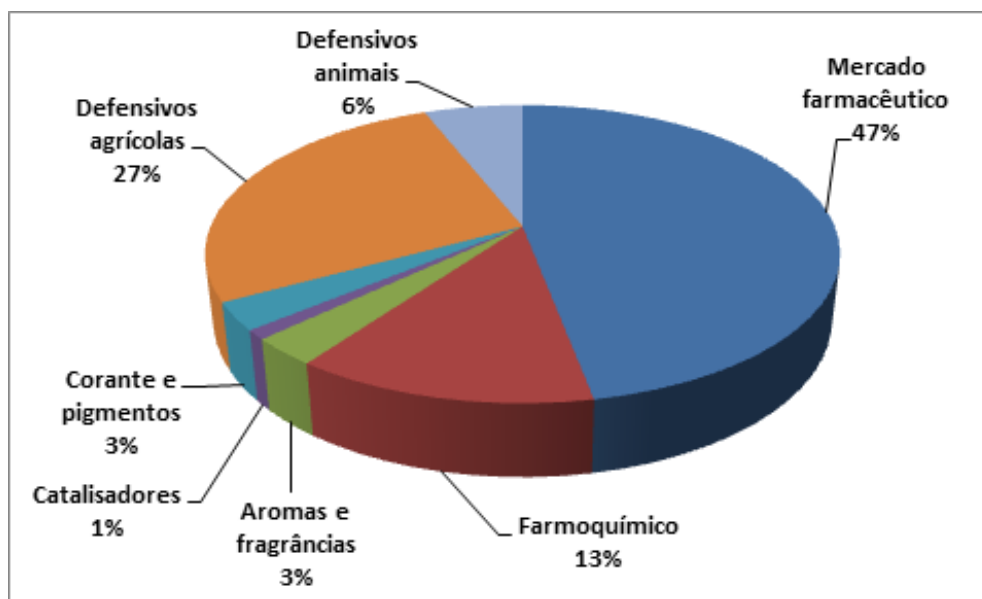


Figura 1 - Distribuição do mercado de química fina no Brasil em 2004 (adaptado da referência [4]).

Os melhores agentes oxidantes geralmente possuem pouca seletividade ao produto desejado (como os sais de permanganato, MnO_4^-) ou são de elevada toxicidade, seja em seu manuseio na reação desejada ou em seus resíduos gerados (como os sais de dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$). Além disso, vários desses processos utilizam condições reacionais severas, geram grandes quantidades de resíduos, exigem etapas laboriosas de separação dos produtos de seus reagentes de partida e fazem uso de catalisadores homogêneos, que são de difícil recuperação por estarem na mesma fase do sistema reacional. Um exemplo proeminente destas dificuldades é o processo Wacker para a produção de acetaldeído.⁶ A reação é feita pela passagem de etileno e oxigênio molecular (como oxidante) numa mesma corrente através de uma solução aquosa contendo cloretos de paládio(II) (o catalisador homogêneo) e cobre(II) (aditivo para recuperação do paládio ao final do processo). Tudo ocorre numa torre à temperaturas entre 105 e 130 °C e pressões elevadas entre 400 e 1000 kPa (a depender do aparato experimental). É importante ressaltar que a solução aquosa usada é extremamente

corrosiva, exigindo equipamentos mais sofisticados no manuseio da mistura, como reatores feitos à base de materiais cerâmicos à prova de condições ácidas e tubulação de titânio. O acetaldeído produzido é purificado por meio de várias etapas de destilação fracionada para a eliminação de subprodutos, como ácido acético, aldeídos clorados, dentre outros. Estes aspectos negativos são os principais responsáveis por um custo maior na produção do insumo, sendo revisados outros métodos mais eficientes desde sua descoberta em 1959.⁶

Os desafios a serem superados pelas indústrias relacionadas à química fina requerem o emprego de ideais sustentáveis em seu funcionamento e manutenção que não impactem o meio ambiente de forma severa. Por isso, para conciliar a necessidade de empregar reações de oxidação com suas consequências, a implementação dos doze princípios da Química Verde² é de suma importância. A substituição de tecnologias baseadas em catalisadores convencionais homogêneos por novos materiais heterogêneos promove melhorias técnicas em termos de *design* de catalisadores, simplificação de processos, uso de condições reacionais mais brandas e de agentes oxidantes ambientalmente amigáveis. A catálise heterogênea envolve o uso de materiais de diferente fase do meio reacional para promover reações químicas.³ Desse modo, pode-se fazer proveito desse quesito para separar o catalisador ao fim do processo e reutilizá-lo por mais ciclos reacionais. Além disso, catalisadores heterogêneos melhoram a seletividade nas reações químicas, evitando assim produtos de reações paralelas.

Um fator decisivo em reações de oxidação é o uso do agente oxidante mais adequado possível ao processo, uma vez que esse parâmetro irá determinar os demais.⁵ Uma pesquisa de qual agente oxidante é o melhor para um processo deve levar em conta a reação química, sua eficiência na transferência do átomo eletronegativo (ou seja, quantos mols de átomos eletronegativos podem ser transferidos a cada mol de oxidante), o impacto ambiental de resíduos do processo ao usá-lo e seu custo. Como exemplo, a análise das melhores opções para a epoxidação do propeno foi realizada utilizando dados de diversos oxidantes (Tabela 1), que incluem a eficiência atômica, o custo e o impacto ambiental. Este último foi medido através do fator E proposto por Robert Sheldon em meados da década de 1990,⁷ que seria a razão entre as massas de resíduos e produtos desejados gerados por um processo (aqui são tomados como resíduos os subprodutos da oxidação que apresentam algum risco ambiental).

Tabela 1 - Comparação entre agentes oxidantes quanto ao caráter ambiental na reação de epoxidação do propeno.*

Agente oxidante	Subproduto ^a	Eficiência atômica (% m/m) ^a	Fator E	Custo (R\$ kg ⁻¹ ou R\$ L ⁻¹) ^b
O ₂	H ₂ O (ou nenhum)	50 (ou 100)	0	300
H ₂ O ₂	H ₂ O	47	0	288
CH ₃ C(O)OOH	CH ₃ COOH	27	1,03	962
t-BuOOH	t-BuOH	22	1,27	400
NaClO	NaCl	21	1,01	499
Piridina N-Óxido	Piridina	17	1,36	5.930
KMnO ₄	MnO ₂ + H ₂ O	10	2,34	1000
m-CPBA	m-CBA	9	2,70	2739
Oxone [®] , ^c	3KHSO ₄ + K ₂ SO ₄	10 ^d	10,03	294

*Adaptado da referência [5].

^a Quando um átomo de O é transferido; entre parênteses, quando dois átomos de O são transferidos.

^b Dados retirados de www.sigmaaldrich.com em março de 2017 para a versão mais concentrada do oxidante.

^c 2KHSO₅ + KHSO₄ + K₂SO₄.

^d Ocorre a transferência de dois átomos de O.

Os melhores oxidantes para a epoxidação do propeno (ou para qualquer reação de oxidação) seriam aqueles com maior eficiência atômica, menor fator E (ou seja, que gere a menor quantidade de resíduos possíveis) e menor custo em sua compra. É possível concluir da Tabela 1 que os oxidantes que melhor aliam as três características citadas são o gás oxigênio (O₂) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Uma vez que ambos apresentam preços muito semelhantes entre si e atendem outros pré-requisitos de várias reações de oxidação, eles são os agentes oxidantes mais empregados pelas indústrias no desenvolvimento desses processos químicos. Por isso, muitos processos sintéticos que atendem as premissas da Química Verde e da economia de recursos financeiros recorrem ao seu uso, em especial o O₂, já que sua conversão pode ser de 100% sem gerar resíduos (*vide* Tabela 1).

1.2. Catalisadores Heterogêneos Ácidos de Lewis em Reações de Oxidação

A catálise heterogênea tem sido uma alternativa econômica e ambiental importante na indústria química moderna, sendo a acidez/basicidade de Lewis dos catalisadores uma das razões para sua atividade/seletividade em diversas reações. Esta característica é de suma importância, uma vez que a capacidade de centros ativos de aceitar ou doar pares de elétrons é

tido como uma das primeiras etapas na interação com um reagente.⁸ Sólidos ácidos de Lewis são de especial importância em vários processos industriais (até mais que os básicos)⁹ e estes serão brevemente discutidos aqui no contexto das reações de oxidação.

A etapa de ativação de um agente oxidante em um determinado processo, como discutido na seção 1.1, representa um dos fatores decisivos na eficiência do mesmo, de forma que a acidez de Lewis de determinados catalisadores heterogêneos é essencial para o sucesso dessa etapa. A deficiência de elétrons dos centros ativos destes sólidos se deve à disponibilidade de orbitais vazios na estrutura eletrônica de determinados átomos (em especial, os metais de transição em altos estados de oxidação). Esta característica permite uma primeira interação com o substrato ou com o agente oxidante, levando assim a um mecanismo em cascata que desencadeia a oxidação. Se, como consequência dessa interação, o agente oxidante se tornar um ácido de Lewis mais reativo no meio (ou eletrófilo) para ser atacado por um substrato rico em elétrons, a reação será denominada ativação eletrofílica; caso o agente oxidante se torne uma base de Lewis mais reativa no meio (ou nucleófilo) para atacar um substrato deficiente em elétrons, esta será denominada ativação nucleofílica.⁵ A seguir, serão dados dois exemplos desses tipos de ativação com o uso de H_2O_2 .

Na Figura 2A, é mostrada uma proposta mecanística para a epoxidação do propeno utilizando a zeólita TS-1 como catalisador.¹⁰ Nessa reação, o centro de titânio(IV) da TS-1 ativa o H_2O_2 retirando densidade eletrônica de um dos átomos de O, fazendo com que o propeno se aproxime deste último via sua ligação dupla rica em elétrons, facilitando assim a transferência do heteroátomo à molécula orgânica. Na Figura 2B é mostrada uma proposta mecanística para a oxidação de Baeyer-Villiger da ciclohexanona com uma zeólita Beta contendo estanho(IV) em sua estrutura.¹¹ Nesse caso, um defeito do tipo Sn-OH ativa o agente oxidante via ligação hidrogênio, aproximando este da ciclohexanona coordenada ao átomo de Sn. Ao mesmo tempo em que a coordenação da molécula orgânica via o átomo de oxigênio da carbonila torna esta mais eletrofílica, o oxigênio do H_2O_2 que compartilha o átomo de hidrogênio com o defeito Sn-OH se encontra em posição adequada para um ataque nucleofílico, adicionando-se à carbonila para, em seguida, ser inserido no anel de seis membros da ciclohexanona, gerando assim a ϵ -caprolactama.

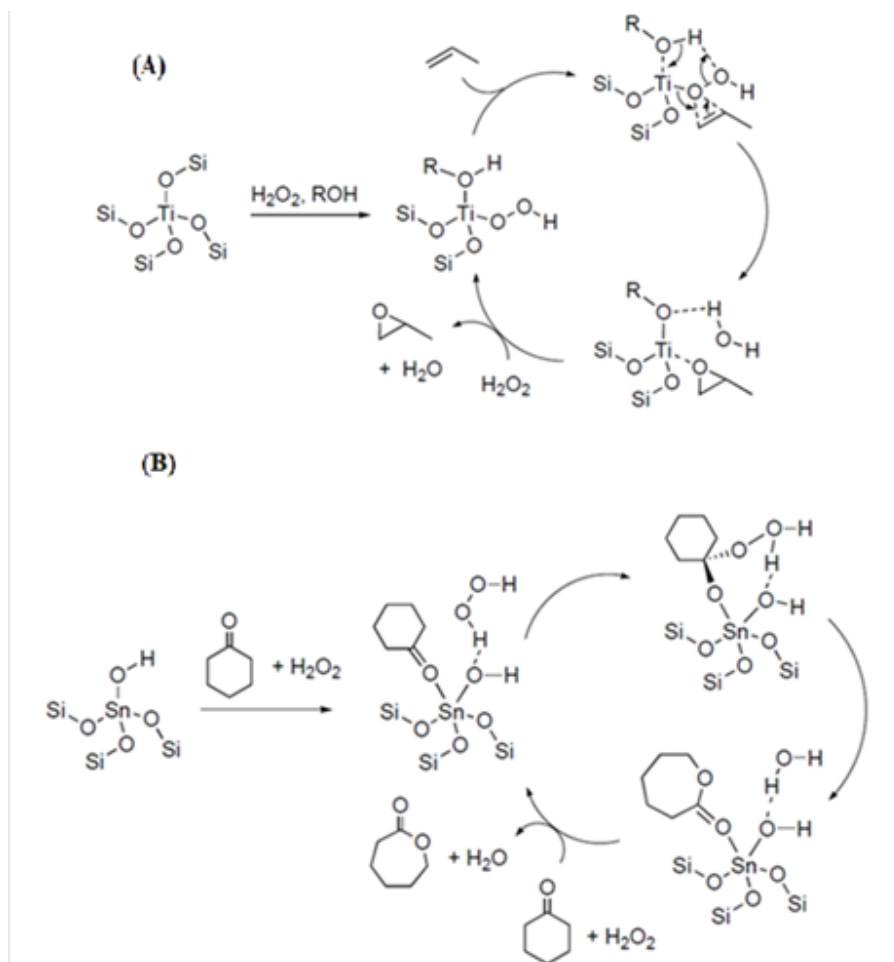


Figura 2 – (A) Ativação eletrofílica do H_2O_2 na epoxidação do propeno com TS-1; (B) ativação nucleofílica do H_2O_2 na oxidação de Baeyer-Villiger da ciclohexanona com Sn-BEA.⁵

Uma vez discutida a acidez de Lewis como uma das características principais para promover reações de oxidação, faz-se necessário discutir outros aspectos de determinados catalisadores que influenciam sua atividade. A seguir, será feito um breve levantamento da literatura com relação à síntese dos catalisadores estudados neste trabalho.

1.3. Peneiras Moleculares à Base de Silício e Modificadas com Metais

Por definição, peneiras moleculares são materiais com tamanhos de poros uniformes os quais permitem certa seletividade na adsorção de moléculas químicas menores que estes.¹² Elas têm sido amplamente aplicadas nos mais diversos setores tecnológicos, desde adsorventes de gases e líquidos até catalisadores na indústria petrolífera.¹³ Como é de se imaginar, suas propriedades são moduladas principalmente pelo tamanho de poro que

apresentam, sendo então classificadas em três grupos:¹⁴ (i) microporosos (< 2 nm, na qual se destacam várias estruturas zeolíticas, como a ZSM-5 e a zeólita BEA); (ii) mesoporosos (2 a 50 nm, com grande relevância os materiais da família M41S); e (iii) macroporosos (> 50 nm, onde se faz notar resinas de base polimérica).

Independentemente do material e de sua classificação, a preparação de determinadas peneiras é algo crucial na determinação de suas propriedades físico-químicas, em especial no que diz respeito às peneiras moleculares à base de silício. Algumas condições sintéticas são comuns para vários desses materiais, a começar pelos reagentes empregados. Normalmente, existem quatro reagentes que são essenciais nessas sínteses:¹⁵ (i) uma fonte de silício, desde sílica gel e suspensões de sílica em água até reagentes mais elaborados como alcóxidos de silício; (ii) um agente mineralizante responsável pela condensação das ligações Si-O-Si, como íons hidróxido, íons fluoreto, amônia, dentre outros; (iii) um direcionador ou *template*, responsável por orientar os grupos tetraédricos de silicato para formar diferentes estruturas, como hidróxidos ou haletos dos íons tetrametil, tetraetil ou tetrapropilamônio; e (iv) um solvente, normalmente água destilada ou misturas desta com etanol. A formação da estrutura desejada depende da sinergia dos quatro componentes citados em determinadas condições reacionais. Dentre elas, as mais importantes são a quantidade de solvente (que afeta a concentração dos reagentes no meio), o pH (cujos agentes mineralizantes dependem para estarem na forma ativa), a temperatura e a pressão (uma vez que muitas das misturas reacionais são submetidas a condições hidrotérmicas).

A síntese dessas peneiras com substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por outros elementos tem sido importante já que o heteroátomo pode conferir outras propriedades importantes a esses materiais. Um exemplo bastante comum é o caso da silicalita, que apresenta uma estrutura zeolítica do tipo MFI (Figura 3). A substituição de alguns sítios de Si^{4+} por íons Al^{3+} gera a zeólita ZSM-5, um catalisador ácido, contendo sítios de Brønsted, que é bastante utilizado na indústria em processos como o craqueamento do petróleo.¹⁶ Seus sítios ácidos surgem uma vez que o Al^{3+} entra em posições tetraédricas de Si^{4+} , sendo assim coordenado por 4 átomos de O. Desse modo, é gerada uma carga negativa neste sítio que é compensada eletrostaticamente por um contra-íon, como H^+ , Na^+ , dentre outros.

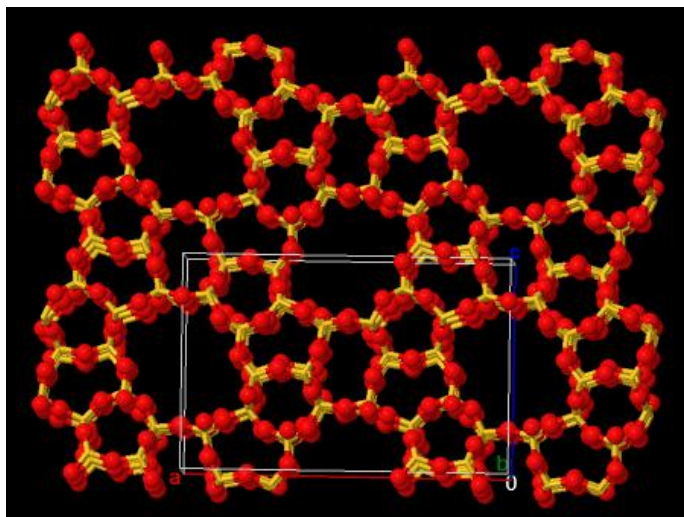


Figura 3 - Visão bidimensional da estrutura cristalina da silicalita-1 (*framework* tipo MFI) ao longo da direção cristalográfica [010] com a cela unitária desenhada (evidenciando eixos cristalográficos). Átomos de O em vermelho e de Si em amarelo.¹⁷

A aplicação das zeólitas contendo silício e alumínio em campos que exploravam suas propriedades ácidas foi por muito tempo considerada uma de suas únicas aplicações em catálise. Alternativamente, a síntese da TS-1 (silicalita com íons Ti^{4+})¹⁸ quebrou este paradigma e aumentou a aplicabilidade das zeólitas, uma vez que o sólido apresenta sítios com propriedades oxirredutoras. Sua descoberta em 1983 por pesquisadores da multinacional petrolífera ENI (*Ente Nazionale Idrocarburi S.p.A.*)¹⁹ tornou viável a manufatura de diversos insumos de química fina de forma mais eficiente e ambientalmente amigável.¹⁵ Dentre as propriedades de interesse da TS-1 que estimularam a comunidade científica na pesquisa de materiais modificados com heteroátomos, é importante ressaltar sua capacidade de conservar a acidez de Lewis mesmo em solventes polares próticos.¹⁸ Estes são considerados supressores de sítios de Lewis, seja por sua capacidade coordenante nestes centros, seja pela habilidade de decompô-los.¹⁵ Esta vantagem da TS-1 surge como consequência da hidrofobicidade do material, uma vez que as paredes da estrutura são compostas basicamente por SiO_2 (considerando uma ótima condensação das ligações Si-O-Si). Graças a isso, a seletividade dos centros tetraédricos de Ti em reações de oxidação é notória, ressaltando-se como processos já estudados a hidroxilação do benzeno ou fenol,^{20,21} a amoxidação da ciclohexanona^{22,23} e a epoxidação do propileno.^{10,24}

Dentre as peneiras recentemente estudadas, aquelas substituídas com estanho(IV) têm chamado a atenção de diversos pesquisadores. Os primeiros trabalhos reportando esses

materiais ocorreram na década de 1990 a partir da síntese das zeólitas Sn-MFI (ou SnS-1, análogo da TS-1) e Sn-BEA.^{25,26} O uso desses materiais em reações de oxirredução, como as de Baeyer-Villiger^{11,27-29} e de redução de Meerwein-Ponndorf-Verley,^{30,31} mostrou sua viabilidade como opção às peneiras de Ti, uma vez que os precursores de Ti usados nas sínteses eram mais caros que aqueles de Sn. Além de propriedades similares às da TS-1, como a hidrofobicidade, que permitem sua aplicação na área de química fina, a capacidade de conversão de biomassa em materiais de interesse químico tem sido importante na última década.^{15,32} A relevância disso é que a biomassa constitui uma fonte barata de materiais carbonáceos de fácil obtenção, variando desde produtos originários da degradação de espécies vegetais até de resíduos de atividade humana. Alguns processos já relatados por serem promissores no tema propõem o uso de peneiras moleculares modificadas com Sn em: (i) isomerização de açúcares, como a da glicose em frutose para sua produção industrial no setor alimentício;³³ (ii) epimerização dos mesmos em açúcares raros ou não disponíveis na natureza,^{34,35} já que são requisitados na preparação de medicamentos antivirais e anti-inflamatórios;³⁶ e (iii) na conversão destes em derivados do ácido láctico,^{37,38} precursor importante na produção de materiais poliméricos biodegradáveis aplicáveis na biomedicina.³⁹

Uma vez que o campo de pesquisa foi aberto pela TS-1, vários elementos têm sido usados na substituição isomórfica, porém os desafios intrínsecos aos métodos de síntese têm sido comuns em muitos aspectos, ressaltando principalmente: (i) a dependência do raio iônico do heteroátomo, uma vez que seu tamanho rege a viabilidade de sua inserção na cela unitária do material; (ii) a rigidez da estrutura, uma vez que a ausência ou presença de determinados modos geométricos impossibilitam o processo; e (iii) as condições sintéticas que desfavorecem o processo, como a presença de outros cátions, pHs que favorecem a precipitação de determinados heteroátomos nos seus respectivos hidróxidos, o precursor do elemento estudado, dentre outros fatores.¹⁵ Isso mostra claramente que, para o sucesso na síntese desses materiais e para a obtenção de propriedades diferenciadas, a preparação de uma determinada peneira molecular deve seguir critérios rígidos para cada sistema de interesse. Por isso, cada tipo de material merece uma abordagem diferente na sua preparação, como será mostrado a seguir.

1.3.1. Materiais Mesoporosos do tipo MCM-41 e sua Modificação com Estanho

A MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) pertence a uma família de peneiras moleculares mesoporosas denominada M41S.⁴⁰ Esses materiais foram desenvolvidos por pesquisadores da *Mobil Oil Research and Development* e possuem diferentes arranjos. As peneiras MCM-41, MCM-48 e MCM-50 possuem arranjo hexagonal, cúbico e lamelar, respectivamente Figura 4.

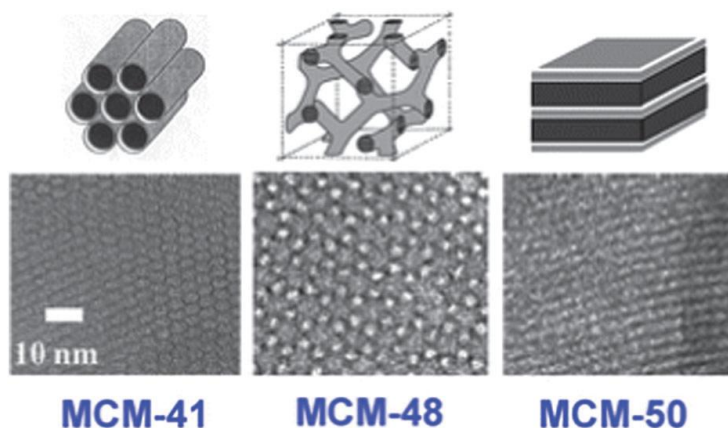


Figura 4 - Arranjos cristalinos dos materiais da família M41S, com suas respectivas micrografias.⁴¹

A MCM-41 é a mais estudada desde sua descoberta em 1992 pela equipe liderada por Charles T. Kresge e Wieslaw J. Roth,^{42,43} variando o campo de aplicação principalmente como material para estudos em catálise ou adsorção.⁴⁴ Sua estrutura apresenta uma alta área superficial ($> 700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e é formada por mesoporos de tamanho ajustável que estão ordenados num retículo hexagonal (grupo planar cristalográfico $p6m$) contendo paredes amorfas de composição à base de silício e oxigênio,^{42,43} como mostrado na Figura 5. Além disso, devido a problemas de difusão de moléculas grandes em zeólitas (por sua natureza em geral microporosa), sua mesoporosidade pode permitir um maior acesso de reagentes de meios reacionais a sítios ativos de catalisadores nele suportado ou em centros metálicos isomórficamente substituídos em sua estrutura. Essas são as principais características que atraem pesquisadores no assunto.

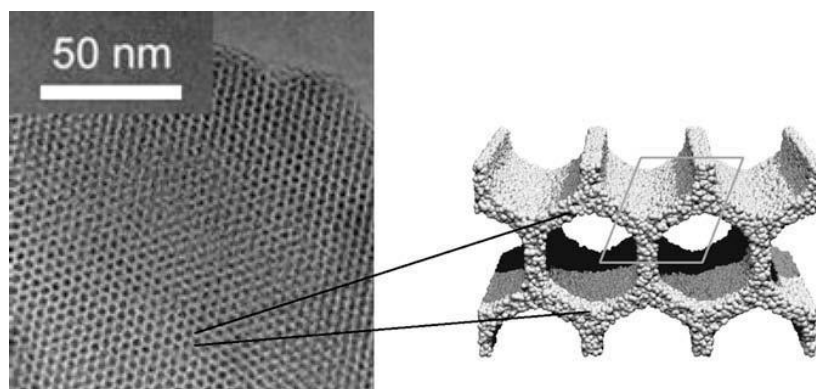


Figura 5 – Micrografia obtida por MET da estrutura hexagonal da MCM-41 e representação esquemática de seus poros, denotando a cela unitária.⁴⁴

Para aumentar seu potencial catalítico em outros tipos de reações, o silício da MCM-41 pode ser isomórficamente substituído por heteroátomos dos mais diversos, fazendo-se notar principalmente alumínio,^{45,46} boro,⁴⁷ entre outros elementos. Um exemplo que tem mostrado grande potencial desde sua descoberta em 1994 (em analogia à TS-1) por Corma e colaboradores⁴⁸ é a MCM-41 substituída com titânio (Ti-MCM-41). Sua utilização como catalisador para oxidação seletiva de moléculas orgânicas com o uso de peróxido de tert-butila (t-BuOOH) ou H₂O₂ evidenciou uma maior atividade nessas reações que a Ti-BEA, provavelmente devido às limitações de difusão intrínsecas à zeólita.⁴⁸

A MCM-41 tem sido modificada com a incorporação de heteroátomos de diversas maneiras, em especial com uso de reações de precipitação e hidrotérmicas. Nos dois casos, o procedimento de síntese envolve um mecanismo em que moléculas de surfactantes agem como agentes direcionadores de estrutura. Embora as sínteses hidrotérmicas sejam descritas como mais eficazes na preparação da MCM-41,⁴⁴ sua utilização envolve maiores gastos e normalmente necessitam de períodos maiores para a obtenção do produto, visto que requer o aquecimento dos reagentes em altas temperaturas e pressões.⁴⁹ Entretanto, existem vários aspectos em comum entre os dois métodos citados e outros. Além do uso de uma fonte de silício, que pode ser das mais variadas, o uso de determinados agentes direcionadores é similar. Em geral, íons quaternários de amônio com ao menos uma das cadeias alquílicas grandes são as primeiras opções nas sínteses desses materiais, como o cátion hexadeciltrimetilamônio ou cetiltrimetilamônio (abreviado comumente como CTA⁺, mostrado na Figura 6A).

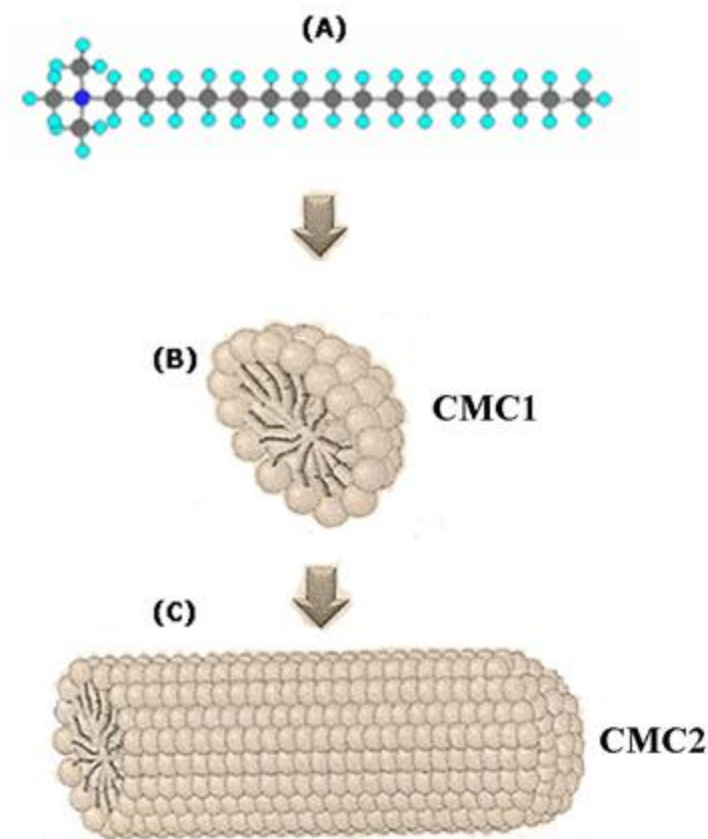


Figura 6 - (A) Estrutura molecular do cátion cetiltrimetilamônio (CTA⁺), átomo de N em azul escuro, átomos de H em azul claro e átomos de C em preto. (B) Micela esférica formada a partir da 1^a concentração micelar crítica (CMC1) do surfactante em água. (C) Micela cilíndrica ou tubular formada a partir da 2^a concentração micelar crítica (CMC2) do surfactante em água (adaptado das referências [50,51]).

Esse detalhe tem um impacto enorme no comportamento do direcionador em solução aquosa e na síntese dessa peneira. Devido ao fato da grande cadeia alquila ser hidrofóbica, os íons direcionadores se agregam a fim de minimizar interações energeticamente desfavoráveis entre a cadeia de alquila apolar e as moléculas do solvente, geralmente água. Os agregados resultantes são chamados micelas que, quando em água, direcionam sua cauda apolar ao interior desta, expondo assim a cabeça polar ou hidrofílica (grupo iônico amônio) ao meio. Com o tempo e aumento da concentração do surfactante, essas micelas tendem a se organizar em microemulsões micelares esféricas (Figura 6B) para minimizar a energia de superfície quando atingem a primeira concentração micelar crítica (CMC1). O aumento da quantidade de direcionador em solução leva a uma segunda concentração micelar crítica (CMC2), cujo ordenamento assume a forma de microemulsões micelares tubulares na forma de bastão (*rod-*

like micelles, como é chamado amplamente na literatura), *vide* Figura 6C.^{50,52} A forma que este último se organiza no meio tem capacidade de orientar os íons silicatos em solução, dando origem assim à estrutura do material.

Um primeiro mecanismo proposto para a síntese da MCM-41 parte do pressuposto que a origem hexagonal de seus poros se deve à organização das microemulsões micelares tubulares em uma estrutura líquida cristalina (*liquid crystalline structure* – LCS) hexagonal com o aumento da quantidade do direcionador, e que esta orienta os íons silicato⁴³ (Figura 7-1). Entretanto, essa hipótese não tem se mostrado uma explicação satisfatória, já que essa fase não foi detectada inicialmente nos géis de síntese de MCM-41.⁵³

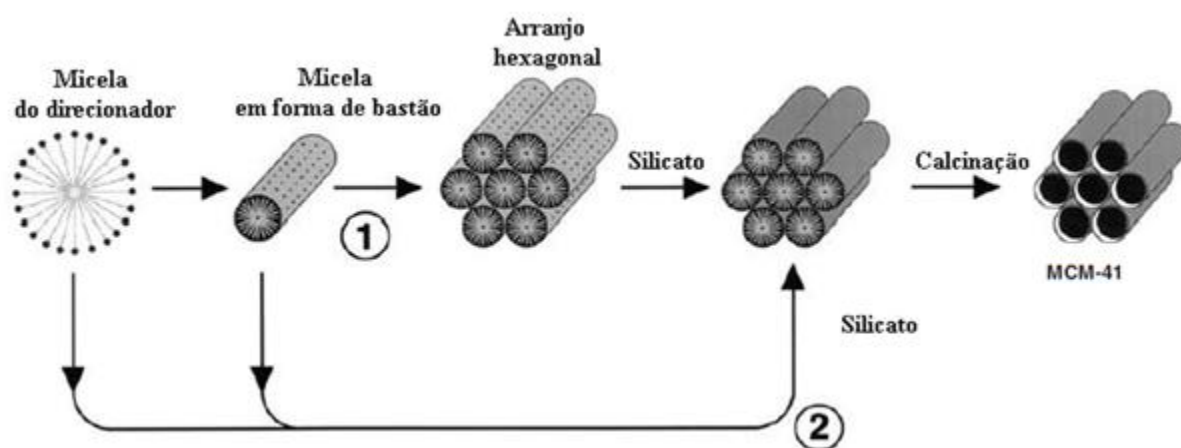


Figura 7 - Primeiros mecanismos propostos para a formação da MCM-41, iniciada pela fase cristalina (1) ou iniciada pelos ânions silicato (2).⁴³

Existe uma segunda hipótese mais plausível proposta por Chen *et al.*⁵³ e complementada por Monnier *et al.*⁵⁴, que é a agregação das microemulsões tubulares durante a geração da estrutura da MCM-41 (Figura 7-2). Esta se baseia no argumento de que ocorrem repulsões eletrostáticas entre as superfícies positivamente carregadas dessas microemulsões que impedem sua agregação. Durante a síntese, as repulsões são diminuídas pela formação de uma monocamada de sílica ao redor delas, facilitando a subsequente agregação em um empacotamento hexagonal, mostrado esquematicamente na Figura 8.⁵³⁻⁵⁵ Uma vez que os ânions silicatos possuem grande poder de difusão na superfície do direcionador devido a atrações eletrostáticas, eles podem facilmente sofrer, em seguida, reações de condensação de seus grupos silanóis graças à presença de um agente mineralizante, formando assim a camada de sílica. Também ocorre uma compensação de cargas dos grupos iônicos pertencentes à parte

hidrofílica do direcionador por grupos silanóis desprotonados dessa camada, possibilitando então agrupamento das micelas na estrutura hexagonal proposta. Uma vez cristalizada a fase da MCM-41, procede-se com a remoção do direcionador orgânico mediante métodos como a calcinação ou extração por solvente, de maneira a dar disponibilidade aos seus poros.

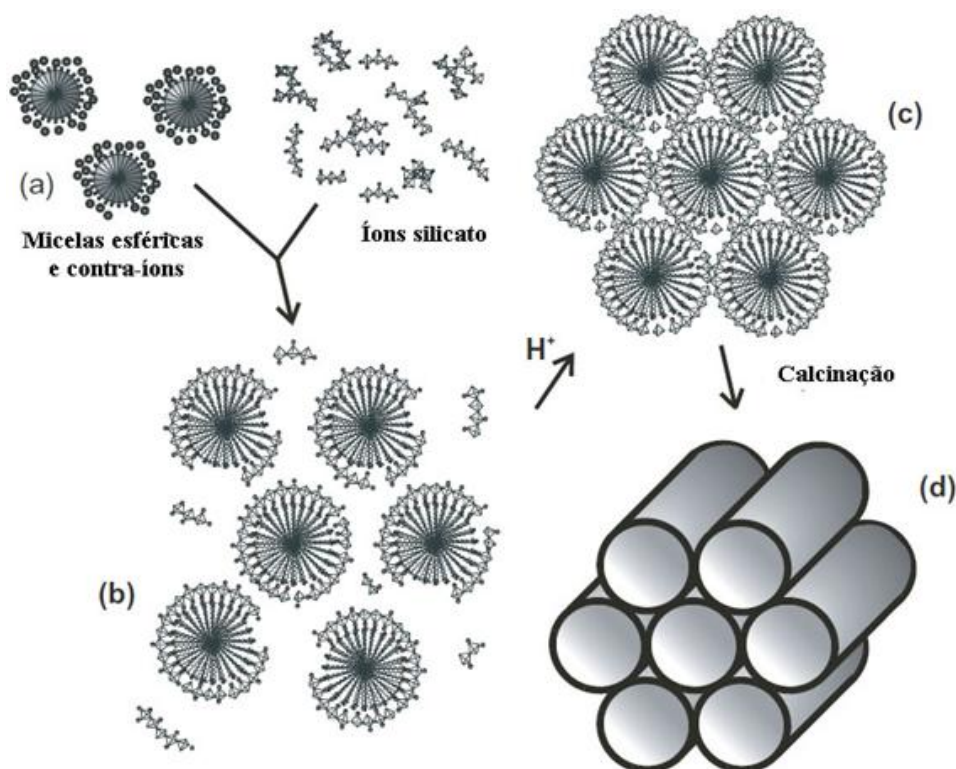


Figura 8 - Representação do segundo mecanismo proposto e mais aceito para a formação da MCM-41: (a) as microemulsões micelares do direcionador e os íons silicato antes de se misturarem; (b) mesofase hexagonal direcionador-silicato; (c) aproximação e condensação dos aglomerados direcionador-silicato, ordenando a mesofase em forma hexagonal; e (d) material após remoção do direcionador.⁵⁵

A peneira molecular com estrutura da MCM-41 contendo silício e estanho (Sn-MCM-41) foi preparada pela primeira vez em 1995 por Das *et al.*⁵⁶ por métodos hidrotérmicos, conseguindo inserir na estrutura de silício quantidades até uma razão Si/Sn = 83. Desde seu primeiro registro até a atualidade, sua aplicabilidade como catalisador tem sido investigada para diversas reações de interesse em química fina, como a reação de hidroxilação do fenol e do 1-naftol com H₂O₂,⁵⁶⁻⁵⁸ a síntese de moléculas como nopol e isopulegol via condensação de Prins,⁵⁹ a síntese de ésteres via oxidação de Baeyer-Villiger para diversas moléculas como a caprolactona,⁶⁰⁻⁶² e a redução de Meerwein-Ponndorf-Verley para a síntese, por exemplo, do

ciclohexanol.⁶³ Em todos os casos, a Sn-MCM-41 apresentou resultados promissores, sendo por isso uma das escolhas de catalisador neste trabalho.

Assim como foi mostrado anteriormente, o surgimento da TS-1 foi fundamental para a preparação de novos materiais com base no que se conhecia para os materiais zeolíticos na década de 1990. A perspectiva do uso de precursores alternativos permitiu uma nova abordagem nos procedimentos de síntese, até mesmo de materiais conhecidos. Por exemplo, Rao *et al.*⁶⁴ mostraram ser possível sintetizar a zeólita BEA a partir da conversão *dry-gel* de sílica amorfa com posterior tratamento hidrotérmico e calcinação. Este trabalho, inclusive, desenvolveu a síntese de algumas peneiras moleculares com Sn e outros metais em sua estrutura de modo mais fácil que aquelas rotas hidrotérmicas já propostas em décadas passadas.⁶⁵⁻⁶⁷ Outro exemplo mais recente mostrou claramente que é possível sintetizar a zeólita BEA sem a presença de um dos direcionadores mais utilizados na sua síntese, o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH).⁶⁸ Essa abordagem tem se mostrado importante nos últimos anos como método para inovar na preparação de peneiras moleculares já conhecidas.

1.4. Novos Materiais

Quando se descreve um material como “novo”, a novidade, ou ineditismo, pode estar associada ao seu preparo e como ele pode afetar suas propriedades físico-químicas e morfológicas. Além disso, pode-se dar lugar a novas aplicações ou ainda melhorar aquelas já conhecidas. A seguir, será descrito, de forma breve, uma proposta de síntese para óxidos.

1.4.1. *Confined Space Synthesis* utilizando Resinas de Troca-Iônica como *Macrotemplates*

Uma das formas de modificar materiais já conhecidos é variar suas características morfológicas com o uso de diferentes matrizes, dando origem a novas metodologias. Uma dessas metodologias é conhecida como *confined space synthesis* (síntese em espaço delimitado) e é utilizada como estratégia para a preparação de materiais quando se deseja uma distribuição de tamanhos de partícula estreita. Essa ideia têm se mostrado aplicável, por exemplo, na síntese de nanozeólitas utilizando como matriz pérolas de negro de fumo (material similar ao carvão que apresenta mesoporosidade).⁶⁹ A exigência principal para esses métodos é que a matriz ou *macrotemplate* que delimitará os cristalitos do material de interesse seja inerte, sem afetar quimicamente o precursor responsável pela origem da identidade do

material. Na literatura, têm sido propostas várias matrizes para a síntese de óxidos e materiais, sendo dado aqui especial foco nas resinas de troca-iônica.

As resinas de troca-iônica são polieletrólitos insolúveis na maioria dos solventes conhecidos e apresentam número de ligações covalentes cruzadas elevadas, pertencentes à categoria de materiais poliméricos reticulados (ou *cross-linked*).⁷⁰ Esses materiais apresentam-se na forma de pequenas partículas esféricas (Figura 9) com estrutura interna densa, podendo apresentar ou não porosidade (a depender dos aditivos usados na sua preparação).

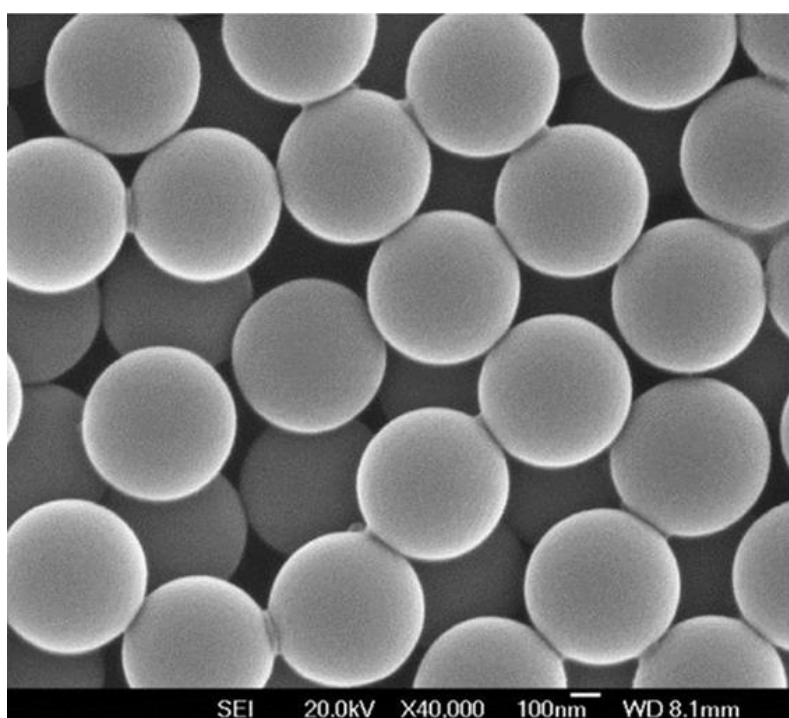


Figura 9 - Micrografia obtida por MEV (microscopia eletrônica de varredura) de uma resina de troca-iônica à base de poliestireno.⁷¹

São comumente preparadas por meio da copolimerização de estireno (ST) e de um agente de *cross-link*, como o divinilbenzeno (DVB) (Figura 10A). Após esta primeira etapa, é realizada uma funcionalização do copolímero ST-DVB ao expô-lo a uma condição específica, como a uma sulfonação da estrutura polimérica utilizando ácido sulfúrico (Figura 10B). O grupo funcional inserido determinará a capacidade de troca-iônica da resina, consequência do princípio de exclusão de Donnan,⁷² que postula que, quando uma resina de troca-iônica é imersa num meio ao qual é insolúvel, o contra-íon será móvel neste último e poderá ser substituído por outros íons existentes. As resinas podem ser classificadas quanto à capacidade

de troca-iônica (fortes ou fracas) e quanto ao contra-íon do grupo funcional (catiônicas ou aniônicas). O exemplo da Figura 10B mostra a funcionalização do copolímero com ácido sulfúrico, originando uma resina de troca catiônica forte, onde o contra-íon é um próton, H^+ ; e o grupo funcional sulfônico ($-SO_3H$), é um ácido forte de Brønsted.

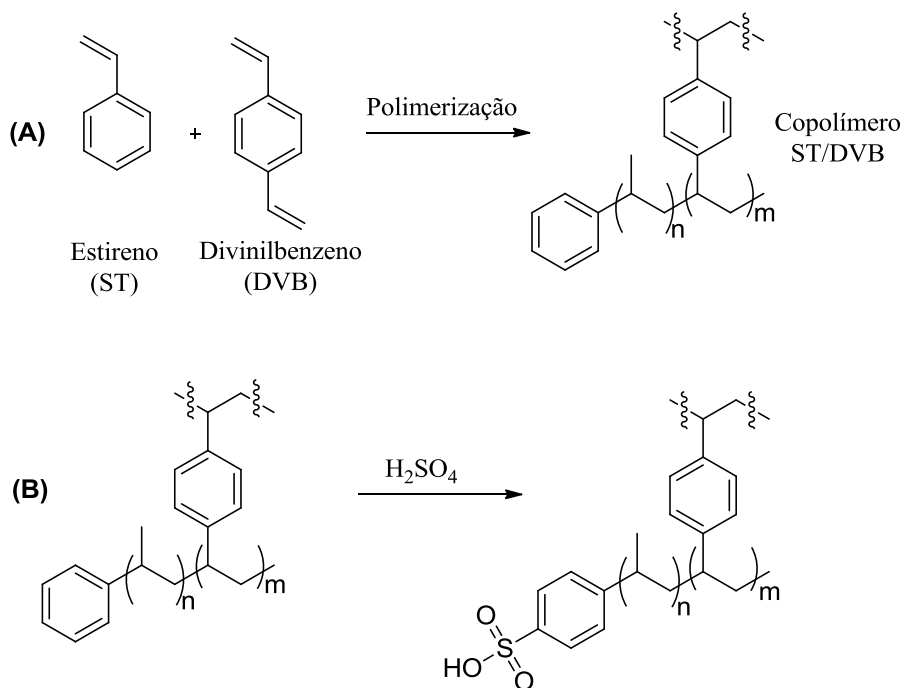


Figura 10 – (A) Equação química genérica para a formação do copolímero estireno-divinilbenzeno (ST/DVB); (B) funcionalização do copolímero com ácido sulfúrico, gerando em sua estrutura grupos sulfônicos.

Até a atualidade, a aplicação destes materiais poliméricos tem sido mais frequentemente observada, de forma exitosa, em âmbitos de caráter analítico, aliando sua capacidade de troca-iônica a técnicas como cromatografia líquida de diversos tipos, visando separações seletivas e quantitativas de espécies iônicas⁷² ou mesmo na remoção de metais pesados de resíduos aquosos.⁷³ Também tem sido proposto seu uso em catálise, seja aplicados como catalisadores heterogêneos,⁷⁴⁻⁷⁶ seja como suporte de outras fases ativas.^{70,77-79} Mesmo assim, pouco tem sido mostrado sobre seu potencial como *macrotemplate* em sínteses de espaço delimitado.

No início da década de 1970, duas patentes reportaram pela primeira vez na literatura este tipo de abordagem.^{80,81} Nelas, são descritas as sínteses de partículas microesféricas de PuO_2 para combustíveis de reatores nucleares e de carbeto metálicos. No entanto, os aspectos da caracterização dos materiais finais são elusivos, sendo focado apenas na faixa de tamanhos

de partícula encontrados, nas fases cristalinas e na pureza. Apenas algumas correlações foram realizadas entre as condições de síntese e as propriedades físico-químicas finais desses materiais.

Após estes dois exemplos, a metodologia foi pouco estudada até final da década de 1990. Nesta época, o uso de resinas de troca-iônica como *macrotemplates* foi feito em dois momentos por Tosheva *et al.*^{82,83} Primeiramente, foi mostrado um método aplicado na síntese de silicalita-1 (zeólita com estrutura MFI), em que se estudou os efeitos de duas variáveis na cristalização do material desejado: as proporções de resina-mistura para duas resinas de troca-iônica aniônica (a MSA-1 e Marathon WBA, sendo a primeira forte e a segunda fraca); e o tempo de tratamento hidrotérmico em um gel de síntese característico para a zeólita.⁸³ Em ambos os casos, a resina foi removida com calcinação a 550 °C por 5 h. Em outra publicação,⁸² foram estudadas, pela mesma equipe, as características morfológicas dessas silicalitas microesféricas ao se variar outros parâmetros de síntese, como temperatura do tratamento hidrotérmico. A associação de dois passos de síntese hidrotérmica (uma a 100 e outra a 165 °C) mostrou-se adequada na obtenção de materiais perfeitamente cristalinos e com partículas entre 20-100 nm, intervalo de tamanhos dos poros das resinas de troca-iônica macroporosas utilizadas no trabalho. Esses resultados mostraram que os microcristais de silicalita efetivamente cristalizaram dentro dos poros da resina para dar o formato esférico desejado (objetivo do *confined space synthesis*).

Posteriormente, a mesma equipe mostrou que a metodologia era satisfatória para a síntese de outras zeólitas com meso e macroporosidade, como a BEA,⁸⁴ ALPO-5⁸⁵ e ZSM-5,⁸⁶ demonstrando a viabilidade da metodologia em síntese inorgânica. Desde então, foi proposta por outros autores a síntese de vários materiais usando resinas de troca-iônica, entretanto poucos são os estudos em que se obtêm materiais perfeitamente esféricos, como Hamaloglu *et al.*⁸⁷ na síntese de TiO₂, e Picart *et al.*⁸⁸⁻⁹⁰ nas sínteses de óxidos mistos de urânio e amerício, e CeO₂ dopada com gadolínio. Muitos deles mostram materiais ocos, como é o caso de Li *et al.*⁹¹ na síntese de MoO₃, ou materiais híbridos, como Tan *et al.*⁹² obtiveram na síntese de SnO em uma matriz de resina carbonizada.

1.4.2. SnO₂ aplicado em Catálise e sua Preparação via *Confined Space Synthesis* usando Resinas de Troca-Iônica

O dióxido de estanho (SnO₂) é um dos óxidos mais estudados na literatura. Sua fase mais estável nas condições ambientais (com o nome mineral cassiterita) é a estrutura do tipo rutilo (Figura 11), com grupo espacial P4₂/mmn, pertencente ao sistema cristalino tetragonal.⁹³ Dentro da cela unitária, os átomos de Sn são hexacoordenados a átomos de O tricoordenados. Graças a determinadas propriedades de sua estrutura cristalina e da química do metal em questão, o SnO₂ possui aplicações importantes: na confecção de sensores de gás no estado sólido;⁹⁴⁻⁹⁶ como material para eletrodos de células solares e diodos emissores de luz;⁹⁷ e em catálise heterogênea, em especial em reações de oxidação.^{98,99}

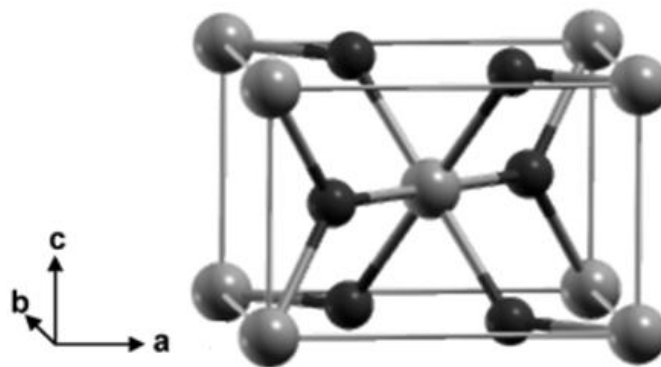


Figura 11 – Estrutura cristalina do tipo rutilo para o SnO₂. Esferas pretas correspondem à átomos de O e as esferas cinzas à átomos de Sn.¹⁰⁰

Sua aplicabilidade em reações de oxidação se deve ao fato do átomo de Sn possuir dois estados de oxidação possíveis, o +2 e o +4, ambos com estabilidade termodinâmica similar, a depender das condições sintéticas. Isso favorece uma variação na composição de átomos de O na estrutura de seus óxidos como modo de contrabalancear eletricamente o composto, dando lugar ao que se chama de vacâncias de oxigênio. Para óxidos de metal, uma das formas de atuação conhecidas em reações de oxidação é o chamado mecanismo de Mars-Van Krevelen.¹⁰¹ Neste, é proposto que vacâncias de oxigênio na superfície do óxido atuam como centros capturadores de gás O₂, que é o agente oxidante. O O₂ é ativado ao ser inserido na estrutura cristalina e passa a ser acessível ao substrato que se adsorve na superfície do óxido, oxidando-o e reiniciando o processo (Figura 12).

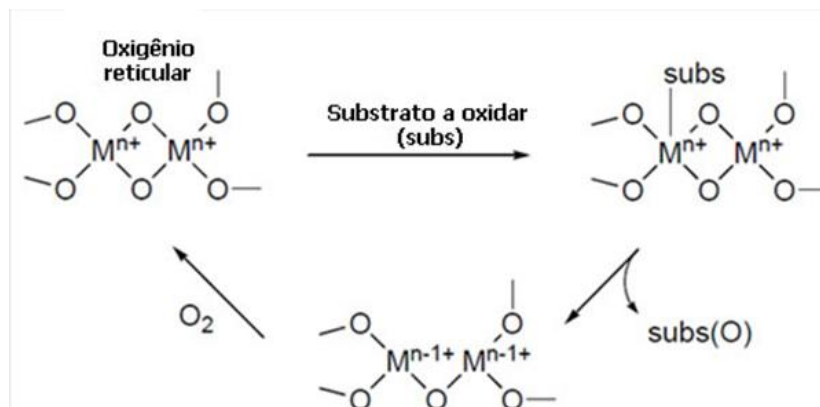


Figura 12 - Esquema do mecanismo de Mars-Van Krevelen. Neste, um centro metálico M^{n+} pode se encontrar reduzido na forma $M^{(n-1)+}$ quando existirem vacâncias de oxigênio no retículo cristalino do óxido, atuando como centros capturadores de O_2 ou de espécies oxigenadas do meio para sua ativação na oxidação de determinados substratos.⁵

Esse mecanismo é proposto para óxidos que atuam como semicondutores do tipo n com centros metálicos que possuem estados de oxidação menores, facilmente acessíveis (como o TiO_2 , V_2O_5 e o SnO_2) e em condições de reação a altas temperaturas.¹⁰¹ Por isso, é importante modular características físico-químicas desses materiais por meio de métodos sintéticos a fim de aperfeiçoar a quantidade de defeitos cristalinos.

A síntese de SnO_2 com morfologia hierárquica (isto é, macroscópica) diferenciada tem sido amplamente explorada na literatura por diversos métodos, todos convergindo na ideia do uso de *templates* ou aditivos para o crescimento de nanocristais do óxido. Por exemplo, Zhang *et al.*¹⁰² mostraram a síntese de microesferas ocas do óxido utilizando como aditivos resorcinol e formaldeído em misturas hidrotérmicas com sais de Sn, água destilada e determinados agentes reguladores de pH (hidróxido de amônio e ácido sulfúrico). A equipe também demonstrou que um aumento no pH leva ao crescimento da morfologia hierárquica com surgimento de um maior número de cascas (no máximo 3 quando reagentes são tratados hidrotérmicamente em meio básico), originando assim estruturas do tipo *core-shell* que possuem potencial como materiais anódicos para armazenamento de energia em baterias de íon-lítio. Em outro estudo, Sohn⁹⁹ demonstrou a síntese de SnO_2 esfericamente nanoestruturado via métodos hidrotérmicos e de calcinação com o uso de hidróxido de amônio como agente mineralizante e polietilenoglicol como aditivo. Os materiais produzidos apresentaram deficiência de oxigênio suficientes para ter atividade na oxidação de CO a CO_2 a altas temperaturas. Mesmo tendo-se o conhecimento de que aditivos e *macrotemplates* auxiliam na preparação de materiais com formato esférico, não existem registros da síntese de

SnO₂ por meio de resinas de troca-iônica. Adicionalmente, seu potencial como catalisador heterogêneo em reações de oxidação ainda se limita a sistemas fotocatalíticos, tendo-se por base a geração de Processos Oxidativos Avançados (POAs) através de excitação luminosa do óxido semiconductor para a degradação de substratos orgânicos. Nesse contexto, a síntese desse óxido por um método pouco explorado e o estudo de suas propriedades microestruturais consequentes da metodologia são promissores para aumentar o nicho de aplicabilidade do mesmo.

1.5. Objetivos

Este projeto tem por propósito o estudo da preparação e caracterização de peneiras moleculares com potencial de uso em processos de oxirredução. Dentre os objetivos específicos deste trabalho, estão:

- Estudo dos parâmetros de síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 baseadas em silício e estanho com diferentes razões Si/Sn;
- Estudo dos parâmetros de síntese de óxidos de estanho preparados pelo método de *confined space synthesis* utilizando resinas de troca-iônica;
- Caracterização estrutural e morfológica dos materiais preparados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX/EDX), análise elementar de CHN, ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN-RAM) de ²⁹Si e ¹³C, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e do ultra-violeta/visível (UV-Vis), espectroscopia Raman, análises térmicas (TG/DTG/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV/BKS) e medidas de superfície específica e volume de poro.

5. REFERÊNCIAS

1. Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T.; *Science* **2002**, 297, 807.
2. Anastas, P.; Eghbali, N.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301.
3. Anastas, P. T.; Bartlett, L. B.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C.; *Catal. Today* **2000**, 55, 11.
4. de Oliveira, N. B.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 79.
5. Clerici, M. G.; Kholdeeva, O. A. *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*; Clerici, M. G.; Kholdeeva, O. A., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2013.
6. Jira, R.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48, 9034.
7. Sheldon, R. A.; *Green Chem.* **2007**, 9, 1273.
8. Thomas, J. M.; Raja, R.; Lewis, D. W.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44, 6456.
9. Tanabe, K.; Hölderich, W. F.; *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 181, 399.
10. Clerici, M. G.; Bellussi, G.; Romano, U.; *J. Catal.* **1991**, 129, 159.
11. Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; Valencia, S.; *Nature* **2001**, 412, 423.
12. Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Millar, G. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
13. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
14. Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
15. Moliner, M.; *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 4197.
16. Rahimi, N.; Karimzadeh, R.; *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 398, 1.
17. http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d_JSmol.php, acessado em 27 de agosto de 2016.
18. Clerici, M. G.; *Kinet. Catal.* **2015**, 56, 450.
19. Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. *U.S. Patent 4,410,501* **1983**.
20. Tuel, A.; Taarit, Y. Ben; *Zeolites* **1994**, 14, 594.
21. Xia, Q.; Gao, Z.; *Mater. Chem. Phys.* **1997**, 47, 225.

22. Lin, J.; Xin, F.; Yang, L.; Zhuang, Z.; *Catal. Commun.* **2014**, *45*, 104.
23. Yao, P.; Wang, Y.; Zhang, T.; Wang, S.; Wu, X.; *Front. Chem. Sci. Eng.* **2014**, *8*, 149.
24. Wang, X.; Guo, X.; Li, G.; *Catal. Today* **2002**, *74*, 65.
25. Mal, N. K.; Ramaswamy, V.; Ganapathy, S.; Ramaswamy, A. V.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1933.
26. Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V.; *Chem. Commun.* **1997**, 425.
27. Renz, M.; Blasco, T.; Corma, A.; Fornés, V.; Jensen, R.; Nemeth, L.; *Chem. - A Eur. J.* **2002**, *8*, 4708.
28. Luo, H. Y.; Bui, L.; Gunther, W. R.; Min, E.; Román-Leshkov, Y.; *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2695.
29. Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 11736.
30. Corma, A.; Domine, M. E.; Nemeth, L.; Valencia, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3194.
31. Dijkmans, J.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Trekels, M.; Vantomme, A.; Breynaert, E.; Kirschhock, C. E. A.; Sels, B. F.; *ACS Catal.* **2016**, *6*, 31.
32. Lew, C. M.; Rajabbeigi, N.; Tsapatsis, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 55.
33. Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E.; *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 6164.
34. Gunther, W. R.; Wang, Y.; Michaelis, V. K.; Hunt, S. T.; Griffin, R. G.; Román-Leshkov, Y.; *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1109.
35. Bermejo-Deval, R.; Gounder, R.; Davis, M. E.; *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2705.
36. Lu, Y.; Levin, G. V.; Donner, T. W.; *Diabetes Obes. Metab.* **2008**, *10*, 109.
37. Taaring, E.; Saravanamurugan, S.; Holm, M. S.; Xiong, J.; West, R. M.; Chistensen, C. H.; *ChemSusChem* **2009**, *2*, 625.
38. Holm, M. S.; Saravanamurugan, M. S.; Taaring, E.; *Science* **2010**, *328*, 602.
39. Wee, Y. J.; Kim, J. N.; Ryu, H. W.; *Food Technol. Biotechnol.* **2006**, *44*, 163.
40. Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Beck, J. S.; McCullen, S. B.; Kresge, C. T.; *Mol. Sieves* **1998**, *1*, 97.

41. Linares, N.; Silvestre-Albero, A. M.; Serrano, E.; Silvestre-Albero, J.; García-Martínez, J.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7681.
42. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* **1992**, *359*, 710.
43. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
44. Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *125*, 170.
45. Araújo, R. S.; Azevedo, D. C. S.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Cavalcante Jr., C. L.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *281*, 154.
46. Kosslick, H.; Lischke, G.; Walther, G.; Storek, W.; Martin, A.; Fricke, R.; *Microporous Mater.* **1997**, *9*, 13.
47. Eswaramoorthi, I.; Dalai, A. K.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93*, 1.
48. Corma, A.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariente, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147.
49. Selvam, P.; Bathia, S.; Sonwane, C. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3237.
50. He, H.; Frost, R. L.; Bostrom, T.; Yuan, P.; Duong, L.; Yang, D.; Xi, Y.; Klopogge, J. T.; *Appl. Clay Sci.* **2006**, *31*, 262.
51. Schwanke, A. J.; dos Santos, A. P. B.; Santos, A. G. D.; Bieseki, L.; Di Souza, L.; Campos, P. R. P.; Pergher, S. B. C. *Materiais Mesoporosos: Um Caminho Acessível*; Alvares, K., Ed.; EDUFRN: Natal, RN, 2016.
52. Hill, J. P.; Shrestha, L. K.; Ishihara, S.; Ji, Q.; Ariga, K.; *Molecules* **2014**, *19*, 8589.
53. Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X.; Davis, M. E.; *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27.
54. Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumat, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Strucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F.; *Science* **1993**, *261*, 1299.
55. Luechinger, M.; Frunz, L.; Pirngruber, G. D.; Prins, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64*, 203.
56. Das, T. K.; Chaudhari, K.; Chandwadkar, A. J.; Sivasanker, S.; *J. Chem. Soc. Chem.*

- Commun.* **1995**, 2495.
57. Chaudhari, K.; Das, T. K.; Rajmohan, P. R.; Lazar, K.; Sivasanker, S.; Chandwadkar, A. J.; *J. Catal.* **1999**, 183, 281.
 58. Wang, X.; Xu, H.; Fu, X.; Liu, P.; Lefebvre, F.; Basset, J. M.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, 238, 185.
 59. Alarcón, E. A.; Villa, A. L.; de Correa, C. M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 122, 208.
 60. Corma, A.; Navarro, M. T.; Nemeth, L.; Renz, M.; *Chem. Commun.* **2001**, 2190.
 61. Corma, A.; *Arkivoc* **2005**, 2005, 124.
 62. Chen, N.; Jiang, Y.; Cheng, W.; Lin, K.; Xu, X.; *Chem. Res. Chinese Univ.* **2015**, 31, 138.
 63. Samuel, P. P.; Shylesh, S.; Singh, A. P.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 266, 11.
 64. Rao, P. R. H. P.; Matsukata, M.; *Chem. Commun.* **1996**, 2, 1441.
 65. Ke, X.; Xu, L.; Zeng, C.; Zhang, L.; Xu, N.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 106, 68.
 66. Niphadkar, P. S.; Kotwal, M. S.; Deshpande, S. S.; Bokade, V. V.; Joshi, P. N.; *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 114, 344.
 67. Chang, C.-C.; Cho, H. J.; Wang, Z.; Wang, X.; Fan, W.; *Green Chem.* **2015**, 17, 2943.
 68. Otomo, R.; Yokoi, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 224, 155.
 69. Schmidt, I.; Madsen, C.; Jacobsen, C. J. H.; *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2279.
 70. Barbaro, P.; Liguori, F.; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 515.
 71. Chen, H.-Y.; Shen, H.-P.; Wu, H.-C.; Wang, M.-S.; Lee, C.-F.; Chiu, W.-Y.; Chen, W.-C.; *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 3318.
 72. Waki, H.; Tokunaga, Y.; *J. Chromatogr. A* **1980**, 201, 259.
 73. Wang, C.-C.; Chang, C.-Y.; Chen, C.-Y.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 882.
 74. Chakrabarti, A.; Sharma, M. M.; *React. Polym.* **1993**, 20, 1.
 75. Harmer, M. A.; Sun, Q.; *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 221, 45.

76. Tejero, M. A.; Ramírez, E.; Fité, C.; Tejero, J.; Cunill, F.; *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *517*, 56.
77. Hsueh, C.-L.; Chen, C.; Ku, J.-R.; Tsai, S.-F.; Hsu, Y.-Y.; Tsau, F.; Jeng, M.-S.; *J. Power Sources* **2008**, *177*, 485.
78. Liu, C.-H.; Chen, B.-H.; Hsueh, C.-L.; Ku, J.-R.; Jeng, M.-S.; Tsau, F.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2153.
79. Chen, C.-W.; Chen, C.-Y.; Huang, Y.-H.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2164.
80. Lonadier, F. D.; Brown, W. B.; Fushimi, F. C.; Silver, G. L. *U.S. Pat. 3,438,4479* **1969**.
81. Block, J.; Herbst, R. J.; Triggiani, L. V. *U.S. Pat. 3,865,745* **1975**.
82. Tosheva, L.; Mihailova, B.; Valtchev, V.; Sterte, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *39*, 91.
83. Tosheva, L.; Valtchev, V.; Sterte, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35–36*, 621.
84. Tosheva, L.; Mihailova, B.; Valtchev, V.; Sterte, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 31.
85. Naydenov, V.; Tosheva, L.; Antzutkin, O. N.; Sterte, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *78*, 181.
86. Naydenov, V.; Tosheva, L.; Sterte, J.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154*, 654.
87. Hamaloglu, K. Ö.; Çelebi, B.; Sag, E.; Tuncel, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *207*, 17.
88. Caisso, M.; Lebreton, F.; Horlait, D.; Picart, S.; Martin, P. M.; Bès, R.; Renard, C.; Roussel, P.; Neuville, D. R.; Dardenne, K.; Rothe, J.; Delahaye, T.; Ayral, A.; *J. Solid State Chem.* **2014**, *218*, 155.
89. Picart, S.; Parant, P.; Caisso, M.; Remy, E.; Mokhtari, H.; Jobelin, I.; Bayle, J. P.; Martin, C. L.; Blanchart, P.; Ayral, A.; Delahaye, T.; *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2015**, *224*, 1675.
90. Picart, S.; Gauthé, A.; Parant, P.; Caisso, M.; Remy, E.; Jobelin, I.; Pomarède, J.-M.; Grangaud, P.; Bataille, M.; Frost, C.; Dauby, J.; Bayle, J.-P.; Delage, F.; Delahaye, T.; Martin, C. L.; Ayral, A.; *Procedia Chem.* **2016**, *21*, 271.

91. Li, W. Z.; Qin, C. G.; Xiao, W. M.; Chen, J. S.; *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 390.
92. Tan, Z.; Sun, Z.; Guo, Q.; Wang, H.; Su, D.; *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, *29*, 609.
93. Bolzan, A. A.; Fong, C.; Kennedy, B. J.; Howard, C. J.; *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1997**, *53*, 373.
94. Hu, D.; Han, B.; Deng, S.; Feng, Z.; Wang, Y.; Popovic, J.; Nuskol, M.; Wang, Y.; Djerdj, I.; *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9832.
95. Wang, H.; Rogach, A. L.; *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 123.
96. Rajeshwaran, P.; Sivarajan, A.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26*, 539.
97. Presley, R. E.; Munsee, C. L.; Park, C.-H.; Hong, D.; Wager, J. F.; Keszler, D. A.; *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2004**, *37*, 2810.
98. Sun, Y.; Lei, F.; Gao, S.; Pan, B.; Zhou, J.; Xie, Y.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 10569.
99. Sohn, Y.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 1303.
100. Floriano, E. A.; Scalvi, L. V. de A.; Sambrano, J. R.; Geraldo, V.; *Mater. Res.* **2010**, *13*, 437.
101. Liu, X.; Ryabenkova, Y.; Conte, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 715.
102. Zhang, F.; Wang, K.-X.; Wang, X.-Y.; Li, G.-D.; Chen, J.-S.; *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 8517.
103. Cai, Q.; Lin, W.-Y.; Xiao, F.-S.; Pang, W.-Q.; Chen, X.-H.; Zou, B.-S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *32*, 1.
104. Garcia, F. A. C.; Silva, J. C. M.; de Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Filho, G. N. R.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 562.
105. Lari, G. M.; Dapsens, P. Y.; Scholz, D.; Mitchell, S.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J.; *Green Chem.* **2016**, *18*, 1249.
106. Tauc, J. In *Optical Properties of Solids*; Abeles, F., Ed.; American Elsevier: New York, USA, 1972.
107. Mercuri, L. P.; Matos, J. R.; Li, Z.; Jaroniec, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 377.

108. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: New York, USA, 1997.
109. Chen, C.-Y.; Li, H.-X.; Davis, M. E.; *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
110. Braga, P. R. S.; Costa, A. A.; de Macedo, J. L.; Ghesti, G. F.; de Souza, M. P.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139*, 74.
111. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariente, J.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 569.
112. Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Belver, C.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M. A.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 49.
113. Calabro, D. C.; Valyocsik, E. W.; Ryan, F. X.; *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 243.
114. de Souza, M. P. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2005**.
115. Silva, J. C. M. e Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2009**.
116. Silva, R. A. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2011**.
117. Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Whittaker, A. K.; Millar, G. J.; Zhu, H. Y.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6525.
118. Keene, M. T. J.; Gougeon, R. D. M.; Denoyel, R.; Harris, R. K.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P. L.; *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2843.
119. Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44–45*, 95.
120. Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65*, 1.
121. Khalil, K. M. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 562.
122. de Souza, L. K. C.; Pardaul, J. J. R.; Zamian, J. R.; da Rocha Filho, G. N.; da Costa, C. E. F.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *106*, 355.
123. Engelhardt, G.; Michael, D. *High resolution solid state NMR of silicates and zeolites*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 1987.
124. Luhmer, M.; D’Espinose, J. B.; Hommel, H.; Legrand, A. P.; *Magn. Reson. Imaging* **1996**, *14*, 911.
125. Igarashi, N.; Koyano, K. A.; Tanaka, Y.; Nakata, S.; Hashimoto, K.; Tatsumi, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *59*, 43.
126. Du, Y.; Lan, X.; Liu, S.; Ji, Y.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Xiao, F. S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 225.

127. Godard, N.; Vivian, A.; Fusaro, L.; Collard, X.; Canavicci, L.; Aprile, C.; Debecker, D. P.; *ChemCatChem* **2017**, 1.
128. Shah, P.; Ramaswamy, A. V.; Lazar, K.; Ramaswamy, V.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 100, 210.
129. González-Rivera, J.; Tovar-Rodríguez, J.; Bramanti, E.; Duce, C.; Longo, I.; Fratini, E.; Galindo-Esquivel, I. R.; Ferrari, C.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 7020.
130. Selvaraj, M.; Lee, T. G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 85, 39.
131. Selvaraj, M.; Sinha, P. K.; *New J. Chem.* **2010**, 34, 1921.
132. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; 7th ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2007.
133. Wang, L.-Q.; Liu, J.; Exarhos, G. J.; Bunker, B. C.; *Langmuir* **1996**, 12, 2663.
134. Kolodziejski, W.; Corma, A.; Navarro, M.-T.; Pérez-Pariente, J.; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, 2, 253.
135. Laha, S. C.; Mukherjee, P.; Sainkar, S. R.; Kumar, R.; *J. Catal.* **2002**, 207, 213.
136. Mercuri, L. P.; Matos, J. R.; Jaroniec, M.; *Thermochim. Acta* **2002**, 383, 79.
137. Pires, L. H. O.; Queiroz, R. M.; Souza, R. P.; da Costa, C. E. F.; Zamian, J. R.; Weber, I. T.; Filho, G. N. da R.; *J. Alloys Compd.* **2010**, 490, 667.
138. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. *Química Inorgânica*; 4th ed.; Bookman: Porto Alegre, Brasil, 2008.
139. Bozzola, J. J.; Russel, L. D. *Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists*; Second.; Jones and Bartlett Publishers: Boston, USA, 1999.
140. Yee, M. S. L.; Khiew, P. S.; Tan, Y. F.; Kok, Y. Y.; Cheong, K. W.; Chiu, W. S.; Leong, C. O.; *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, 457, 382.
141. Hassan, M. M.; Koyama, K.; *RSC Advances* **2015**, 5, 16950.
142. Nassoy, P.; Scanlan, F. P.; Muller, J.-F.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1989**, 16, 255.
143. Bothe, N.; Döscher, F.; Klein, J.; Widdecke, H.; *Polymer* **1979**, 20, 850.
144. Dubois, M. A.; Dozol, J. F.; Nicotra, C.; Serose, J.; Massiani, C.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, 31, 129.

145. Zachariah, M. R.; Smith, O. I.; *Combust. Flame* **1987**, *69*, 125.
146. Beach, M. W.; Rondan, N. G.; Froese, R. D.; Gerhart, B. B.; Green, J. G.; Stobby, B. G.; Shmakov, A. G.; Shvartsberg, V. M.; Korobeinichev, O. P.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1664.
147. Yang, H.-C.; Lee, M.-W.; Hwang, H.-S.; Moon, J.-K.; Chung, D.-Y.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *118*, 1073.
148. Antonetti, P.; Claire, Y.; Massit, H.; Lessart, P.; Pham Van Cang, C.; Perichaud, A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2000**, *55*, 81.
149. Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*; 3rd ed.; Addison-Wesley Publications: New York, USA, 1967.
150. Langford, J. I.; Wilson, A. J. C.; *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102.
151. Burton, A. W.; Ong, K.; Rea, T.; Chan, I. Y.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 75.
152. Hirata, T.; Ishioka, K.; Kitajima, M.; Doi, H.; *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 8442.
153. Diéguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Vilà, A.; Morante, J. R.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 1550.
154. Batzill, M.; Diebold, U.; *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 47.
155. Liu, L. Z.; Li, T. H.; Wu, X. L.; Shen, J. C.; Chu, P. K.; *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1423.
156. Liu, L. Z.; Wu, X. L.; Li, T. H.; Shen, J. C.; *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *347*, 265.
157. Abello, L.; Bochu, B.; Gaskov, A.; Koudryavtseva, S.; Lucazeau, G.; Roumyantseva, M.; *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 78.
158. Chetri, P.; Choudhury, A.; *Phys. E* **2013**, *47*, 257.
159. Choudhury, B.; Choudhury, A.; *J. Lumin.* **2012**, *132*, 178.
160. Li, N.; Du, K.; Liu, G.; Xie, Y.; Zhou, G.; Zhu, J.; Li, F.; Chenga, H.-M.; *J. Mat. Chem. A* **2013**, *1*, 1536.
161. Zuo, F.; Wang, L.; Wu, T.; Zhang, Z.; Borchardt, D.; Feng, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11856.

162. Wang, J.; Wang, Z.; Huang, B.; Ma, Y.; Liu, Y.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4024.
163. Huang, Y.; Li, H.; Balogun, M. S.; Liu, W.; Tong, Y.; Lu, X.; Ji, H.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22920.