



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1002575-8 B1

(22) Data do Depósito: 08/07/2010

(45) Data de Concessão: 07/08/2018



(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS DE ESTABILIDADE APERFEIÇOADA

(51) Int.Cl.: B01J 29/00; B01J 29/035; C01B 37/00

(73) Titular(es): FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

(72) Inventor(es): DILSON CARDOSO; DEMIAN PATRICK FABIANO; IVANA HELENA DA CRUZ; MIRIAM SANAE TOKUMOTO; SORAIA CRISTINA FELIX DA SILVA

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/07/2010

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES
MESOPOROSAS DE ESTABILIDADE APERFEIÇOADA
CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção pertence ao campo dos catalisadores heterogêneos com propriedades básicas, mais especificamente as peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada e elevada eficiência, úteis na transesterificação, condensação de Knoevenagel e outras reações.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Em comparação com a vasta aplicação de peneiras moleculares (PMs) ácidas como catalisadores sólidos em processos químicos industriais, pouca atenção tem sido dada àquelas com propriedades básicas, vide Weitkamp, J. et al., "*Base Catalysis on Microporous and Mesoporous Materials: Recent Progress and Perspectives*". *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001, 48, 255-270.

Grande parte do investimento que tem sido empregado nas PMs ácidas é estimulado pelo fato de que as reações químicas envolvidas nos processos petroquímicos, por exemplo, craqueamento e isomerização, serem tipicamente catalisadas por ácidos.

Segundo Tanabe, K. e Hölderich, W.F. "*Industrial Application of Solid Acid-base Catalysis*". *Appl. Catal. A* 1999, 181, 399-434, 127 processos industriais utilizam catalisadores com propriedades ácidas, sendo que apenas dez são catalisados por materiais com propriedades básicas. Dentre esses, apenas um exemplo emprega zeólitas básicas: a ZSM-5 impregnada com sulfato de céσιο (teor de céσιο 20-25% em massa), utilizada pelo grupo Merck na produção do 4-metil tiazol, um intermediário na síntese do tiabendazol (fungicida). A rota industrial anterior de obtenção do 4-metil tiazol envolvia cinco etapas, além do emprego de produtos químicos muito agressivos, tais como os gases

cloro e amônia. O menor número de etapas no novo processo industrial e a estabilidade térmica e capacidade de regeneração dessa PM microporosa permitiu o seu emprego na rota atual, vide Dartt, C. B. e Davis, M. E. "*Applications of Zeolites to Fine Chemicals Synthesis*", Catalysis Today 1994, v.19, p.151-186.

Além deste exemplo, as peneiras moleculares microporosas (particularmente zeólitas) e mesoporosas com propriedades básicas apresentam potencial para aplicação em muitas outras reações de importância comercial. Parte desse potencial está na possibilidade de ajuste das suas propriedades catalíticas (atividade, seletividade e estabilidade) através do controle da sua composição química e por tratamentos químicos posteriores às sínteses propriamente ditas, conforme Monteiro, J. F. e Veloso, C. O. "*Zeólitas Básicas: Caracterização e Aplicações à Catálise*". Actas del XIII Congresso Argentino de Catálise y del 2º Congresso de Catálise do Mercosul, Córdoba, Argentina, 2003.

Uma forma de gerar basicidade em zeólitas, uma classe de peneiras moleculares, é através da dispersão de óxidos com basicidade marcante, vide Martens, L. R. M. et al. "*Preparation and Catalytic Properties of Ionic Sodium Clusters in Zeolites*". Nature 1985, 315, 568-570.

Outra forma é pela troca iônica de cátions de menor acidez que o sódio, ou seja, de maior raio. Ao contrário do caso anterior, aqui os sítios básicos estão associados aos ânions oxigênio pertencentes à rede, vide Martins, L.; Cardoso, D.. "*Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas*", Química Nova 2006, 29, 358-364. Por serem estruturais, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura zeolítica. A força desses sítios depende, entre outros fatores, da acidez do cátion M^+ neutralizando a carga do

oxigênio. A força ácida do cátion M^+ , por sua vez, diminui quando o seu raio é aumentado, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menos eletronegativo). Por exemplo, para metais alcalinos presentes em zeólitas a basicidade do oxigênio de rede aumenta na seguinte ordem Li < Na < K < Rb < Cs, vide os artigos por Barthomeuf, D. "Conjugate Acid-Base Pairs in Zeolites", The Journal of Physical Chemistry, 1984, v.88, p.42-45; Joshi, U. D. et al.; "Effect of Nonframework Cations and Crystallinity on the Basicity of NaX Zeolites", Applied Catalysis A, 2003, v.239, p.209-220; e Wallau, M.; Schuchardt, U. "Catalysis by Metal Containing Zeolites. I: Basic Sites". J. Braz. Chem. Soc. 1995, 6, 393-403.

Zeólitas trocadas com cátions orgânicos, de custo muito menor que o céσιο (raio de 1,7 angstroms), tal como o tetrametilamônio, com raio de 3,5 angstroms, foram preparadas pelos presentes inventores nos laboratórios da Requerente e apresentaram atividade bastante superior em reações de condensação quando comparadas com as zeólitas contendo céσιο. Este resultado inédito resultou em um pedido de patente, por Leandro Martins e Dilson Cardoso, "Processo de Preparação e Catalisador Zeolítico para Reações de Condensação", pedido brasileiro publicado PI 0505706, 2005 e uma publicação em revista: L. Martins, R. T. Boldo e D. Cardoso, "Ion Exchange and Catalytic Properties of Methylammonium FAU Zeolite", Microporous and Mesoporous Materials, 2006.

Em outro artigo por Martins, L. et al.; "Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation" Appl. Catal. A 2006, 312, 77-85 é relatado o efeito positivo da peneira molecular [CTA]Si-MCM-41 ou seja, contendo o cátion orgânico CTA^+ (cetiltrimetilamônio), na reação de condensação de Knoevenagel. Esta peneira molecular mostrou-se bastante ativa até mesmo a 10°C.

A reação de condensação de Knoevenagel é de particular interesse por sua grande aplicação na indústria. A condensação entre compostos carbonílicos e ésteres metilênicos produz muitos produtos chave, que incluem nitrilas utilizadas em polimerização aniônica e ésteres intermediários α,β -insaturados que são aplicáveis na síntese de vários produtos farmacológicos e drogas terapêuticas, vide Mokaya, R. "Hydrothermally-induced morphological transformation of mesoporous MCM-41 silica", *Microp. Mesop. Mater.*, v. 44 – 45, p. 119 – 127, 2001.

Como esta é uma reação que exige um meio básico para ocorrer, esforços têm sido concentrados na pesquisa de novos catalisadores heterogêneos básicos para esta reação. A reação de condensação de Knoevenagel é apresentada no Esquema 4 a seguir no presente relatório.

Recentemente, foi descoberto que as peneiras moleculares mesoporosas híbridas da família M41S ([CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48, [CTA]Si-MCM-50) são muito ativas na reação de transesterificação, úteis para a produção de biodiesel. A descoberta gerou o pedido de patente brasileiro PI0803611-0 intitulado "PROCESSO CATALÍTICO À BASE DE PENEIRAS MOLECULARES PARA REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO".

A reação de transesterificação ou alcóolise, que exige sítios básicos, é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel, vide o artigo por Pintoa, A. C.; "Biodiesel: An Overview" *J. Braz. Chem. Soc.* 2005, 16, 1313-1330. É uma reação de grande interesse industrial e foco intenso de investigação por muitos pesquisadores.

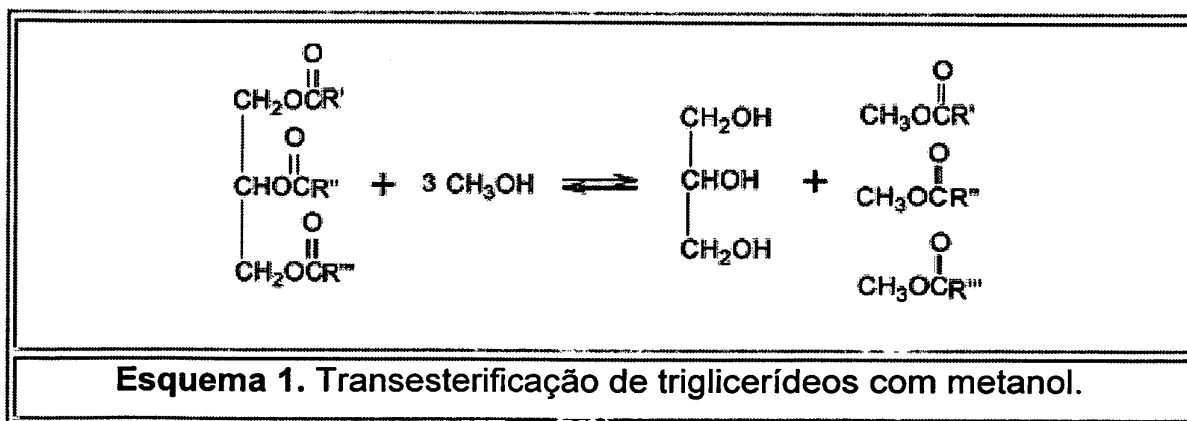
A reação de transesterificação consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador, vide di Serio, M. et al;

"Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts" Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, v.45, p.3009-3014, da qual também se extrai a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química (vide Esquema 1 abaixo).

5 O Esquema 2, conforme Ma, F.; Hanna, M. A. "Biodiesel production: a review" Bioresour. Technol. 1999, 70, 1-15 mostra as possíveis etapas envolvidas na reação de transesterificação com álcoois na presença de catalisadores básicos, que consiste em um certo número de reações consecutivas. A primeira etapa consiste na abstração de um

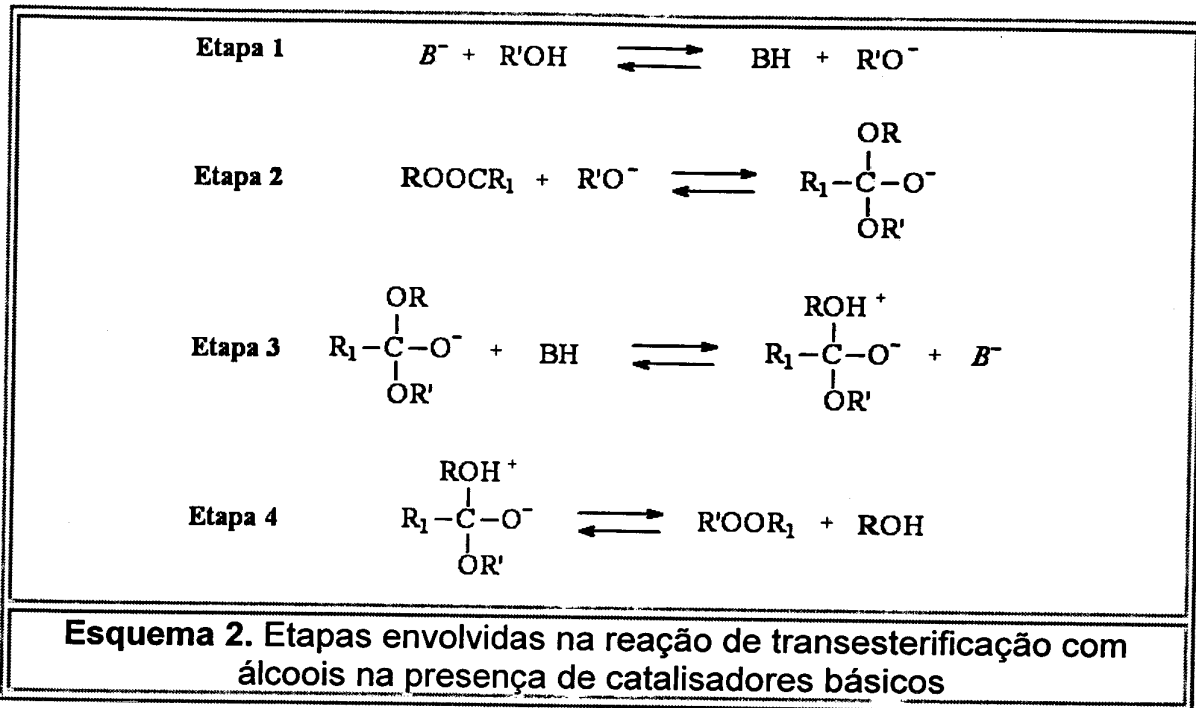
10 próton do álcool (R'OH) por um sítio básico (representado como B⁻), gerando um alcóxido (RO'). Nos resultados apresentados neste relatório a abstração deste próton ocorre na presença do catalisador básico [CTA]Si-MCM-41. Na segunda etapa o alcóxido ataca a carbonila do éster ROOCR₁. Na terceira etapa, o intermediário tetraédrico reage com

15 o sítio BH, recuperando-se o sítio ativo B⁻. Na última etapa o rearranjo do intermediário tetraédrico leva à formação de um novo éster R'OOR₁.



O biodiesel é um combustível biodegradável e derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como a esterificação ou pela transesterificação. Pode ser produzido a partir de

20 gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras.



O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores do ciclo diesel automotivos (caminhões, tratores, automóveis etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor etc).

- 5 Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções a partir de 2%. O uso do biodiesel traz uma série de benefícios associados à redução dos gases de efeito estufa e de outros poluentes atmosféricos, tais como derivados do enxofre, além da redução do consumo de combustíveis fósseis. As altas emissões destes gases são apontadas
- 10 como principais causadoras das chuvas ácidas, extremamente prejudiciais às florestas, lavouras e animais e pelo aumento da temperatura global, derretimento das calotas polares, desequilíbrio ecológico, entre outros.

15 Com relação ao material MCM-41, ele foi descoberto em 1992 por um grupo de pesquisadores da empresa Mobil Oil Company, vide Beck, J. S. et al; "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", Journal of the American Chemical Society,

1992, v.114, p.10834-10843. Desde então essa peneira molecular mesoporosa tem atraído a atenção de muitos pesquisadores, o que pode ser comprovado pela grande variedade de estudos envolvendo a sua síntese, caracterização e aplicações catalíticas, conforme Blin, J.L. e Su, B.-L., "Tailoring pore size of ordered mesoporous silicas using one or two auxiliaries as expanders", Langmuir, 2002, v.18, n.13, p.5303–5308.

Esses materiais são preparados utilizando-se micelas como "moldes". Os materiais mesoporosos têm vantagens em relação às zeólitas microporosas devido à possibilidade de incluir moléculas maiores no interior de seus poros, conforme Tajima, K.; Aida, T., "Controlled polymerizations with constrained geometries", Chemical Communication, 2000, v.24, p.2399-2412.

Este material pertence a uma família de materiais mesoporos denominada família M41S, englobando outras duas peneiras moleculares denominadas de MCM-48 e MCM-50 conforme Beck, J. S., artigo citado acima.

Geralmente a basicidade das peneiras moleculares da família M41S é obtida através da funcionalização de sua superfície com compostos orgânicos que contêm aminas terminais, vide Yang, C.-M.; Chao, K.-J. "Functionalization of Molecularly Templated Mesoporous Silica" J. Chin. Chem. Soc. 2002, 49, 883-893; e Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F. "Preparation and Use of Hybrid Organic-Inorganic Catalysts" Catal. Rev. 2002, 44, 321-374.

No entanto, antes da funcionalização o surfactante catiônico, presente no interior dos poros, é removido por calcinação, gerando grupos silanóis, que são os pontos de ancoragem.

Uma outra forma de se obter peneiras moleculares básicas é através da dispersão de óxidos de metais alcalinos em seus canais, vide o artigo de Yang, C-M e Chao, K-J, citado acima, mas devido ao alto

valor do pH durante a preparação as estruturas das peneiras moleculares M41S são de alguma forma danificadas, conforme Pérez, C.N. et al., "*On the Stability of MCM-41 after Ion-exchange and Impregnation with Cesium Species in Basic Media*" Micropor. Mesopor. Mat. 2000, 41, 137-148.

Kubota, Y. et al., "*Organic-silicate Hybrid Catalysts Based on Various Defined Structures for the Knoevenagel Condensation*", Microporous and Mesoporous Materials, 2004, v.70, p.135-149 prepararam a zeólita Beta (estrutura BEA) e a utilizaram como catalisador sem antes realizar a etapa de calcinação. Ou seja, ela foi empregada ainda contendo o cátion orgânico direcionador de estrutura, o tetraetilamônio. Esta zeólita híbrida apresentou-se como um excelente catalisador na reação de condensação de Knoevenagel, catalisada por sítios básicos, a temperatura ambiente.

Este resultado pode indicar que peneiras moleculares contendo cátions orgânicos apresentam um vasto potencial de aplicação, ainda pouco conhecido e explorado. Neste mesmo trabalho, Kubota e colaboradores (2004) obtiveram também pela primeira vez excelentes resultados na condensação de Knoevenagel empregando a peneira molecular Si-MCM-41, mantendo o cátion tensoativo no interior dos poros, denominado [CTA]Si-MCM-41. Neste catalisador, utilizando as técnicas de ^{29}Si MAS NMR ("nuclear magnetic resonance") e O1s XPS ("X-ray photoelectron spectroscopy") foi demonstrado por Martins, L. et al., "*Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation*" Appl. Catal. A 2006, 312, 77-85 que os sítios ativos são os ânions siloxi SiO^- e, como os mesoporos estão ocluídos, a reação ocorre apenas na boca dos poros.

Nos processos industriais os catalisadores, por serem materiais relativamente caros, são reutilizados várias vezes em um mesmo

processo. No entanto, a [CTA]Si-MCM-41 apresenta uma forte desativação no reuso, devido à lixiviação dos cátions orgânicos CTA⁺ do interior das micelas para o meio reacional, vide Fabiano, D. et al.; "Transesterificação de ésteres simples catalisada pela peneira molecular [CTA]Si-MCM-41" Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise e do 5º Congresso de Catálise do Mercosul, 2009.

A síntese típica da [CTA]Si-MCM-41 envolve uma fonte de silício, um surfactante ou tensoativo e uma fonte de hidroxila. Cada um desses reagentes tem uma função específica na formação da estrutura mesoporosa. A unidade de construção das paredes do material mesoporoso é fornecida pela fonte de silício. Os surfactantes são responsáveis pela formação das micelas, que são os direcionadores das estruturas dos mesoporos. As fontes de hidroxila são necessárias para o aumento da basicidade do meio reacional. Elas também auxiliam na formação das unidades básicas de construção da sílica, promovendo sua solubilização no meio.

Um surfactante é uma molécula que apresenta um grupo hidrofílico e outro hidrofóbico. O surfactante em solução aquosa assume a disposição mais favorável a sua característica bifuncional, se agrupando de modo que as caudas hidrofóbicas se direcionam para o centro e as extremidades hidrofílicas para a superfície, formando estruturas denominadas micelas.

Segundo o artigo de Beck e colaboradores (1992) citado acima, o aumento do número de átomos de carbono na micela provoca o aumento do diâmetro molecular até um limite em que a cauda hidrofóbica começa a rotacionar em torno de seu eixo, dando origem a uma cadeia retorcida e não mais a uma cadeia aproximadamente linear.

Para contornar o efeito de rotação observado para a cauda hidrofóbica do surfactante, Beck e colaboradores (1992) estudaram o

efeito da adição de um agente expensor, no caso, o mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno) e obtiveram peneiras MCM-41 com diâmetros de poro de até 12 nm.

Em Kruk, M. et al., “*A unified interpretation of high-temperature pore size expansion process in MCM-41 mesoporous silicas*”, The Journal of Physical Chemistry B, 1999, v.103, p.4590–4598 fizeram a síntese a altas temperaturas e obtiveram poros entre 6 e 7 nm. No entanto, observaram também que o ordenamento poroso diminui com o aumento do diâmetro dos poros, principalmente acima de 6,5 nm.

Gomes, E. L., “Síntese de peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica”, Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005, realizou testes de expansão de poros da MCM-41 empregando este mesmo agente expensor, aumentando o diâmetro de poros de 2,7 para até 5,8 nm, modificando o método proposto por Cai e colaboradores (1999). Este método fornece a MCM-41 com excelente organização de poros ao empregar o TEOS (ortossilicato de tetraetila) como fonte de sílica e controlando a alcalinidade com NH_4OH .

A patente US 6.497.857 descreve processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de alta estabilidade hidrotérmica e área específica, útil como catalisador ou suporte de catalisador. Para tal, uma solução de sal de amônio quaternário de cadeia longa é misturada com uma solução de um sal de amônio quaternário de cadeia curta ou uma solução de um sal de metal alcalino. Uma fonte de sílica é adicionada à mistura, a alcalinidade é controlada entre o pH 9.5 a 10.00 por adição de solução diluída de ácido. O gel obtido é submetido a tratamento hidrotérmico a 100-150°C por 2-4 dias; o produto sólido é

separado da solução reacional por filtração, é lavado e seco para obter a peneira molecular desejada.

A patente US 5.942.208 descreve um processo de preparação de peneira molecular mesoporosa que compreende as seguintes etapas: (1) 5 misturar uma solução aquosa de amônia, um silicato e um haleto de alquiltrimetilamônio como tensoativo, de fórmula $C_n H_{2n+1} (CH_3)_3 NX$ onde n é um inteiro de 12 a 18 e X é Cl ou Br, para preparar uma solução aquosa mista; (2) submeter a solução aquosa a reação hidrotérmica, ajustando o pH e resubmetendo a reação hidrotérmica; (3) adicionar à 10 solução obtida um ou mais sais orgânicos ou inorgânicos hidrossolúveis capazes de se ligar a um cátion monovalente; (4) submeter a reação hidrotérmica pelo tempo e à temperatura adequados e mantendo o pH, de modo a obter precipitados de peneira molecular; (5) filtrar, lavar e secar os precipitados; (6) e calcinar os precipitados secos. O tensoativo é 15 selecionado dentre o grupo de cloreto de hexadeciltrimetil amônio, brometo de dodeciltrimetil amônio, brometo de tetradeciltrimetil amônio e brometo de octadeciltrimetil amônio.

Blin, J.L e Su, B.-L no artigo de 2002 citado acima obtiveram bons resultados expandindo os poros da MCM-41 utilizando um e dois agentes 20 expansores micelares, obtendo diâmetros de poro que variaram de 0,5 até 2,5 nm quando o expansor era o decano, e diâmetros que variaram de 5,5 nm a 7,6 nm utilizando dois expansores ao mesmo tempo (decano e mesitileno).

Yamakawa, C. K. et al., "*Efeito da adição de mesitileno na síntese da Si-MCM-41*", 13° Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, PR, Anais do Congresso, p.1456-1461, 2005, estudou o efeito da adição 25 de mesitileno como agente expansor no interior das micelas. Os autores observaram que o diâmetro dos poros da MCM-41 aumentou de 30,4 para 38,6 Å quando adicionado uma razão mesitileno/CTABr igual a 1.

Note-se que a adição do mesitileno na síntese descrita no artigo acima foi estudada apenas para fazer expandir os poros das peneiras moleculares. Neste caso, a MCM-41 obtida era calcinada após a síntese, ou seja, não apresentava propriedades básicas. Ao contrário, nesta
5 invenção, a adição de um monômero (por exemplo, o estireno) tem por objetivo uma futura polimerização, após a síntese, para não deixar os cátions orgânicos serem lixiviados durante as aplicações catalíticas desses materiais.

A literatura não cita trabalhos que utilizam o estireno como agente
10 polimerizador para a síntese de peneiras moleculares híbridas.

Llewellyn, P.L. et al., *“Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art”* Stud. Surf. Sci. Catal. Vol 84 (1994) 2013-2020 estudaram a adsorção de estireno em peneiras moleculares MCM-41 calcinadas. Após a adsorção do monômero, foi adicionado à mistura um
15 iniciador (peróxido de benzoila). A mistura resultante foi submetida à luz ultravioleta por um período de 48 horas, o que ocasionou a polimerização do estireno no interior da peneira. Nesse estudo foram utilizadas amostras com diferentes diâmetros de poros, a fim de verificar essa variável. O que se observou foi um aumento na massa de polímero no
20 interior da peneira com a diminuição do diâmetro de poro. Isso ocorreu devido a um aumento de confinamento do polímero, o que quer dizer que uma pequena quantidade de cadeias poliméricas cresceu mais que as outras, sem interação, produzindo espécies de polímeros com cadeias mais longas, num espaço menor.

25 A reação de transesterificação, que exige sítios básicos fortes, é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel, enquanto que a reação de condensação de Knoevenagel exige sítios básicos de força moderada, muito usada na síntese de vários produtos farmacológicos e drogas terapêuticas. A reação de condensação de

Knoevenagel pode ser utilizada para a caracterização da basicidade de catalisadores. Tal reação ocorre entre aldeídos ou cetonas e compostos metilênicos gerando como produtos compostos insaturados de alto peso molecular e água, vide o artigo por Martins, L.; Cardoso, D., "*Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41*" *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 106, p.8–16, 2007.

Estas reações são de grande interesse industrial e foco intenso de investigação por muitos pesquisadores. Os processos de produção de biodiesel disponíveis hoje em dia usam catalisadores muito cáusticos e requerem muitas etapas de purificação que resultam em baixa eficiência de produção. O presente processo permite a produção de biodiesel de maneira eficiente, sem utilização de compostos cáusticos, sendo que o catalisador pode ser totalmente recuperado no final do processo; e devido a polimerização ocorrida no interior dos poros, estes catalisadores apresentam uma alta estabilidade catalítica. Além disso, com estes novos catalisadores é possível obter-se o biodiesel sem a necessidade de produtos derivados do petróleo (metanol), transesterificando óleos vegetais com etanol produzido pela fermentação da cana-de-açúcar, tornando-se um processo mais amigável ao meio ambiente.

Assim, os catalisadores heterogêneos básicos pertencentes à família M41S ([CTA]Si-MCM-41; [CTA]Si-MCM-48; [CTA]Si-MCM-50) com os poros preenchidos com cátions cetiltrimetilamônio e radicais orgânicos de cadeia longa e com a adição do monômero estireno com posterior polimerização, visando à estabilidade dessas peneiras moleculares, são necessários para aumentar a atividade nas reações de transesterificação e condensação de Knoevenagel aplicadas respectivamente na produção de biodiesel e química fina.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, o processo da invenção de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada compreende prover condições de síntese de uma peneira molecular mesoporosa à base de uma fonte de silício, um surfactante ou tensoativo e uma fonte de hidroxila para formar um gel e adicionando-se ao gel de síntese diferentes teores de estireno ou outro monômero e então submetendo o gel modificado a uma reação de polimerização do monômero, obtendo uma peneira molecular mesoporosa de estabilidade aperfeiçoada, que é então recuperada e dirigida para as diversas aplicações em catálise e outras reações.

Assim, a invenção provê um processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada.

A invenção provê ainda peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada úteis como catalisadores com reuso prolongado em relação a peneiras moleculares análogas isentas de adição de polímeros.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIGURA 1, em anexo, apresenta um gráfico de rendimento da reação de Knoevenagel vs. reuso do catalisador formado pela peneira molecular mesoporosa, sem (1) e com adição de estireno (2 e 3).

A FIGURA 2, em anexo, apresenta um gráfico da conversão na transesterificação vs. reuso do catalisador formado por peneira molecular mesoporosa, sem (1) e com adição de estireno (2 e 3).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O presente pedido trata de um processo para a obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada pela

diminuição da desativação das mesmas quando reutilizadas. A desativação é reduzida por meio da polimerização de um monômero, (como por exemplo: o estireno) anteriormente inserido nas micelas da dita peneira molecular a fim de “ancorar” os cátions cetiltrimetilamônio e radicais orgânicos de cadeia longa, diminuindo a lixiviação destes para o meio.

A reação utilizada para a caracterização catalítica do material foi a condensação de Knoevenagel e a reação de transesterificação com ésteres.

Uma síntese típica envolve dissolver em água a proporção adequada de agente direcionador de estrutura, cetiltrimetilamônio e radicais orgânicos de cadeia longa e um agente mineralizante, fornecedor de ânios hidroxilas, seguido da adição de TEOS (ortossilicato de tetraetila) ou outra fonte de sílica sob agitação durante cerca de 30 minutos à temperatura ambiente. O estireno ou outro monômero vinílico é adicionado ao gel de síntese em várias proporções. A mistura é agitada durante cerca de 2 horas e depois envelhecida por 24 horas. O produto sólido é filtrado e lavado com água deionizada a pH 7, seca a 50°C por 24 h.

A peneira molecular útil para os propósitos da invenção pertence à família M41S, isto é, peneiras conhecidas como [CTA]Si-MCM-41; [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50.

O tensoativo ou agente direcionador de estrutura útil para as finalidades da invenção é um sal de amônio quaternário de fórmula geral $C_n H_{2n+1} (CH_3)_3 N^+ X^-$ onde n é um inteiro de 6 a 20 e X é Cl ou Br, selecionado dentre o grupo de cloreto ou brometo de hexiltrimetilamônio (n=6), octiltrimetilamônio (n=8), deciltrimetilamônio (n=10), dodeciltrimetilamônio (n=12), tetradeciltrimetilamônio (n=14), hexadeciltrimetilamônio (n=16), octadeciltrimetilamônio (n=18),

eicosiltrimetilamônio (n=20). Os exemplos da invenção foram desenvolvidos a partir do brometo de hexadeciltrimetilamônio ou CTABr.

O composto de sílica é SiO₂ (Aerosil), TEOS (ortossilicato de tetraetila), silicato de sódio (27 % SiO₂ em 14 % NaOH), Cab-o-Sil, silicato de tetrametilamônio ou sílica coloidal ou similares.

A fonte de hidroxila é o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH₄OH) ou similares.

O monômero para posterior polimerização é selecionado dentre os compostos vinílico incluindo estireno; acrilato de metila, acrilato de butila, metacrilato de metila, metacrilato de butila, entre outros.

A síntese das peneiras moleculares mesoporosas é realizada através das técnicas descritas a seguir. No entanto, outros métodos de síntese podem ser aplicados, desde que o gel de síntese seja feito reagir com estireno ou outro monômero.

A) Método proposto por Cai, Q. e colaboradores, "*The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration*", *Microporous and Mesoporous Materials*, v.32, p.1-15, 1999.

O método foi escolhido devido as suas vantagens, como alto grau de organização da fase mesoporosa obtida. A menor quantidade de surfactante necessária para a obtenção da fase mesoporosa com relação a outros métodos tradicionais, implica em uma grande redução de custos. Este método foi modificado adicionando-se o gel de síntese diferentes teores de estireno na faixa de 0 a 2 razão estireno/CTABr. A composição molar da mistura reacional é: 1 SiO₂: 0,15 CTABr: 19,5 NH₃: 82,5 H₂O: x estireno. O gel obtido com estas composições é envelhecido a temperatura ambiente por 24 horas. Após o envelhecimento o material segue para tratamento térmico a 100°C, por períodos que podem variar de 24 a 168 h.

B) Método proposto por Cheng, C.F e colaboradores “*Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41*”, Journal of the Chemical Society: Faraday Transaction, v.93, p.123. 1997.

5 Este método foi escolhido para sintetizar a [CTA]Si-MCM-41 por apresentar um método otimizado de síntese deste material pelos autores. A síntese foi modificada por adição do monômero no gel de síntese. O gel foi envelhecido por 24 h a temperatura ambiente, e em seguida um tratamento hidrotérmico a 150°C por 48h.

10 A composição molar do gel foi 1SiO₂: 0,19TMAOH: 0,27CTABr: 40H₂O: x estireno, na qual x = 0 a 2.

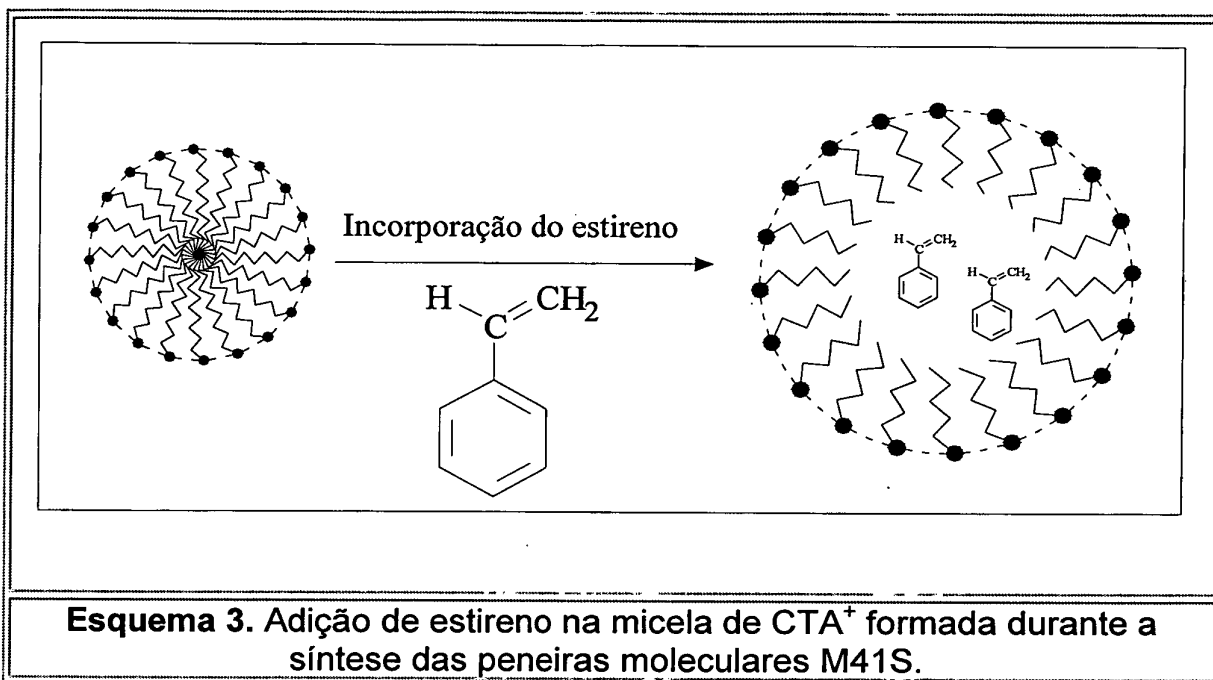
C) Método proposto por Grün, M. e colaboradores “*Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology*”, Microporous and mesoporous Materials, v.27, p.207-15 216, 1999.

Este método tem como vantagem um curto tempo de reação e excelente reprodutibilidade e fácil preparação em grande escala. Utiliza-se a amônia como fonte de hidroxilas e alcoóis de cadeia curta como co-solvente, que permite o controle da morfologia durante a síntese. Neste 20 método as peneiras [CTA]Si-MCM-41 apresentam-se na forma esférica permitindo uma alta área superficial. A composição molar utilizada foi: 1 TEOS: 0,3 CTABr: 11 NH₃: 144 H₂O: y EtOH: x estireno; na qual y= 28 ou 58, e x = 0 a 2 .

D) Polimerização do monômero ocluído

25 O Esquema 3 ilustra a incorporação do estireno na micela de CTA⁺ formada durante a síntese das peneiras moleculares M41S. Em solução aquosa os cátions CTA⁺ se organizam formando um ambiente micelar com as caudas hidrofóbicas direcionadas para o centro e as extremidades hidrofílicas para superfície. Devido à hidrofobicidade dos

monômeros (por exemplo, o estireno), este migra para dentro do ambiente hidrofóbico da micela. Posteriormente à síntese das peneiras moleculares, com o estireno ocluído nos poros, este é polimerizado, por exemplo, pela luz ultravioleta, formando o poliestireno.



5

A polimerização dos monômeros, por exemplo o estireno, pode ser realizada de diversas maneiras. Nas pesquisas que conduziram ao presente pedido foi utilizada a luz ultravioleta. A radiação ultravioleta pode ser representada pela faixa do espectro eletromagnético entre os comprimentos de onda de 100 e 400 nm. Tal radiação age como iniciador de reações químicas, sendo responsável por um grande número de reações fotoquímicas que ocorrem principalmente nas regiões mais altas da atmosfera.

10

15

O procedimento de polimerização consistiu na exposição à luz ultravioleta das amostras sintetizadas por períodos de tempo variados, de 1 a 5 horas.

É evidente para os especialistas que outros procedimentos comumente usados para polimerização podem ser empregados igualmente, incluindo microondas, adição de radicais livres e similares.

Portanto, o processo da invenção para obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada compreende as etapas de:

A. preparação de uma peneira molecular mesoporosa da família M41S

10 a1) prover um tensoativo ou agente direcionador de estrutura que é dissolvido em água e adicionado um agente mineralizante, obtendo uma solução aquosa do dito agente:

a2) adicionar à solução a1) um monômero para uma futura polimerização;

15 a3) adicionar à solução obtida em a2) uma fonte de sílica, sob agitação, durante cerca de 30 minutos à temperatura ambiente, obtendo o gel de síntese precursor de uma peneira molecular mesoporosa da família M41S;

B. tratamento do gel de síntese

20 b1) agitar a mistura de a3) durante cerca de 2 horas e, opcionalmente, envelhecer e tratar hidrotermicamente o gel de síntese, por períodos adequados; filtrar e lavar o sólido resultante a pH 7; secar; e recuperar a peneira molecular mesoporosa da família M41S não polimerizada (sólido híbrido);

25 C. polimerização do monômero ocluído nos poros da peneira molecular mesoporosa da família M41S

c1) submeter o sólido híbrido resultante de b1) a um tratamento de polimerização do monômero que se encontra ocluído nos poros da peneira molecular durante o período necessário para

polimerização para obter uma peneira molecular mesoporosa da família M41S com estabilidade aperfeiçoada; e

c2) recuperar a peneira molecular mesoporosa da família M41S com estabilidade aperfeiçoada em relação a peneiras moleculares análogas, isentas da adição de agentes poliméricos.

Caracterização dos Catalisadores

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro RIGAKU, modelo Multiflex, utilizando-se o método pó, no intervalo de $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$, empregando a radiação Cu-K α (40 kV, 40 mA), com filtro de níquel e velocidade de goniômetro de 0,5 °/min.

Para a determinação da quantidade de material orgânico presente nas amostras foi realizada a Análise Termogravimétrica (ATG), utilizando-se o equipamento SDT 2960 da TA instruments, em fluxo de oxigênio de 100 mL/min, rampa de 10°C/min e faixa de temperatura de aquecimento da temperatura ambiente a 1000°C.

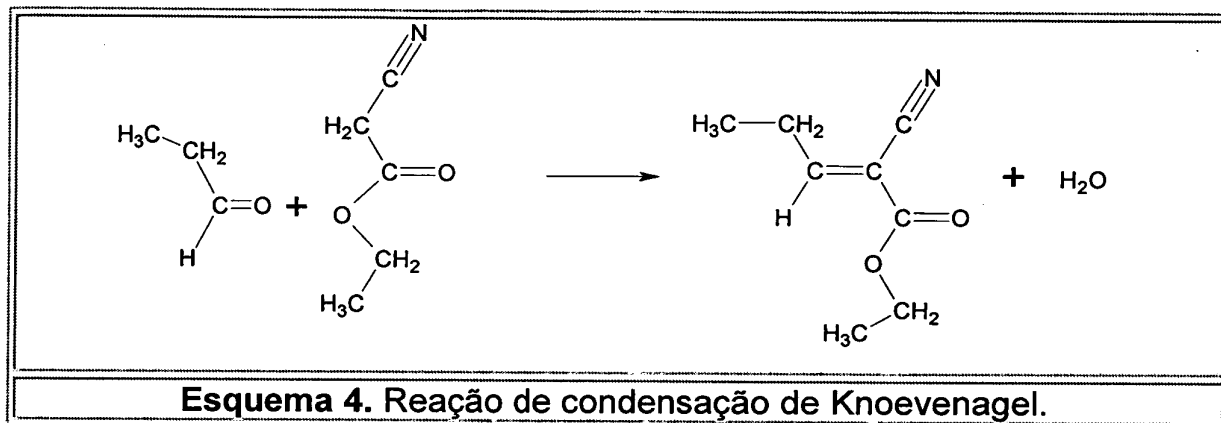
A identificação da existência de estireno ou poliestireno nas amostras foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro, modelo MB-102, Bomen, da Hartmann e Braun, coletando-se os espectros na região entre 4000 a 400 cm⁻¹. Para esta região, de alta frequência, preparou-se as amostras em pastilhas diluídas em KBr.

Reação de condensação de Knoevenagel

Para avaliação catalítica, foi utilizada como reação padrão a condensação de Knoevenagel (Equação 1).

Foram utilizados 5 % m/m do catalisador não calcinado, ou seja, contendo o direcionador de estrutura (CTABr) ocluído no poro da MCM-41. A esse catalisador foi adicionada uma solução contendo uma proporção molar (1:1) de butiraldeído e cianoacetato de etila, e em

seguida a mistura resultante foi colocada em reatores lacrados para reagir durante 3 horas a 60 °C, sob agitação magnética e imersos em banho termostatizado.



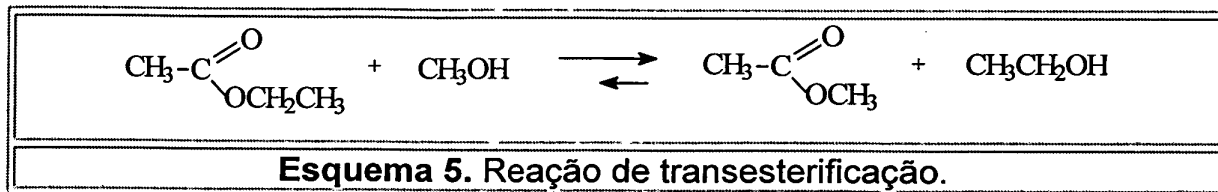
- 5 Após a reação, foi retirada uma alíquota do líquido para ser analisado, utilizando-se um cromatógrafo a gás da Varian, equipado com uma coluna capilar DB-1, e um detector de ionização por chama (FID). A análise foi realizada com uma temperatura de injeção de 120 °C até a temperatura atingir 230 °C, com uma taxa de aquecimento de 30 °/min, utilizando He como gás de arraste (30mL/min).

Reação de transesterificação

- 15 Um procedimento típico utilizado na reação modelo, foi a transesterificação do acetato de etila com o metanol (Esquema 5), sem o uso de solvente, descrito a seguir: a reação foi realizada empregando-se uma solução equimolar contendo acetato de etila e metanol (na proporção molar de 1:6), à qual foi adicionado o catalisador. O reator foi lacrado e mantido sob agitação magnética e imerso em banho termostatizado por 9 horas a uma temperatura controlada a 50 °C.

- 20 A análise de reagentes e produtos (Equação 2), nas amostras líquidas foi realizada utilizando-se um cromatógrafo da Varian equipado com uma coluna capilar DB-1 e um detector de ionização por chama

(FID). As outras condições de análise foram: temperatura do injetor, 210°C; temperatura da coluna, 100°C e He como gás de arraste.



O efeito desejado sobre a estabilidade das peneiras moleculares mesoporosas obtidas conforme o processo da invenção é comprovado através do seguinte procedimento.

Os poros da [CTA]Si-MCM-41 são expandidos e os cátions CTA^+ são fixados no interior dos poros variando a razão molar de monômero/CTABr entre 0 a 2,0 nas amostras de MCM-41 sintetizadas pelos métodos propostos por Cai (1999), Cheng (1997) e Grün (1999) citados acima no presente relatório.

Foram observados pelas análises de difração de raios X que as amostras sintetizadas com a adição de diferentes teores de monômero foram pouco afetadas pela expansão dos poros. E por espectroscopia na região do infravermelho foi observado que as amostras expandidas apresentam uma mistura de monômeros e polímeros.

Estas amostras foram submetidas a condensação de Knoevenagel e reações de transesterificação para testes catalíticos.

As Figuras 1 e 2 ilustram estes testes.

A Figura 1 apresenta o resultado da avaliação catalítica na condensação de Knoevenagel das amostras da [CTA]Si-MCM-41 pura (monômero/surfactante=0) (curva 1), [CTA]Si-MCM-41 com monômero/surfactante=1,5 como tal como sintetizada (curva 2) e [CTA]Si-MCM-41 com monômero/surfactante=1,5 com 5 h de polimerização sob radiação ultravioleta (curva 3).

Na Figura 1 observa-se a maior estabilidade da amostra [CTA]Si-MCM-41 com monômero/surfactante=1,5 polimerizada e comparada com as outras amostras nas duas reações. Esta estabilidade é causada pelo ancoramento das moléculas do surfactante pelo polímero, diminuindo a lixiviação deste para meio reacional. Como visto por espectroscopia na região do infravermelho, 5 h de polimerização não foram suficientes para a total polimerização dos monômeros.

De maneira análoga, observa-se na condensação de Knoevenagel (Figura 2, onde as curvas 1, 2 e 3 têm o mesmo significado que na Figura 1), que a estabilidade do catalisador aumentou após a polimerização do estireno no interior dos poros. A polimerização evita a lixiviação dos cátions orgânicos promovidos pelo álcool utilizado na transesterificação.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada, dito processo sendo **caracterizado por** compreender:

A. preparação de uma peneira molecular mesoporosa da família M41S

a1) prover um tensoativo ou agente direcionador de estrutura, sendo este um sal de amônio quaternário de fórmula geral $C_n H_{2n+1} (CH_3)_3 N^+ X^-$ onde n é um inteiro de 6 a 20 e X é Cl ou Br, que é dissolvido em água e adicionado um agente mineralizante, podendo ser tal agente o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH₄OH), obtendo uma solução aquosa do dito agente;

a2) adicionar à solução a1) um monômero, podendo ser um composto vinil aromático incluindo estireno; acrilato de metila, acrilato de butila, metacrilato de metila ou metacrilato de butila para posterior polimerização;

a3) adicionar à solução obtida em a2) uma fonte de sílica, podendo ser SiO₂ (Aerosil), TEOS (ortossilicato de tetraetila), silicato de sódio (27 % SiO₂ em 14 % NaOH), Cab-o-Sil, silicato de tetrametilamônio ou sílica coloidal, sob agitação, durante 30 minutos à temperatura ambiente, obtendo o gel de síntese precursor de uma peneira molecular mesoporosa da família M41S, com as seguintes composição e proporção: 1SiO₂: 0,15 CTABr: 19,5 NH₃: 82,5 H₂O: 0-2 monômero; 1SiO₂: 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H₂O: 0-2 monômero ou ainda 1TEOS: 0,3 CTABr: 11NH₃: 144H₂O: 28-58 EtOH: 0-2 monômero

B. tratamento do gel de síntese

b1) agitar a mistura de a3) por 2 horas, envelhecer e tratar hidrotermicamente o gel de síntese, pelo período de 24h; filtrar e lavar o sólido resultante a pH 7; secar; e recuperar a peneira molecular mesoporosa da família M41S não polimerizada (sólido híbrido);

- C. polimerização do monômero ocluído nos poros da peneira molecular
- c1) submeter o sólido híbrido resultante de b1) a um tratamento de polimerização do monômero que se encontra ocluído nos poros da dita peneira molecular pelo período entre 1 e 5 horas, para polimerização para obter uma peneira molecular mesoporosa da família M418 com estabilidade aperfeiçoada; e
- c2) recuperar a peneira molecular mesoporosa da família M41S com estabilidade aperfeiçoada em relação a peneiras moleculares análogas isentas da adição de agentes poliméricos.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender a peneira molecular mesoporosa da família M41S as peneiras [CTA]Si-MCM-41; [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-SO.
 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser o agente direcionador de estrutura um sal de amônio quaternário de fórmula geral $C_n H_{2n+1} (CH_3)_3 N^+ X^-$ onde n é um inteiro de 6 a 20 e X é Cl ou Br.
 4. Processo de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** ser o agente direcionador de estrutura selecionado dentre o grupo de cloreto ou brometo de hexiltrimetilamônio (n=6), octiltrimetilamônio (n=8), deciltrimetilamônio (n=10), dodeciltrimetilamônio (n=12), tetradeciltrimetilamônio (n=14), hexadeciltrimetilamônio (n=16), octadeciltrimetilamônio (n=18), eicosiltrimetilamônio (n=20).
 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado por** ser o agente direcionador de estrutura o brometo de hexadeciltrimetilamônio ou CTABr.
 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser o composto de sílica selecionado dentre SiO₂ (Aerosil), TEOS (ortossilicato de tetraetila), silicato de sódio (27 % SiO₂ em 14 % NaOH), Cab-o-Sil, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, e similares.
 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser o agente mineralizante uma fonte de hidroxila selecionado dentre hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH₄OH) ou similares.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender o gel de síntese uma composição molar de 1 SiO₂: 0,15 CTABr: 19,5 NH₃: 82,5 H₂O: 0-2 monômero.
9. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender o gel de síntese uma composição molar de 1SiO₂: 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H₂O: 0-2 monômero.
10. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender o gel de síntese uma composição molar de 1 TEOS: 0,3 CTABr: 11 NH₃: 144 H₂O: 28-58 EtOH: 0-2 monômero.
11. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser o monômero polimerizado via luz ultravioleta, microondas, adição de iniciadores via radicais livres.
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 8, 9, 10 ou 11, **caracterizado por** ser o monômero a ser polimerizado selecionado dentre um composto vinil aromático incluindo estireno; acrilato de metila, acrilato de butila, metacrilato de metila, metacrilato de butila e similares.
13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado por** ser o monômero a polimerizável ser o estireno.
14. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** apresentar a peneira molecular mesoporosa da etapa c2), em relação a peneiras moleculares mesoporosas similares do estado da técnica, maior estabilidade no uso em reações de síntese orgânica, como a condensação de Knoevenagel (ou qualquer outra reação catalisada por sítios básicos úteis na química tina.
15. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** apresentar a peneira molecular mesoporosa da etapa c2), em relação a peneiras moleculares mesoporosas similares do estado da técnica maior estabilidade no uso como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação incluindo a obtenção de biodiesel.

FIG. 1

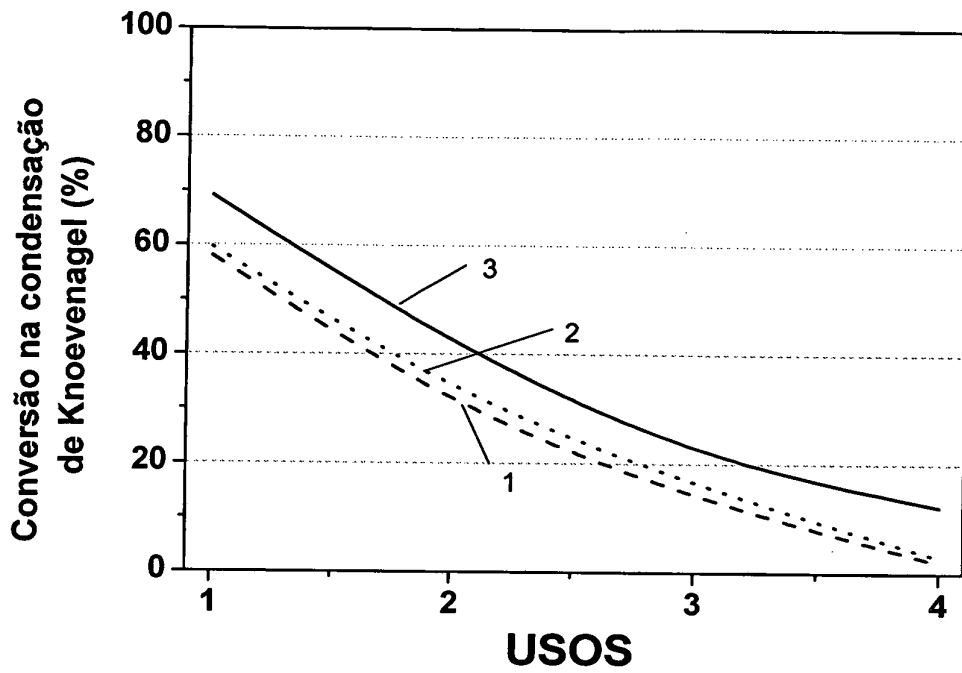


FIG. 2

