

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRUNA PES NICOLA

**COMPLEXOS DE NÍQUEL COM LIGANTE β -DIIMINA
HETEROGENEIZADOS EM ARGILAS QUIMICAMENTE
MODIFICADAS: APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO**

Porto Alegre, março de 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRUNA PES NICOLA

**COMPLEXOS DE NÍQUEL COM LIGANTE β -DIIMINA
HETEROGENEIZADOS EM ARGILAS QUIMICAMENTE
MODIFICADAS: APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof.^a Dr.^a Katia Bernardo Gusmão
Orientadora

Dr. Anderson Joel Schwanke
Co-orientador

Porto Alegre, março de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais por terem me proporcionado oportunidades suficientes para que eu pudesse estudar na melhor universidade do país (UFRGS) e estar finalizando o mestrado em um programa de pós-graduação tão bem qualificado como o PPGQ, tenho consciência do quão privilegiada sou e devo isso a eles. Além disso agradeço por todo o apoio e incentivo que sempre me deram a seguir o caminho que eu escolhi, e por se demonstrarem sempre tão orgulhosos das minhas conquistas.

Agradeço ao meu namorado Douglas por trilhar este caminho ao meu lado desde o primeiro dia de aula da graduação até a entrega desta dissertação e por dividirmos desde os momentos de maior dificuldade até as comemorações das melhores conquistas durante este trajeto. Por me ajudar tanto, sempre, de todas as formas possíveis e pelo apoio e carinho incondicional em todos os momentos.

Estendo meus agradecimentos aos meus COLEGAS de laboratório Casca, Aline, Kate, Andi, Chris, Fran, Wesley, Yuri e Dridri, não apenas pelos inúmeros ENGATES que foram resolvidos quando eu mais precisei da ajuda de todos, mas também pela amizade e parceria que desenvolvemos, em especial no último ano, tornando o período do mestrado muito mais prazeroso e alegre do que poderia ter sido sem eles. Posso afirmar com convicção que mais do que colegas, tenho AMIGOS com quem tenho o prazer de dividir todos os meus dias de trabalho no laboratório e excelentes momentos de lazer. Obrigada aos (nome de grupo no WhatsApp indevido para ser citado nestes agradecimentos)!

Agradeço a todos os técnicos e bolsistas que realizaram análises que eu necessitava com urgência e me salvaram na reta final, como sempre, pela compreensão e ajuda indispensáveis neste momento. Aproveito para estender meus agradecimentos ao LABPEMOL, na UFRN, pelas inúmeras análises de DRX prestadas.

Agradeço ao PPGQ pelos auxílios concedidos nos últimos dois anos para que eu pudesse participar de congressos que foram fundamentais e de extrema importância para a minha formação acadêmica. Além disso, agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de mestrado concedida.

Dedico meus agradecimentos em especial ao meu co-orientador Anderson, por ter me ensinado tanto, com tanta paciência e didática, e ter me acompanhado e me auxiliado em absolutamente todos os momentos que eu precisei, independente do dia, da hora ou do meio de comunicação, por tanta dedicação e ajuda sempre. Obrigada por além de ser um excelente co-orientador, ter se tornado um grande amigo com quem sei que posso contar sempre que eu precisar.

Finalmente agradeço infinitamente a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Katia Bernardo Gusmão. Eu precisaria de algumas páginas e me faltariam palavras para citar todos os motivos pelos quais tenho a agradecer à ela, então vou simplificar agradecendo por absolutamente TUDO, mas principalmente por ser a Katita e exercer tantos papéis de extrema importância na minha vida e na vida de tantas pessoas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Mecanismo de Oligomerização do Eteno.....	17
2.2 Ligantes do tipo β-diimina.....	19
2.3 Complexos de Ni-β-diimina	21
2.3.1 <i>Complexos empregados em Meio Homogêneo.....</i>	<i>21</i>
2.3.2 <i>Complexos empregados Heterogeneizados</i>	<i>23</i>
2.4 Argilas.....	30
2.5 Das argilas naturais às argilas com estruturas de poros mais acessíveis	37
2.5.1 <i>Parâmetros na síntese das argilas com estrutura de poros mais acessíveis</i>	<i>42</i>
2.5.2 <i>Aplicações</i>	<i>49</i>
3. OBJETIVOS.....	51
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	52
4.1. Síntese das Argilas Quimicamente Modificadas.....	52
4.1.1 <i>Expansão Interlamelar da Argila.....</i>	<i>52</i>
4.1.2 <i>Metodologia A.....</i>	<i>52</i>
4.1.3 <i>Metodologia B.....</i>	<i>52</i>
4.1.4 <i>Metodologia C.....</i>	<i>53</i>
4.2 Síntese do Precursor Catalítico Homogêneo	54
4.2.1 <i>Síntese do Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno</i>	<i>54</i>
4.2.2 <i>Síntese do Aduto de Ni(CH₃CN)₂Br₂.....</i>	<i>55</i>
4.2.3 <i>Síntese do Complexo Dibromo(N,N-bis(fenil)-2,4- pentanodiimina)níquel(II)</i>	<i>55</i>
4.3 Síntese dos Precursores Catalíticos Heterogeneizados	56
4.3.1 <i>Heterogeneização do Ligante</i>	<i>56</i>

4.3.2 Síntese dos Complexos Heterogeneizados de Níquel.....	56
4.4 Testes Catalíticos.....	57
4.5 Testes de Reciclo.....	58
4.6 Cálculo da atividade e seletividade para as reações catalíticas.....	58
4.7 Técnicas de Caracterização.....	58
4.7.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H).....	58
4.7.2 Análise Elementar (CHN).....	59
4.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.7.4 Difração de Raios X (DRX).....	59
4.7.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	60
4.7.6 Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos (RMN).....	60
4.7.7 Análise Textural por Adsorção e Dessorção de N ₂	60
4.7.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
4.7.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	61
4.7.10 Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS).....	61
4.7.11 Cromatografia Gasosa (CG).....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1 Caracterização das Argilas Quimicamente Modificadas.....	62
5.1.1 Metodologia A.....	63
5.1.2 Metodologia B.....	75
5.1.3 Metodologia C.....	83
5.2 Caracterização do Precursor Catalítico Homogêneo.....	97
5.3 Caracterização dos Precursores Catalíticos Heterogeneizados....	101
5.4 Testes Catalíticos.....	106
5.5 Testes de Reciclo.....	109
6. CONCLUSÕES.....	111
7. REFERÊNCIAS.....	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo metal-hidreto para as complexos de Ni(II) para as reações de oligomerização e isomerização de olefinas.	18
Figura 2. Classe de compostos alquilalumínios utilizados na oligomerização do propeno.	19
Figura 3. Representação genérica de um sistema quelante β -difuncional.	19
Figura 4. Tautomerismo das β -imino-enaminas.	20
Figura 5. Estrutura dos ligantes β -imino-enaminas com destaque para o hidrogênio ácido (H_{β}).	20
Figura 6. Complexo de Ni- β -diimina sintetizado por Feldman e utilizado em reações de polimerização do eteno.	21
Figura 7. Complexos de Ni empregados na oligomerização do eteno.	22
Figura 8. Complexos de Ni- β -diimina suportados no material mesoporoso MCM-41.	25
Figura 9. Principais aplicações dos argilominerais.	31
Figura 10. Estrutura de folhas, lamelas e partículas dos filossilicatos.	33
Figura 11. Classificação dos filossilicatos de acordo com sua estrutura.	34
Figura 12. Organizações das estruturas dos argilominerais.	36
Figura 13. Mecanismo de formação das argilas pilarizadas.	38
Figura 14. Mecanismo de síntese dos PCHs.	40
Figura 15. Síntese dos nanocompósitos de argila-sílica.	41
Figura 16. Estruturas porosas formadas por argilominerais naturais (a) e sintéticos (b).	43
Figura 17. Diferentes acomodações do HDTMA ⁺ na região interlamelar.	44
Figura 18. Estágios da condensação do TEOS: condensação entre os grupos silanóis (a e b) e entre um grupo silanol e um grupo alcóxi adjacente (c e d), resultando na produção de água e etanol, respectivamente.	46
Figura 19. Esquema geral de síntese utilizando as metodologias A, B e C. ...	54
Figura 20. Síntese do ligante β -diimina.	54
Figura 21. Síntese do complexo dibromo(<i>N,N</i> -bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).	55
Figura 22. Heterogeneização do ligante e obtenção dos complexos de níquel heterogeneizados.	57

Figura 23. Padrões de difração dos materiais sintetizados na Metodologia A.	63
Figura 24. Célula unitária de uma argila do montmorillonita e seus planos intracristalinos (a, b, c, d) e intercristalinos (e). A imagem f representa todos os planos característicos. As esferas em verde representam os cátions de compensação de carga da região interlamelar.....	64
Figura 25. Conformações adotadas pelo surfactante na argila expandida CS16.	65
Figura 26. Análise termogravimétrica (TGA) (a), e sua derivada (b) dos materiais sintetizados a partir da Metodologia A.	67
Figura 27. Espectros de FTIR dos materiais obtidos pela Metodologia A.	68
Figura 28. Espectro de RMN ²⁹ Si – CP-MAS do material CS16-C.	69
Figura 29. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) e distribuição de tamanho de poros BJH (b) dos materiais CS-Na ⁺ e CS16-C.	70
Figura 30. Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura dos materiais CS-Na ⁺ (a e b) e CS16-C (c e d).....	71
Figura 31. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da argila CS-Na ⁺ (a) e do material sintetizado CS16-C (b).	72
Figura 32. Esquema geral de síntese dos materiais obtidos através da Metodologia A.	74
Figura 33. Difratoograma dos materiais sintetizados através da Metodologia B.	75
Figura 34. Análise termogravimétrica (TGA) (a), e sua derivada (b) dos materiais sintetizados a partir da Metodologia B.	76
Figura 35. Espectros de FTIR dos materiais obtidos pela Metodologia B.	78
Figura 36. Espectro de RMN de ²⁹ Si – CP-MAS do material CS16 ^{H+} -C.	79
Figura 37. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) e distribuição de tamanho de poros BJH (b) do material CS16 ^{H+} -C e da argila inicial.	80
Figura 38. Imagens de MEV do material CS16 ^{H+} -C em diferentes magnificações: 1.000x (a), 5.000x (b) e 10.000x (c).	81
Figura 39. Imagens obtidas por MET do material CS16 ^{H+} -C.	82
Figura 40. Esquema geral de síntese dos materiais obtidos através da Metodologia B.	83
Figura 41. Padrões de difração dos materiais CS16 ^D -C(1:1) (a), CS16 ^D -C(1:2,5) (b) e CS16 ^D -C(1:5) (c) e seus precursores.....	85

Figura 42. Conformação adotada pelo surfactante com a inserção da DDA. ...	86
Figura 43. Curvas de Tg e dTg dos materiais CS16 D -C(1:1) (a), CS16 D -C(1:2,5) (b) e CS16 D -C(1:5) (c) e seus precursores.....	87
Figura 44. Espectros de FTIR dos materiais CS16 D -C(1:1) (a), CS16 D -C(1:2,5) (b) e CS16 D -C(1:5) (c) e seus precursores.	89
Figura 45. Espectros de RMN de ²⁹ Si dos materiais calcinados CS16 D -C(1:1) (a), CS16 D -C(1:2,5) (b) e CS16 D -C(1:5) (c).	91
Figura 46. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) e distribuição de tamanho de poros BJH (b) dos materiais obtidos através da metodologia C. ...	93
Figura 47. Imagens de MEV dos materiais CS16 D -C(1:1) (a e b), CS16 D -C(1:2,5) (c e d) e CS16 D -C(1:5) (e e f).	94
Figura 48. Imagens de MET dos materiais CS16 D -C(1:1) (a e b), CS16 D -C(1:2,5) (c e d) e CS16 D -C(1:5) (e e f).	96
Figura 49. Esquema geral de síntese dos materiais obtidos através da Metodologia C.	97
Figura 50. Mecanismo de formação da imina.....	98
Figura 51. Estrutura do ligante sintetizado com os hidrogênios atribuídos aos sinais apresentados na Tabela 11.....	99
Figura 52. Espectros de infravermelho do ligante β-diimina e do respectivo complexo dibromo(<i>N,N</i> -bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).	100
Figura 53. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os materiais antes (em preto) e depois (em vermelho) da heterogeneização.....	102
Figura 54. Espectros de RMN de ²⁹ Si dos materiais CS16-C (a), L-CS16 (b), CS16 H ⁺ -C (c), L- CS16 H ⁺ (d), CS16 D -C (e) e L-CS16 D (f).	104
Figura 55. Curvas de Tg do ligante β-diimina (a) e dos materiais heterogeneizados (b).	105
Figura 56. Diferença de acessibilidade entre uma estrutura bidimensional (a) e tridimensional (b).....	109
Figura 57. Gráfico expressando os resultados de atividade catalítica e seletividade do teste de reciclo.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre os precursores catalíticos heterogeneizados utilizando ITQ-2, MCM-41 e SBA-15 como suportes.....	29
Tabela 2. Valores de CTC para argilominerais. ³¹	35
Tabela 3. Influência do tamanho da cadeia do surfactante e co-surfactante nas propriedades texturais das argilas porosas.....	45
Tabela 4. Propriedades dos PCHs de acordo com a relação molar dos reagentes envolvidos na síntese.....	47
Tabela 5. Aplicações de diferentes tipos de argilas porosas.	50
Tabela 6. Propriedades texturais dos materiais CS-Na ⁺ e CS16-C.	71
Tabela 7. Propriedades texturais do material CS16 ^{H+} -C em comparação com a argila CS-Na ⁺	81
Tabela 8. Deslocamentos químicos e percentuais aproximados das espécies Q ² , Q ³ e Q ⁴ dos materiais sintetizados a partir da metodologia C.	92
Tabela 9. Propriedades texturais dos materiais CS16 ^D -C(1:1), CS16 ^D -C(1:2,5) e CS16 ^D -C em comparação com a argila CS-Na ⁺	93
Tabela 10. Valores teóricos e experimentais obtidos por análise elementar para o ligante β-diimina.	98
Tabela 11. Dados de deslocamento químico obtidos por RMN de ¹ H do ligante sintetizado.	99
Tabela 12. Valores de número de onda das bandas do espectro de infravermelho do ligante, atribuídos aos seus respectivos grupos funcionais.....	100
Tabela 13. Propriedades texturais e conteúdo orgânico dos materiais heterogeneizados.....	102
Tabela 14. Comparativo entre quantidade de ligante ancorado nos materiais e quantidade de níquel incorporado nos complexos heterogeneizados.....	106
Tabela 15. Resultados dos testes catalíticos utilizando os precursores em meio homogêneo e heterogeneizado.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS

- A_{BET} – Área específica obtida pelo método BET
- AIP - isopropóxido de alumínio
- Al-MCM-41 – *Mobil Composition of Matter* nº 41 contendo alumínio
- Al-SBA-15– *Santa Barbara Amorphous* nº 15 contendo alumínio
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- BMI·Cl–cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
- C.G. – Cromatografia Gasosa
- $CDCl_3$ – Clorofórmio Deuteradodeuterado
- CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- CPTMS – Cloropropiltrimetoxissilano
- CS-Na⁺ - Argila montmorillonita comercial Cloisite®-Na⁺
- CTC – Capacidade de troca catiônica
- d_{001} – Espaçamento basal
- DDA – Dodecilamina
- DDTMA⁺ - dodeciltrimetilamônio
- DRX – Difração de raios X
- DTMA⁺ - deciltrimetilamônio
- EASC – Sesquicloreto de etilalumínio
- ETEOS – etiltrióxissilano
- F.R. – Frequência de Rotação
- FAAS – Análise de Absorção Atômica com Chama
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- HDTMA⁺ - hexadeciltrimetilamônio
- ITQ-2 – Instituto de Tecnología Química nº 2
- MAO – Metilaluminoxano
- MCM-41 – *Mobil Composition of Matter* nº 41
- mEq – Miliequivalente
- MMT – Montmorillonita
- PCH – *Porous Clay Heterostructures*
- PILC – *Pillared Interlayered Clay*
- RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN ^{29}Si (CP-MAS) – Ressonância Magnética Nuclear de Silício (Cross-Polarisation Magic Angle Spinning)

SBA-15– *Santa Barbara Amorphous* n° 15

S_{C_4} – Seletividade para butenos

$S_{\alpha-C_4}$ – Seletividade para o buteno-1 dentro da fração C_4

TEOS – tetraetoxissilano

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

TIP - tetraisopropóxido de titânio

TMOS – tetrametoxissilano

V_{meso} – Volume de mesoporos

V_{micro} – Volume de microporos

ZSM-5 – *Zeolite Socony Mobil* n° 5

$\alpha-C_{10}-C_{14}$ – olefinas terminais com cadeias de dez a quatorze carbonos

$\alpha-C_{30}-C_{40}$ – olefinas terminais com cadeias de trinta a quarenta carbonos

$\alpha-C_4-C_8$ – olefinas terminais com cadeias de quatro a oito carbonos

$\alpha-C_8-C_{12}$ – olefinas terminais com cadeias de oito a doze carbonos

RESUMO

A partir de estratégias de modificação química variadas, em que foram avaliados parâmetros de síntese como quantidade de água na síntese e o uso de uma amina neutra como co-surfactante, foram sintetizadas diferentes argilas porosas com propriedades texturais distintas. Os novos materiais foram caracterizadas por técnicas como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), adsorção e dessorção de N₂, ressonância magnética nuclear de ²⁹Si com polarização cruzada (RMN ²⁹Si-CP-MAS), absorção atômica por chama (FAAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Após a caracterização, um ligante do tipo β-diimina foi ancorado via ligação covalente nas diferentes argilas porosas, e os novos materiais heterogeneizados foram caracterizados por análise elementar de CHN, RMN de ²⁹Si, adsorção e dessorção de N₂ e TGA. A partir dos resultados de análise elementar, foi quantificado o conteúdo orgânico incorporado e, com base nestes dados, os materiais híbridos foram selecionados para a síntese dos complexos heterogeneizados de níquel. O percentual de metal nos materiais foi determinado por FAAS e posteriormente os mesmos foram testados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do eteno. Também foi sintetizado o complexo homogêneo análogo aos heterogeneizados, e o mesmo foi testado como precursor catalítico nas mesmas condições reacionais, a fim de comparação. Foi possível constatar a influência da heterogeneização destes materiais na estabilidade térmica dos mesmos, bem como nos resultados de seletividade para os produtos de interesse. Além disso, ficou evidente o efeito de diferentes tipos de acessibilidade dos suportes nos resultados de frequência de rotação. O material que demonstrou melhor desempenho nas reações foi aquele cujo suporte inorgânico apresentava maior acessibilidade interpartículas. Finalmente, o precursor catalítico que se demonstrou mais promissor neste tipo de aplicação foi submetido a testes de reciclo, através dos quais foi possível sugerir, qualitativamente, a possibilidade de reutilização dos precursores catalíticos heterogeneizados.

Palavras-chave: montmorillonita, argilas quimicamente modificadas, complexos heterogeneizados de níquel, oligomerização

ABSTRACT

From varied chemical modification strategies, in which synthesis parameters were evaluated, such as amount of water in the synthesis and the use of a neutral amine as a co-surfactant, different porous clays with distinct textural properties were synthesized. The new materials were characterized by techniques such as X ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), N₂ adsorption and desorption, ²⁹Si nuclear magnetic resonance (CP-MAS-²⁹Si NMR), flame atomic absorption spectroscopy (FAAS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). After characterization, a β-diimine ligand was anchored via covalent bonding in the different porous clays, and the new heterogenized materials were characterized by elemental analysis of CHN, CP-MAS-²⁹Si NMR, adsorption and desorption of N₂ and TGA. From the results of the elementary analysis, the amount of organic content incorporated was determined and, based on these data, the hybrid materials were selected for the synthesis of the heterogeneous nickel complexes. The percentage of metal in the materials was determined by FAAS and subsequently, they were tested as catalytic precursors in the ethylene oligomerization reaction. The homogeneous complex analogous to the heterogenized was also synthesized, and it was tested as a catalytic precursor under the same reaction conditions, for comparison. It was possible to verify the influence of the heterogenization of these materials on their thermal stability, as well as on the selectivity results for the products of interest. Also, the effect of different types of media accessibility on turnover frequency results was evident. The material that showed the best performance in the reactions was the one whose inorganic support had greater interparticle accessibility. Finally, the catalytic precursor that proved to be the most promising in this type of application was subjected to recycling tests, through which it was possible to suggest, qualitatively, the possibility of reusing heterogeneous catalytic precursors.

Key words: montmorillonite, chemically modified clays, heterogenized nickel complexes, oligomerization

1. INTRODUÇÃO

As alfa-olefinas lineares são intermediários químicos bastante versáteis por possuírem uma ampla variedade de aplicações. Aquelas que se encontram na fração α -C₄-C₁₀ apresentam alto valor agregado por serem empregadas como co-mônômeros em reações de polimerização; na faixa de α -C₈-C₁₂ são utilizadas como matéria prima para a fabricação de plastificantes; as que se encontram entre α -C₁₀-C₁₄ lineares são empregadas no processo de produção de detergentes; na porção α -C₃₀-C₄₀, são aplicadas na indústria de lubrificantes.¹ Atualmente, a oligomerização do eteno constitui um dos processos industriais mais importantes para a produção das α -olefinas.²

Deste modo, é importante que se estudem sistemas catalíticos para a obtenção destes intermediários que sejam mais eficientes, menos agressivos ao meio ambiente e economicamente viáveis. Catalisadores homogêneos apresentam como vantagens centros reativos uniformes e mecanismos bem definidos, alta atividade, seletividade e eficiência catalítica, além de demonstrarem resultados reprodutíveis. Porém, um dos principais problemas da catálise em meio homogêneo é a separação do catalisador dos produtos. Esta separação geralmente é realizada por destilação, o que além de consumir elevada quantidade de energia e gerar grande volume de efluentes, ainda inviabiliza a reciclagem do catalisador.

O uso de materiais heterogeneizados se demonstra uma alternativa promissora para a resolução destes problemas e têm sido amplamente estudada na química nos últimos anos.³ Esta estratégia alia as vantagens da catálise homogênea, possibilitando diversas variações funcionais nos ligantes orgânicos, com as vantagens do uso de materiais inorgânicos como suporte, tais como seletividade de forma, estabilidade química e térmica e alta área específica. Essa combinação resulta na obtenção de materiais inéditos, cujas propriedades diferem consideravelmente dos seus componentes individuais. A heterogeneização de complexos homogêneos em muitos casos apresenta como principais vantagens o aumento da resistência do catalisador, a possibilidade do controle da seletividade dos produtos variando ligante e suporte, a facilidade da separação dos produtos do meio reacional e, conseqüentemente, a possibilidade de reutilização do catalisador.²

Os complexos de níquel utilizando ligantes bidentados do tipo β -diimina e suas aplicações em reações catalíticas de oligomerização de olefinas vêm sendo bastante estudados, tanto em meio homogêneo⁴⁻⁶ como na sua forma heterogeneizada. Alguns exemplos de sistemas heterogeneizados empregando complexos de níquel- β -diimina, são os encapsulados em zeólitas^{7,8} imobilizados em sílicas-híbridas⁹ e ancorados em materiais mesoporosos ordenados do tipo MCM-41¹⁰ e SBA-15.¹¹ Em outros estudos também foi avaliada a influência da presença de alumínio na estrutura dos suportes na atividade catalítica dos materiais heterogeneizados.¹² Pode-se observar que são caracterizados como bons suportes catalíticos aqueles materiais que apresentam elevada área específica, acessibilidade, acidez, estabilidade térmica e grupos funcionais que possibilitem o ancoramento via ligação covalente dos precursores catalíticos homogêneos.

Tendo isso em vista, as argilas quimicamente modificadas se apresentam como uma alternativa interessante para esta aplicação. As argilas são aluminossilicatos lamelares hidratados abundantes na natureza, que apresentam um baixo custo e são consideradas um dos materiais mais sustentáveis existentes.¹³ Além disso, suas propriedades físico químicas como acidez, morfologia, hidrofobicidade/hidrofilicidade, capacidade de troca catiônica e porosidade podem ser controladas e permitem a modificação destes materiais de acordo com a necessidade de sua aplicação. A versatilidade das argilas quimicamente modificadas comprova o grande potencial que estas apresentam para sua utilização como suportes inorgânicos para catalisadores homogêneos visando a obtenção de sistemas catalíticos inéditos.

Neste trabalho foram investigadas diferentes metodologias com as quais foram avaliadas a influência de alguns parâmetros de síntese no material sintetizado, como quantidade de água presente envolvida no procedimento e o uso de uma amina primária como co-surfactante. As modificações químicas foram executadas com o intuito de obter novos materiais que apresentassem as características necessárias para serem utilizados como suportes catalíticos e foram realizadas a partir de uma argila montmorillonita comercial (Cloisite®-Na⁺). Posteriormente, esses materiais foram heterogeneizados através do ancoramento via ligação covalente de um ligante do tipo β -diimina, e finalmente o níquel foi incorporado ao material. Os novos precursores catalíticos foram

testados frente a reação de oligomerização do eteno e a possibilidade de reutilização desses catalisadores foi avaliada através de testes de reciclo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta sessão serão revisados os principais tópicos abordados ao longo deste trabalho, cuja a compreensão acerca dos mesmos é de fundamental importância para o entendimento do texto. São eles o mecanismo de oligomerização do eteno, a natureza dos ligantes do tipo β -diimina e a aplicação dos complexos de Ni sintetizados a partir destes ligantes, tanto em meio homogêneo como heterogeneizados. Além disso, serão abordados temas como estrutura, propriedades e aplicações dos argilominerais, bem como das argilas porosas com estrutura de poros mais abertas obtidas através destes.

2.1 Mecanismo de Oligomerização do Eteno

O mecanismo mais frequentemente encontrado na literatura associado a complexos de níquel é o mecanismo metal-hidreto, onde a estrutura Ni-H é a espécie cataliticamente ativa que se regenera ao fim de cada ciclo. Esta espécie é formada a partir da remoção dos halogêneos (ligantes do tipo X) e inserção de um grupamento alquil, proveniente da estrutura do co-catalisador utilizado, seguida da β -eliminação de hidrogênio. O mecanismo de oligomerização de olefinas a partir da espécie catalítica níquel-hidreto foi elucidado por Keim¹⁴ através da técnica de RMN ¹H *in situ*, e está ilustrado na Figura 1.

O ciclo catalítico de oligomerização de olefinas é formado por uma sequência de reações elementares bastante conhecidas na catálise. Inicialmente a espécie ativa metal-hidreto é formada pela adição do co-catalisador. Na sequência ocorre a etapa de associação da olefina ao metal, seguida da inserção desta na ligação metal-hidreto, originando a espécie metal-alquil. Posteriormente uma nova molécula da olefina é associada ao centro metálico e então é inserida na espécie metal-alquil. Essa sequência de etapas ocorre até que aconteça a β -eliminação do hidrogênio e a dissociação do produto formado.

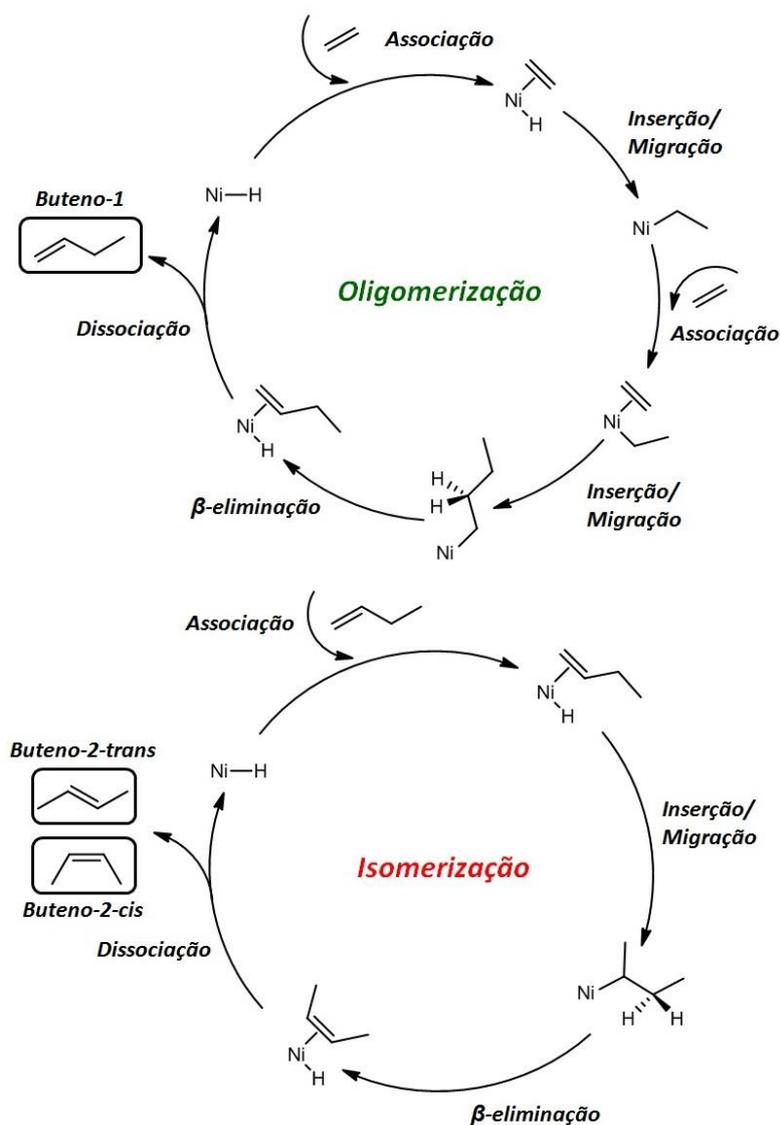


Figura 1. Mecanismo metal-hidreto para as complexos de Ni(II) para as reações de oligomerização e isomerização de olefinas.

O mecanismo de oligomerização de olefinas forma apenas olefinas terminais (α -olefinas). Porém, neste tipo de reação, frequentemente ocorre a formação de olefinas internas, que são originadas pelo mecanismo de isomerização, catalisada pela mesma espécie e concorrente com a reação de oligomerização. Esta reação paralela é indesejada quando se objetiva a obtenção de α -olefinas lineares, como é o caso do presente trabalho.

Quanto ao co-catalisador, Souza e colaboradores¹⁵ estudaram uma classe de alquilalumínios utilizados na reação de oligomerização do propeno. O esquema ilustrado na Figura 2 mostra os compostos estudados neste trabalho.

Assim como seu material de partida, que geralmente é uma β -dicetona (2,4-pentanodiona), as β -diiminas apresentam tautomerismo, conforme ilustrado na Figura 4, e são frequentemente representadas pela estrutura III.^{17,18}

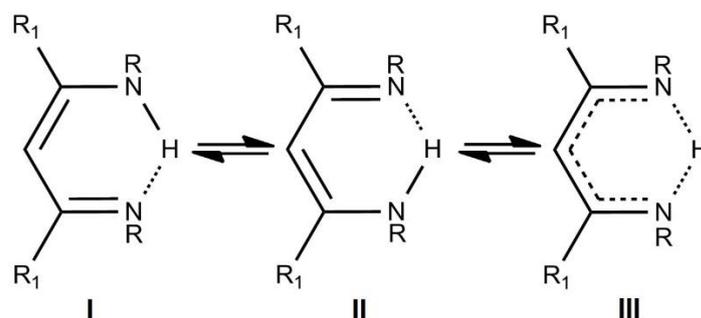


Figura 4. Tautomerismo das β -imino-enaminas.

Além disso, através da modificação dos substituintes do nitrogênio é possível investigar efeitos eletrônicos e estéricos de complexos metálicos originados a partir deste tipo de estrutura. Tendo em vista que a coordenação com o centro metálico ocorre através dos átomos de nitrogênio, a natureza do substituinte R ligado a este átomo tem influência direta na ligação com o metal, e conseqüentemente com a reatividade deste complexo metálico. Quando estas espécies metálicas são utilizadas como precursores catalíticos ou catalisadores, acredita-se que o volume dos substituintes R ligados ao nitrogênio, e próximos ao centro metálico, pode influenciar na seletividade de produtos da reação catalítica em que esses complexos são utilizados. Finalmente, uma das características mais importantes dessas espécies para este trabalho é a presença de um hidrogênio ácido (H_{β}) facilmente removível, destacado na ilustração da Figura 5, que permite modificações dessas estruturas e, desta forma, viabiliza a funcionalização e a heterogeneização desses ligantes através de ligações covalentes.

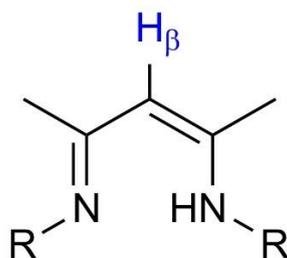


Figura 5. Estrutura dos ligantes β -imino-enaminas com destaque para o hidrogênio ácido (H_{β}).

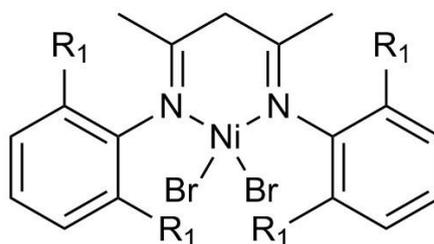
Em decorrência da versatilidade destes ligantes, e dos complexos originados por eles, é possível encontrar diversos trabalhos na literatura fazendo o uso destas espécies como precursores catalíticos. Webster¹⁹ reportou o uso de complexos utilizando inúmeras variações de ligantes do tipo β -diimina, em diferentes tipos de reações catalíticas, empregando metais como Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn e Ni. Em especial os complexos Ni- β -diimina e suas aplicações serão apresentadas nos tópicos a seguir.

2.3 Complexos de Ni- β -diimina

Os complexos de níquel utilizando ligante do tipo β -diimina são amplamente utilizados em reações catalíticas, tanto em meio homogêneo, como também na sua forma heterogeneizada. Nesta sessão, serão apresentados alguns estudos em que foram utilizados esses tipos de complexo, com ênfase para os complexos heterogeneizados, que são os de maior relevância dentro do contexto deste trabalho.

2.3.1 Complexos empregados em Meio Homogêneo

Os primeiros complexos sintetizados a partir de ligantes β -diimina, utilizando Pd e Ni como metal, foram reportados por Feldman e colaboradores em 1997.²⁰ As espécies sintetizadas foram testadas em reações de polimerização do eteno, utilizando metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador, e a partir de então estes complexos foram amplamente testados nesse tipo de reações catalíticas. O complexo de Ni sintetizado neste trabalho está ilustrado na Figura 6.



R₁ = Isopropila

Figura 6. Complexo de Ni- β -diimina sintetizado por Feldman e utilizado em reações de polimerização do eteno.

Após este estudo, outros autores investigaram estes mesmos tipos de complexos em reações catalíticas distintas. Em 2005, Zhang e colaboradores⁵ sintetizaram um complexo de Ni-β-diiminato e testaram em reações de isomerização e oligomerização do 1-hexeno, utilizando MAO como ativador. Observou-se uma forte tendência para a reação de isomerização. No ano seguinte, em 2006, os mesmos autores utilizaram complexos desta classe, porém desta vez variando os substituintes dos átomos de nitrogênio, e testaram em reações de oligomerização e polimerização do eteno. Os produtos obtidos por Zhang nestas condições variaram de oligômeros na faixa de C₄-C₈ a polietileno de alta massa molecular, sendo a quantidade de oligômeros consideravelmente maior que a de polímeros.²¹

Em 2013, Rosseto e colaboradores⁹ estudaram a influência da estrutura de três ligantes em complexos de Ni-β-diimina na oligomerização do eteno, ilustrados na Figura 7. Observou-se a diminuição da atividade para os catalisadores contendo substituintes metila no anel aromático e um aumento na seletividade nos mesmos, com valores acima de 95% para produtos C₄ e acima de 85% para α-olefinas. Este efeito foi associado ao impedimento estérico dos grupos metila nos ligantes.

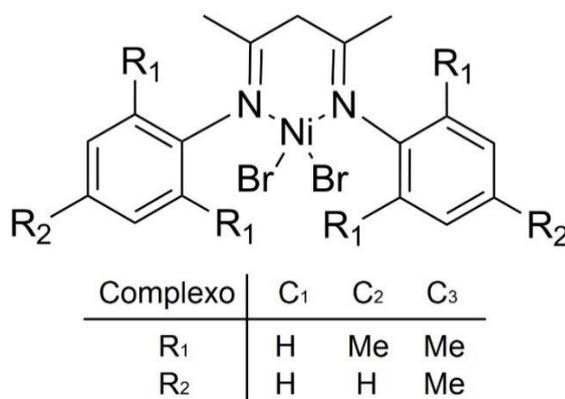


Figura 7. Complexos de Ni empregados na oligomerização do eteno.

Borba e colaboradores²², em 2017, estudaram os mesmos complexos de níquel citados acima, porém, desta vez estes foram testados na oligomerização do propeno. Foram estudadas duas diferentes razões Al/Ni. Os três complexos se mostraram ativos na dimerização e trimerização do propeno, e todos apresentaram melhores valores de atividade e seletividade para C₆ (>80%) quando a razão Al/Ni foi igual a 200.

2.3.2 Complexos empregados Heterogeneizados

Na literatura são encontradas diferentes formas de heterogeneização de complexos, utilizadas para diversas reações. Porém, nos próximos tópicos, serão apresentados estudos cuja aplicação desses complexos heterogeneizados de Ni- β -diimina convergem com os interesses deste trabalho.

2.3.2.1 Encapsulados em Zeólita

Mignoni e colaboradores,⁷ sintetizaram as zeólitas ZSM-5 e zeólita beta utilizando o líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI-Cl) como direcionador de estrutura, com diferentes razões Si/Al. A zeólita beta foi escolhida como suporte para o complexo de Ni por apresentar cavidades que permitem a imobilização do complexo. Deste modo, foi avaliada a seletividade de forma nos produtos da oligomerização do eteno devido a estrutura zeolítica do material em que o complexo foi suportado.

Ambos os sistemas catalíticos, homogêneo e heterogeneizado, apresentaram altos valores de atividade catalítica para a oligomerização do eteno. Os complexos de níquel incorporados na estrutura da zeólita beta apresentaram elevados valores de seletividade para fração de C₄ (até 94%) e, dentro desta fração, 86% de seletividade para 1-buteno.

Esses resultados sugerem que a estrutura da zeólita beta atua como um suporte seletivo, inibindo a re-coordenação do 1-buteno e, desta forma, evitando a isomerização e o crescimento da cadeia de oligômeros. Este é um exemplo em que o suporte zeolítico contribui consideravelmente para o desempenho do complexo de níquel, proporcionando assim maiores valores de seletividade.

2.3.2.2 Imobilizados em Sílicas Híbridas

Rossetto e colaboradores⁹ compararam as atividades dos complexos homogêneos de Ni, previamente representados na Figura 5, com seus análogos ancorados covalentemente em sílicas híbridas, que foram obtidos a partir do método sol-gel, utilizadas as mesmas condições reacionais que para os sistemas catalíticos empregando os complexos em meio homogêneo.

O comparativo dos resultados obtidos demonstra que a heterogeneização do complexo é acompanhada pela diminuição da atividade catalítica. Este fenômeno é justificado pela dificuldade da olefina para acessar o centro metálico,

o que resulta em menos espécies ativas disponíveis, acarretando em uma menor frequência de rotação. Além disso, os complexos heterogeneizados apresentaram maiores valores de seletividade para as frações C₄ e α-C₄ quando comparados aos complexos em meio homogêneo. Esta ascensão nos valores demonstra que o suporte exerce influência na seletividade dos produtos, impedindo estericamente a formação de olefinas internas e favorecendo a formação de olefinas terminais. Também foi possível observar que os complexos heterogeneizados necessitaram uma maior quantidade de co-catalisador. Este fato foi atribuído a presença de grupos hidroxila da sílica que consomem parte do alquilalumínio que ativa a espécie metálica.

Por fim, foram realizados testes de reciclo para avaliar a atividade e a seletividade quando o catalisador é reutilizado. A partir dos resultados, pode-se observar uma diminuição da atividade catalítica quando o catalisador foi reutilizado, porém a seletividade para α-C₄ foi mantida.

2.3.2.3 Complexos Imobilizados em Materiais Mesoporosos

Materiais mesoporosos apresentam diversas características que tornam atrativo o seu uso como suportes para complexos homogêneos. Dentre elas estão sua estrutura porosa ordenada de nanocanais uniformes, alta área específica e um grande número de grupos hidroxila, o que possibilita a modificação interna e externa dos materiais através de ligação covalente com os complexos homogêneos.

Nos itens a seguir serão apresentados trabalhos em que os materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 foram utilizados para a heterogeneização de complexos homogêneos de Ni.

2.3.2.3.1 MCM-41

A MCM-41 é um material mesoporoso ordenado que foi desenvolvido por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*,²³ e que apresenta uma estrutura formada por poros cilíndricos dispostos em um arranjo hexagonal. Em 2015, Rossetto e colaboradores¹⁰ estudaram dois complexos de Ni com ligante do tipo β -diimina, ancorados covalentemente no material mesoporoso MCM-41, para reações de oligomerização do eteno. Os complexos heterogeneizados estão ilustrados na Figura 8.

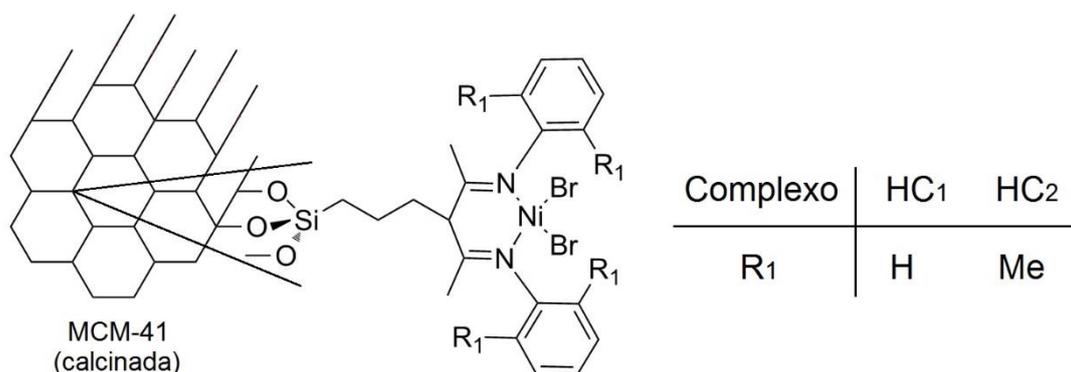


Figura 8. Complexos de Ni- β -diimina suportados no material mesoporoso MCM-41.

Os testes catalíticos foram realizados tanto com os complexos em meio homogêneo, como também heterogeneizados. As condições reacionais utilizadas foram de 15 atm de eteno, 60 mL de tolueno como solvente, temperatura de 10 °C, tempo reacional de 30 minutos e utilizando EASC como co-catalisador.

A partir dos os resultados obtidos, é possível obter conclusões similares àquelas alcançadas com o uso das sílicas híbridas. Apesar disso, os resultados para atividade e seletividade são maiores para complexos utilizando MCM-41 quando comparados a complexos heterogeneizados pelo método sol-gel. Em ambos os casos, os complexos homogêneos mostraram atividades catalíticas superiores aos complexos heterogeneizados. Os menores valores para atividade neste último caso podem ser explicados não apenas pelo acesso dificultado da olefina ao centro metálico, devido ao impedimento estérico causado pelo suporte, como também pela menor quantidade de espécies ativas presentes no meio. Também foi possível observar um aumento da seletividade para as frações C₄ e α -C₄, demonstrando que a porosidade do suporte MCM-41 influencia na seletividade dos produtos de oligomerização, dificultando a formação de olefinas

internas. Além disso, assim como no trabalho com as sílicas híbridas, observou-se a necessidade de uma maior quantidade de alquilalumínio na presença do suporte MCM-41, visto que os grupos hidroxila, presentes na matriz do material, consomem parte da espécie ácida destinada a ativação do catalisador.

Finalmente foram realizados testes de reciclo, nos quais o complexo heterogeneizado escolhido se mostrou ativo. Foi observado um declínio na atividade da reação no primeiro reciclo, que se manteve nos reciclos seguintes.

2.3.2.3.2 SBA-15

O material mesoporoso ordenado SBA-15, bem como a MCM-41, possui uma estrutura mesoporosa, hexagonal e bidimensional.²⁴ Como diferencial, as paredes de sílica amorfa da SBA-15 contam com a presença de microporos, que fazem a conexão entre os mesoporos da estrutura, característica que confere a este material melhor difusividade em comparação a MCM-41.

Ainda em 2015, Rossetto e colaboradores¹¹ realizaram um estudo muito similar ao citado anteriormente, porém desta vez utilizando a matriz mesoporosa SBA-15 como suporte. Os novos materiais também foram testados nas reações de oligomerização do eteno, utilizando as mesmas condições reacionais, além de serem submetidos a testes de reciclo para avaliar a possibilidade de reutilização dos catalisadores heterogeneizados.

Os resultados obtidos neste estudo foram coerentes com o esperado, semelhantes aos do trabalho anterior. Foi observado, para os complexos heterogeneizados, uma diminuição da atividade catalítica e um aumento da seletividade para produtos na faixa de C₄ e α -C₄, quando comparados aos complexos análogos em meio homogêneo. Com os testes de reciclo, foi observado que a atividade do primeiro reciclo se manteve praticamente inalterada em relação a primeira reação, e somente no segundo reciclo pode-se observar um declínio nos valores de atividade e seletividade dos produtos de interesse.

2.3.2.3.3 Al-MCM-41 e Al-SBA-15

Com base nos resultados obtidos nos trabalhos que foram apresentados nas sessões anteriores, Rossetto e colaboradores¹² realizaram um novo estudo para investigar a influência da presença de alumínio nas estruturas dos materiais mesoporosos ordenados, MCM-41 e SBA-15, na atividade catalítica das reações

de oligomerização do eteno. Para isso, foram sintetizados novos materiais com diferentes razões Si/Al, em que os mesmos complexos de Ni- β -diimina foram ancorados covalentemente a fim de realizar um comparativo entre os suportes inorgânicos e os resultados obtidos. As condições reacionais utilizadas nos testes catalíticos de oligomerização do eteno também foram idênticas.

Inicialmente foi realizado um comparativo entre os suportes MCM-41 e Al-MCM-41. Com estes resultados, foi possível observar que para complexo heterogeneizado cujo suporte continha alumínio na sua estrutura, os valores obtidos para atividade catalítica e seletividade para produtos α -C₄ foram maiores do que para o suporte sem alumínio.

A mesma comparação foi realizada para os complexos suportados no material mesoporoso SBA-15, mas desta vez com duas razões Si/Al. Com o aumento da quantidade de alumínio na estrutura do suporte do material heterogeneizado, notou-se também um aumento tanto nos valores de atividade quanto nos valores de seletividade para os produtos C₄.

Fazendo um comparativo entre os suportes, nota-se que a reação utilizando como suporte a SBA-15 sem alumínio se mostrou mais ativa e menos seletiva do que a reação utilizando MCM-41 sem alumínio. No entanto, os suportes Al-MCM-41 (Si/Al=15) e Al-SBA-15 (Si/Al=5) apresentaram valores de atividade e seletividade similares.

Com este estudo fica evidente a influência na atividade catalítica causada pela presença de alumínio na estrutura do suporte. O efeito observado é explicado pelo aumento da acidez do material, que é proporcional ao aumento de quantidade de alumínio. Desta forma, quanto mais ácido for o suporte, mais significativa é a retirada de densidade eletrônica do metal da espécie ativa (neste caso o níquel), e mais reativo será o centro metálico, contribuindo diretamente para uma maior atividade catalítica.

2.3.2.4 Complexos Imobilizados na Zeólita Deslaminada ITQ-2

Com base nas conclusões observadas nos trabalhos anteriores, e levando em conta a influência da acidez e acessibilidade do suporte nos resultados obtidos, os mesmos autores realizaram um novo estudo, utilizando o mesmo complexo de Ni- β -diimina (HC₁, ilustrado na Figura 8), mesmas condições reacionais, mas desta vez utilizando a zeólita deslaminada ITQ-2 como suporte.

Entre a família das zeólitas deslaminadas, foi a primeira a ser descrita por Corma e colaboradores.²⁵ Trata-se de um aluminossilicato formado pelo empilhamento randômico de lamelas zeolíticas (com espessuras de 2.5 nm), formadas por uma distribuição hexagonal de semicavidades constituídas por anéis de 12 membros e grupos silanóis presentes na sua superfície, o que conferem a este sólido uma elevada superfície externa. Além disso, concilia as propriedades das zeólitas, como acidez, estabilidade e uma elevada acessibilidade a moléculas volumosas, característica de materiais mesoporosos como a MCM-41.

Inicialmente foi avaliada a influência da heterogeneização e do uso deste material como suporte. Neste caso foi observado apenas um pequeno decréscimo na atividade catalítica, que foi acompanhado da ascensão do valor da seletividade para os produtos α -C₄. O resultado obtido foi atribuído à estrutura com formato de taças que formam a estrutura da zeólita deslaminada ITQ-2 e evita a reação de isomerização, direcionando a formação de olefinas terminais e conferindo aos produtos seletividade de forma.

Em seguida, os resultados obtidos utilizando a zeólita ITQ-2 foram comparados com os resultados dos trabalhos em que os materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 foram utilizados como suporte. Esta comparação entre os suportes pôde ser realizada pois as condições reacionais utilizadas em todos os estudos citados foram idênticas. A comparação de resultados para a reação de oligomerização do eteno de acordo com o suporte catalítico utilizado está representada na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação entre os precursores catalíticos heterogeneizados utilizando ITQ-2, MCM-41 e SBA-15 como suportes.

	Precursor Catalítico	F.R. (10^3 h^{-1})	S_{C4} (%)	S_{α-C4} (%)
1	MCM-41-Ni ^a	18,1	97	76
2	Al-MCM-41-Ni ^c (Si/Al=15)	37,4	96	83
3	SBA-15-Ni ^b	25,4	72	99
4	Al-SBA-15-Ni ^d (Si/Al=15)	30,8	96	72
5	Al-SBA-15-Ni ^d (Si/Al=5)	37,4	96	89
6	ITQ-2-Ni (Si/Al=25)	63,7	92	69

Condições reacionais: Razão molar Al/Ni=200, onde Al é referente apenas a quantidade de co-catalisador utilizada para ativar o precursor catalítico, co-catalisador: EASC, T=10 °C, tempo reacional=0,5 h, solvente: tolueno

^a Suporte: MCM-41 pura sílica

^b Suporte: SBA-15 pura sílica

^c MCM-41 contendo Al na estrutura

^d SBA-15 contendo diferentes quantidades de Al na estrutura

Com o comparativo mostrado na Tabela 1, percebe-se que quando o precursor catalítico é o heterogeneizado utilizando um material lamelar e zeolítico como suporte há um aumento significativo na atividade catalítica quando comparado aos suportados nos materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15. O complexo ancorado na zeólita deslaminada ITQ-2 se demonstrou mais ativo inclusive que aqueles heterogeneizados com os materiais mesoporosos que continham alumínio, que apresentavam atividades maiores que os seus análogos sem a presença do heteroátomo. É interessante ressaltar que o conteúdo de alumínio da ITQ-2 (Si/Al=25) é menor do que o dos materiais mesoporosos descritos, e ainda assim o precursor ancorado neste material se apresentou mais ativo. Isso ocorre porque a força ácida dos materiais zeolíticos é maior que a dos materiais mesoporosos, mesmo quando estes possuem maior quantidade de alumínio na sua estrutura.

Este aumento na frequência de rotação vem acompanhado também de um decréscimo nos valores de seletividade para α -C₄ quando comparados aos outros materiais. O material deslaminado apresenta elevada superfície externa, de forma que o complexo suportado nesta superfície está menos impedido estericamente do que quando estão suportados no interior dos mesoporos dos materiais MCM-41 e SBA-15. Estando menos impedidos, é mais fácil o acesso

da olefina aos centros metálicos, aumentando desta forma a atividade catalítica e a possibilidade de isomerização.

Embora o valor de seletividade para os produtos de interesse (α -C₄) tenha sido menor utilizando a ITQ-2 como suporte, os resultados não deixam de ser satisfatórios. Ademais, a quantidade de produtos formados neste caso é maior devido ao fato de a atividade catalítica ser muito superior, ainda que os valores de seletividade sejam menores do que obtidos com outros suportes inorgânicos.

2.4 Argilas

O emprego das argilas e minerais argilosos datam desde a origem da vida na Terra, sendo inclusive tema de estudo da química prebiótica. Acredita-se que esses materiais desempenhavam a função de pré-concentradores e catalisadores para reações entre as biomoléculas que eram adsorvidas nas areias e rochas constituídos por minerais argilosos.²⁶ Também são um dos materiais mais antigos manipulados pelo homem; primatas como *homo erectus* e o *homo neanderthalensis* faziam uso de diferentes tipos de argila para tratar feridas e atenuar irritações na pele. No decorrer da história antiga, eram usadas majoritariamente para problemas de pele e complicações gastrointestinais. Na Grécia antiga e na China, foram utilizadas também na produção de cerâmicas. Indivíduos como Aristóteles e Marco Polo relataram o uso desses materiais para fins terapêuticos e medicinais.^{13,27}

Desde a antiguidade até os dias atuais, as argilas têm demonstrado inúmeras e variadas aplicações tecnológicas, o que agrega valor a este recurso natural tão abundante. Essas aplicações vão desde seu uso em diferentes tipos de cerâmica, como porcelana, tijolos, ladrilhos e louças sanitárias, até sua utilização como constituintes em plásticos, tintas, papéis, borrachas, etc. Se demonstra evidente também seu uso na indústria farmacêutica, estando presentes na composição de protetores gastrointestinais, laxantes orais, em excipientes, e também como carreadores de moléculas orgânicas em fármacos. Além disso, são utilizadas na produção de protetores dermatológicos e cosméticos. Ademais, as argilas são materiais sustentáveis, pois além de não serem poluentes, podem ser utilizadas como agentes despoluentes. São utilizadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários.

Também participam do ajuste de propriedades reológicas de fluídos de perfuração de petróleo e de tintas. Na catálise, podem ser utilizadas tanto como catalisadores como suportes em diversos processos catalíticos.^{13,27,28} As principais e mais recorrentes aplicações destes materiais estão sintetizadas e ilustradas na Figura 9, onde está destacada a aplicação de principal interesse para este trabalho.



Figura 9. Principais aplicações dos argilominerais.

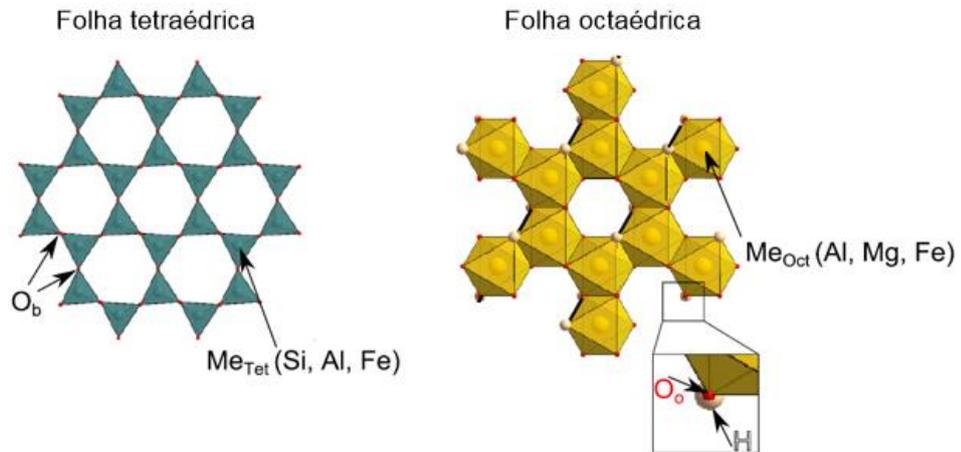
Apesar da compreensão e da utilização das argilas serem muito antigas, o estudo científico desses materiais é relativamente recente e data de meados da década de 1930, quando surgiu o conceito de “argilominerais”. Devido ao fato de serem diversas as áreas de pesquisa que trabalham com argilas, é provável que existam tantas definições de argilas quanto espécies de argilominerais.²⁹ Geólogos, mineralogistas, químicos e cientistas do solo tratam de “argila” e “minerais argilosos” de formas distintas. Tradicionalmente, o termo “argila” refere-se a partículas inorgânicas pequenas (<2 µm) de uma fração granulada de solos e rochas, sem considerar composição ou cristalinidade. São compostas por minerais argilosos e minerais auxiliares (quartzo, feldspato, carbonatos, óxido/hidróxido de ferro, etc). Já “argilominerais” são filossilicatos (silicatos em forma de folha) específicos, que se apresentam em camadas. Esses filossilicatos

minerais atribuem às argilas plasticidade na presença de água e endurecem quando aquecidos.³⁰

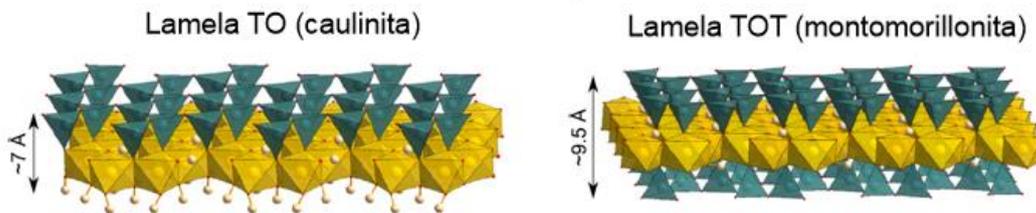
Os filossilicatos são formados por dois tipos de estruturas: folhas octaédricas (O) e folhas tetraédricas (T). As primeiras são compostas por octaedros em que um metal está ligado a seis átomos de oxigênio ($M_{\text{oct}}\text{O}_6$, onde $M_{\text{oct}} = \text{Al, Mg ou Fe}$), e estes octaedros estão conectados entre si através de suas arestas, conferindo à estrutura uma simetria hexagonal. Esta folha octaédrica pode estar cercada por uma ou duas folhas tetraédricas, constituídas por um conjunto de tetraedros, formados por um metal ligado a quatro átomos de oxigênio ($M_{\text{tet}}\text{O}_4$, onde $M_{\text{tet}} = \text{Si ou Al}$), que estão conectados entre si pelos átomos basais (O_b) em suas extremidades, compondo um padrão hexagonal bidimensional. A união dessas estruturas dá origem às lamelas dos argilominerais, como é ilustrado na Figura 10.^{28,29} A classificação desses materiais frequentemente se dá pelo seu tipo de camada, conforme apresentado no esquema da Figura 11. Na imagem, estão destacadas as classes de argilominerais mais estudadas: aquelas constituídas por camadas com apenas uma folha tetraédrica, do tipo 1:1 (TO), como é o caso do caulim, e por camadas constituídas por duas folhas tetraédricas, do tipo 2:1 (TOT), como por exemplo a montmorillonita, que é o argilomineral de maior relevância para esta revisão.²⁷

Os grupos de argilominerais ainda podem ser classificados em subgrupos: os dioctaédricos e os trioctaédricos. Os trioctaédricos são aqueles que possuem a folha octaédrica composta predominantemente por metais divalentes ($\text{Mg}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$) e todos os sítios octaédricos estão ocupados por um metal. No caso dos filossilicatos dioctaédricos, os metais que compõem a folha octaédrica são trivalentes ($\text{Al}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$) e apenas dois terços dos centros octaédricos estão ocupados, os demais centros permanecem vacantes. Os minerais dioctaédricos constituídos por octaedros com Al em seu centro são os mais abundantes, como é o caso da montmorillonita e da caulinita.

Folhas do argilomineral



Lamelas do argilomineral



Partículas do argilomineral

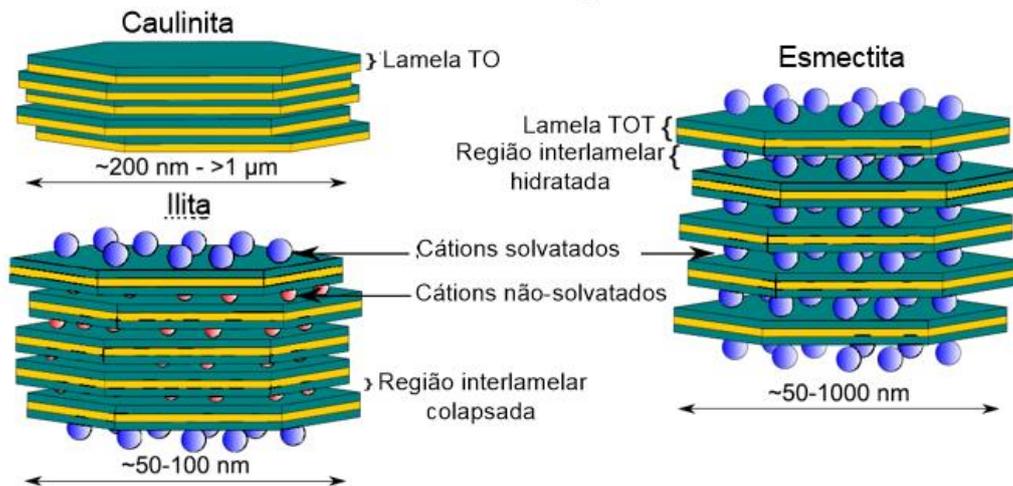


Figura 10. Estrutura de folhas, lamelas e partículas dos filossilicatos.

(Adaptada da literatura ²⁸)

As estruturas TO e TOT são neutras e as folhas octaédricas e tetraédricas interagem por ligações de van der Waals. As folhas tetraédricas podem sofrer substituições isomórficas de Si^{4+} por espécies M^{3+} (Al^{3+} , Fe^{3+}) gerando cargas negativas nos oxigênios e afetando a estrutura TOT, porém na maioria dos argilominerais esta substituição é irrisória. Se torna mais significativa quando se

dá nas folhas octaédricas, em que cátions de carga mais alta são substituídos por cátions de carga menor. No caso dos filossilicatos dioctaédricos é recorrente a substituição de Al (III) por Mg (II), e nos argilominerais trioctaédricos o Mg (II) geralmente é substituído por Li (I). Essas trocas resultam em uma carga líquida negativa nas folhas octaédricas. Como consequência, diversos minerais argilosos possuem em sua estrutura cátions, tipicamente mono ou divalentes, que estão presentes para compensação de carga entre as lamelas e geralmente estão solvatados

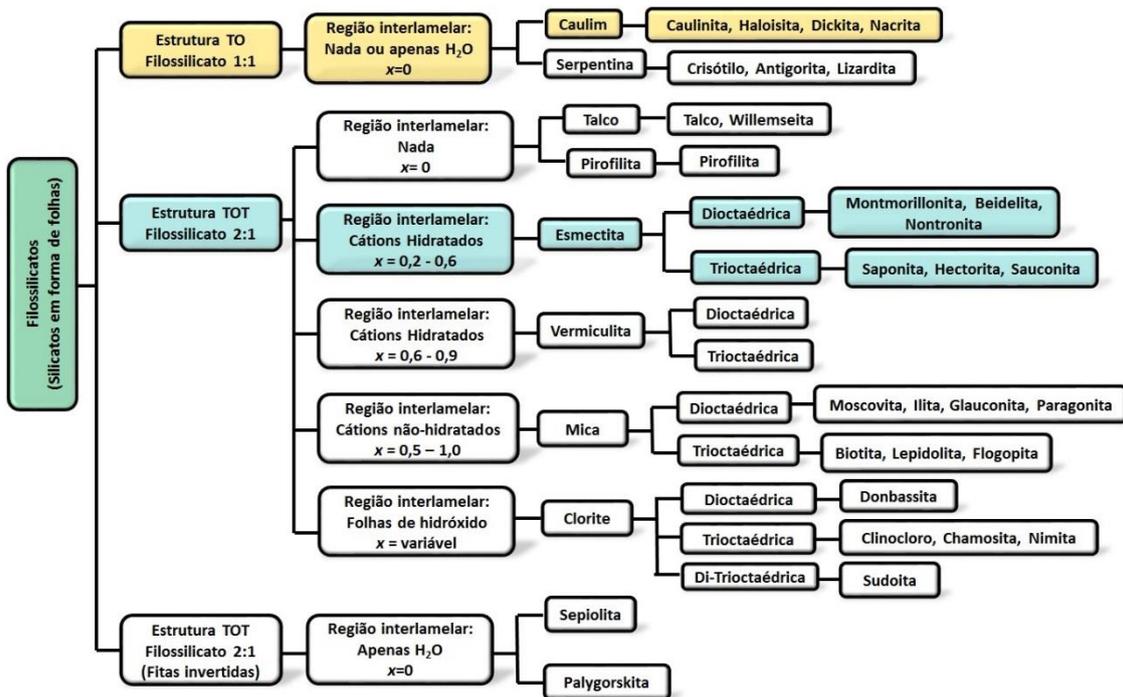


Figura 11. Classificação dos filossilicatos de acordo com sua estrutura.
(Adaptada da literatura ²⁷)

Quando a carga negativa da camada se encontra na faixa de 0,2 a 0,6 por célula unitária, os filossilicatos pertencem ao grupo das esmectitas, enquanto nas vermiculitas, a carga negativa das camadas varia de 0,6 a 0,9. Em ambos os grupos de argilominerais a carga é balanceada através da inserção de cátions alcalinos (K^+ , Na^+) e alcalinos terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+}), que com a adsorção de água pelo material resulta na formação de uma esfera de hidratação, levando a um aumento na distância de até 1,4 nm entre as lamelas (Figura 10).²⁷

A presença desses cátions na região intercamada dos argilominerais resulta em estruturas lamelares com interações mais fracas, favorecendo a troca catiônica e proporcionando a estes materiais uma propriedade bastante

importante: a capacidade de troca catiônica (CTC ou *Cation Exchange Capacity* – CEC), frequentemente fornecida em miliequivalentes (mEq) do cátion por 100 g de argila. Porém, a capacidade de troca catiônica não está relacionada apenas com a carga da lamela do argilomineral, dependendo também do pH do meio e como isso pode alterar o ambiente químico das camadas. A troca catiônica é reversível, estequiométrica, limitada pela difusão dos cátions compensadores de carga e seletiva na troca de um cátion em relação ao outro. Quanto maior for a valência do cátion e menor sua hidratação, maior será sua capacidade de troca. Para cátions monovalentes, o poder de troca em ordem decrescente é $H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Para cátions divalentes, a ordem decrescente é $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Na Tabela 2 são apresentados os valores de CTC de diferentes argilominerais. Observa-se que a montmorillonita, de fundamental importância para esta revisão, apresenta o segundo maior valor de capacidade de troca catiônica.³¹

Tabela 2. Valores de CTC para argilominerais.³¹

Argilomineral	CTC (mEq/100g)
Caulinita	3-15
Haloisita	5-50
Ilita	10-40
Clorite	10-40
Montmorillonita	60-150
Vermiculita	100-150

Outra característica importante dos filossilicatos é sua porosidade, que se revela em diferentes tamanhos e formas de poros. Esses materiais apresentam organização em três escalas, como pode ser observado na Figura 12. Um conjunto de lamelas dá origem a uma partícula, e esse empilhamento é o que caracteriza a periodicidade cristalográfica dos argilominerais, independente da orientação e da proporção dessas partículas no material. Essas partículas podem ser formadas tanto pelo empilhamento de um grande número de lamelas, como é o caso da caulinita, como também por uma quantidade muito baixa, de 2 a 5 lamelas. Essa característica depende de diversos fatores, como por exemplo a valência dos cátions compensadores de

carga, e conseqüentemente a quantidade de água adsorvida pelo material. Em escala macroscópica, um conjunto de partículas formam agregados, onde é possível constatar a formação de um espaço interpartículas. Já quando há formação de um arranjo de agregados, observa-se um espaço interagregados. Sendo assim, é possível identificar diferentes tamanhos de poros nos argilominerais, seja na região intercamadas, interpartículas ou interagregados. O arranjo das partículas ou agregados também leva a diferentes morfologias, como placas, tubos e fibras.^{28,32}

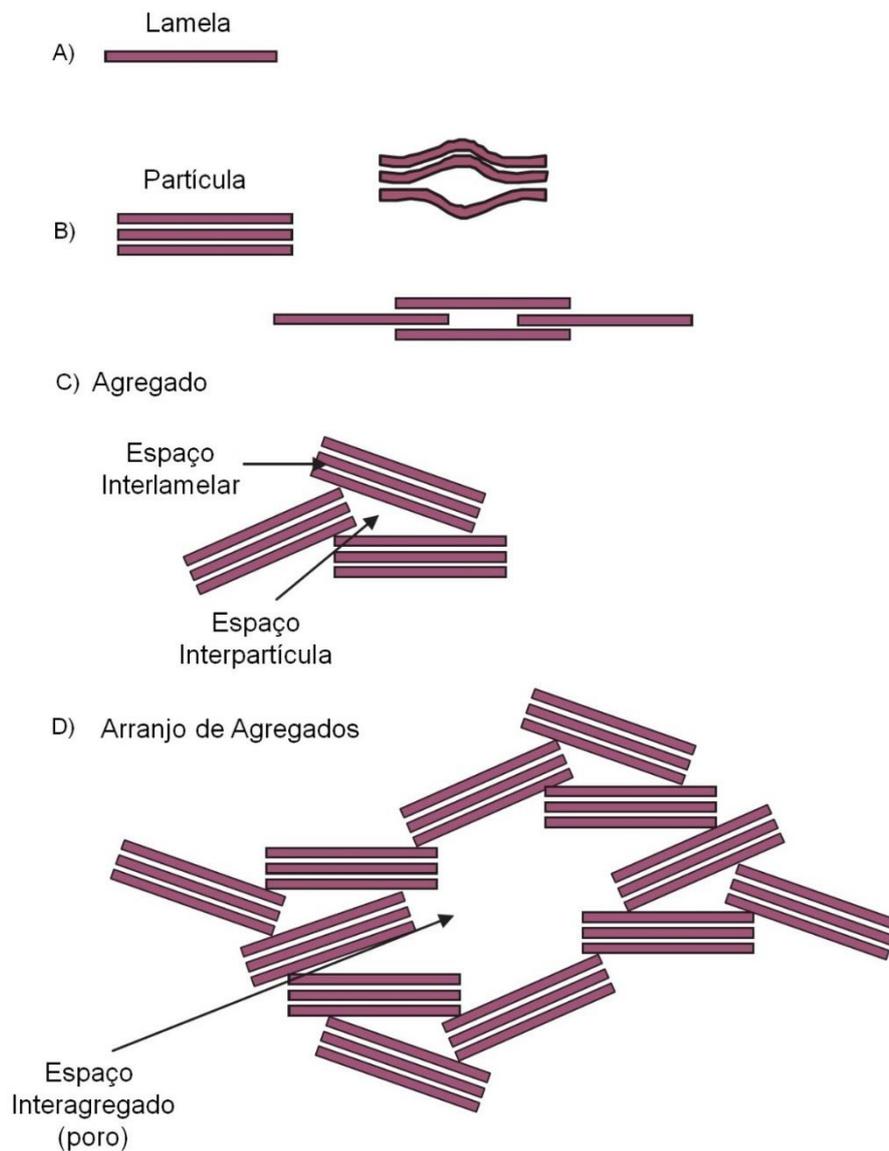


Figura 12. Organizações das estruturas dos argilominerais.

(Adaptada da literatura ²⁹)

As propriedades dos argilominerais citadas acima confere a estes materiais um alto potencial para diversas utilidades, bem como a possibilidade de modificação dos mesmos para originar novas estruturas versáteis e com ampla possibilidade de aplicabilidade.

2.5 Das argilas naturais às argilas com estruturas de poros mais acessíveis

Devido ao aumento no valor do petróleo na década de 1970, surgiu um grande incentivo para que se desenvolvessem catalisadores capazes de realizar o craqueamento das frações mais pesadas. Ainda que a superfície externa das argilas fossem ativas neste processo catalítico, os segmentos mais pesados não eram capazes de difundir entre as lamelas do material nas temperaturas elevadas utilizadas neste processo. Desta forma, se tornou imprescindível o desenvolvimentos de materiais que apresentassem não apenas acessibilidade e estabilidade estrutural, mas também que contivessem sítios cataliticamente ativos na região interlamelar.³¹

Neste contexto, as argilas pilarizadas ou PILCs (do inglês, *Pillared Interlayered Clays*) sintetizadas por Barrer e Macleod³³ pela primeira vez em 1955, e mais tarde estudadas também por Vaughan³⁴, em 1979, se tornaram emergentes no cenário industrial. Os autores realizaram uma troca catiônica dos íons Na⁺ que se encontravam na região interlamelar por cátions oligoméricos de hidroxialumínio, aumentando o espaçamento basal do material para 19 Å.^{27,31} Após tratamento térmico, ocorreu uma condensação entre os grupos hidroxila do íon oligomérico com os grupos OH do argilomineral, formando pilares de óxido e evitando o colapso da estrutura, conforme ilustrado na Figura 13.

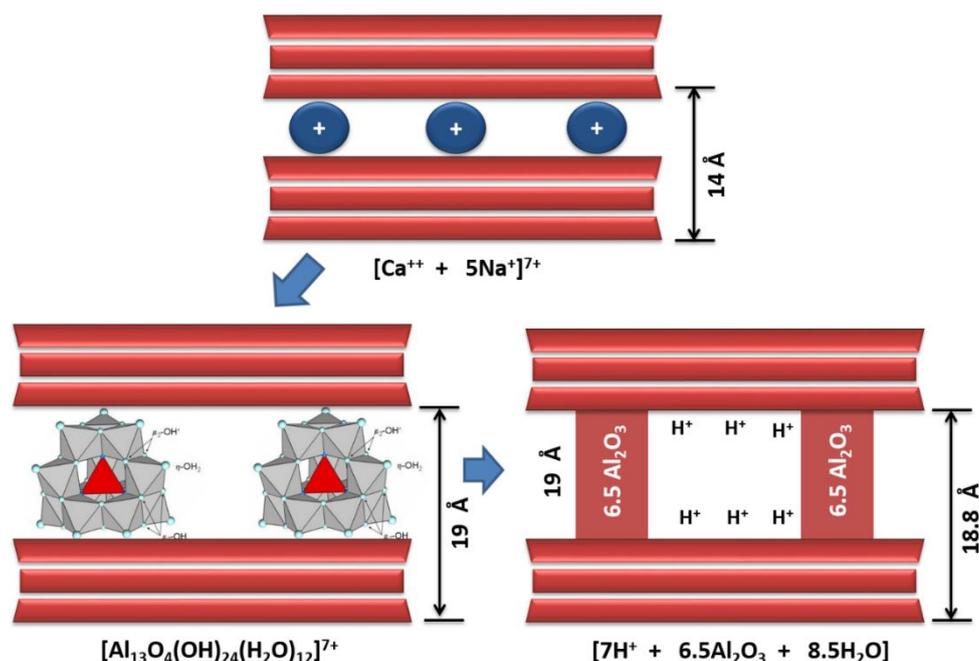


Figura 13. Mecanismo de formação das argilas pilarizadas. (Adaptada da literatura³¹)

Estes cátions oligoméricos possuem estruturas do tipo $M^{IV}M^{VI}_{12}O_{40}$ que foram resolvidas por Keggin em 1934^{35,36} e por isso recebem o nome de estruturas de Keggin. Sua síntese se dá através da hidrólise dos hidroxialumínios e depende de diversos fatores como pH, temperatura e tempo de envelhecimento, por exemplo. O tamanho dessas espécies pode variar de cátions pequenos como $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ a estruturas mais volumosas como $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, denominado como “ Al_{13} ”³⁴. Mais recentemente uma estrutura ainda mais volumosa foi desenvolvida $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, denotada como “ Al_{30} ”³⁷ e segue sendo tema de estudo até os dias de hoje^{38,39}.

O emergente interesse no desenvolvimento e aplicações de argilas pilarizadas alavancaram o estudo destes materiais e a inserção de óxidos metálicos nos pilares com o intuito de melhorar o desempenho catalítico dos mesmos. São exemplos de metais que podem ser inseridos nos pilares Zr, Cr, Ti, Fe, Al/Ce, Al/Fe ou Al/Co^{27,40,41}. As PILCs possuem áreas específicas que podem variar de 50 a 200 m^2g^{-1} e possuem volume de poros maiores que os das zeólitas (apesar de serem menos estáveis que estas hidrotermicamente), favorecendo reações que envolvam moléculas mais volumosas.³¹ Podem atuar como catalisadores de Brønsted e/ou Lewis ou ainda como suportes catalíticos. Alguns exemplos de aplicação podem ser encontrados nos estudos mais

recentemente publicados acerca das argilas pilarizadas, em que as mesmas foram utilizadas como adsorventes para remoção de arsênio de rejeitos de minas de ouro⁴² e como catalisador para a desidratação do etanol e metanol⁴³.

Seguindo adiante pelas décadas, desde o início dos anos 1990 até a atualidade, tem sido crescente o estudo da síntese e caracterização de materiais mesoporosos e com uma faixa de distribuição entre 2 - 10 nm. Em 1992 foram reportados os primeiros materiais da família M41S, pelo grupo *Mobil Oil Corporation*, revolucionando as áreas de engenharia de materiais e catálise devido a acessibilidade molecular destes novos materiais. A síntese destes compostos emprega surfactantes iônicos que interagem com íons inorgânicos formando uma rede mesoporosa ordenada. Esta metodologia foi empregada também nos argilominerais com o objetivo de aumentar a acessibilidade e possibilitar o peneiramento de moléculas na região interlamelar, combinando características desta classe de materiais mesoporosos com as propriedades intrínsecas das argilas, como acidez e capacidade de troca iônica, por exemplo.³¹

As heteroestruturas de argilas porosas ou PCHs (*do inglês, Porous Clays Heterostructures*) foram sintetizadas pela primeira vez em 1995 por Galarneau e colaboradores⁴⁴ inspiradas no uso de *templates* descrito anteriormente pela *Mobil Oil Corporation*²³ com o intuito de obter sílicas mesoporosas. A argila utilizada na primeira síntese de PCHs foi um argilomineral da classe das esmectitas, a Li⁺Fluorhectorita, e a partir de um mecanismo de troca iônica entre os íons Li⁺ da estrutura e cátions quaternários de amônio ($Q^+ = C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+$), onde n variou de 10 a 16, as cadeias de surfactante foram inseridas na região interlamelar. Na sequência, aminas de cadeias neutras ($C_nH_{2n+1}NH_2$), onde n=6-16, que desempenham a função de co-surfactante, foram adicionadas. Juntos, os surfactantes e co-surfactantes atuam como *templates* micelares na região interlamelar. Em seguida foi adicionada a fonte de silício, neste caso o TEOS, que a partir da sua hidrólise e policondensação, além da interação com as micelas presentes na região interlamelar, formaram uma densa rede bidimensional de sílica. Após a calcinação para a retirada dos *templates* orgânicos, obteve-se uma rede porosa de sílica intercalada entre as lamelas do argilomineral, conforme esquema ilustrado na Figura 14.

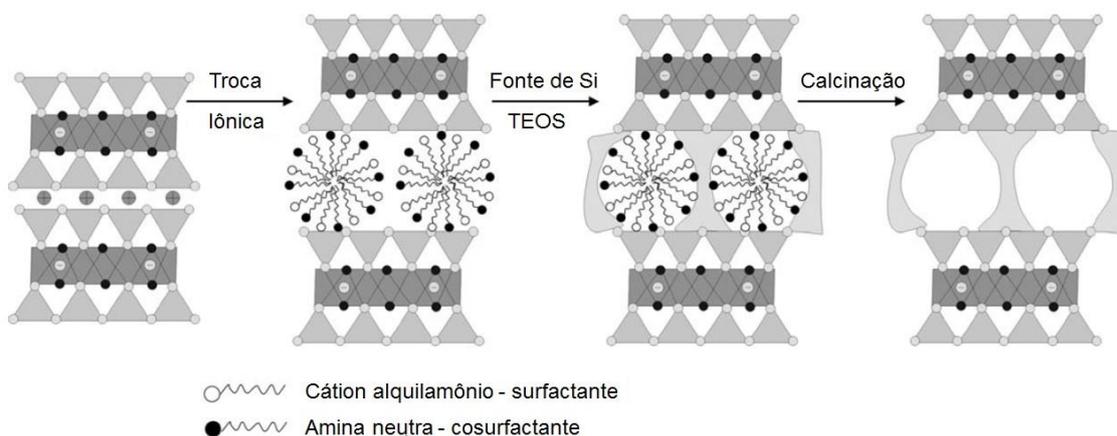


Figura 14. Mecanismo de síntese dos PCHs. (Adaptada da literatura⁴⁵)

É primordial destacar que o mecanismo de formação dos PCHs, diferente das argilas pilarizadas, se trata de um mecanismo de *template*, e não de um mecanismo de pilarização. Neste caso, o surfactante e o co-surfactante intercalados na região interlamelar são quem determinam o tamanho dos poros formados. O que difere os dois mecanismos é que, no caso do mecanismo de *template*, a relação argila:amina:sílica é fundamental para moldar as características do material desejado. Para o mecanismo de pilarização, apenas a relação argila:sílica tem influência no material resultante.^{30,31}

Os PCHs possuem propriedades bastante atrativas, como por exemplo elevada área específica, que pode variar de 200 a 1000 m²g⁻¹, alta estabilidade térmica, possibilidade de *design* do tamanho de poros, capacidade de troca catiônica e alta capacidade de adsorção. Além disso, algumas propriedades desta classe de materiais, como as propriedades texturais, acidez e termoestabilidade, ainda podem ser ajustadas variando alguns parâmetros de síntese⁴⁶, que serão abordados com maior profundidade nas próximas sessões desta revisão.

Quando se fala em argilas com estruturas de poros mais abertas, é essencial citar os nanocompósitos de argila-sílica. Em 2003, Letaief e Ruiz-Hitzky⁴⁷ reportaram uma nova classe de compósitos baseados na reação de alquilsilanos com argilominerais contendo cátions alquilamônios intercalados na sua região interlamelar, ou seja, argilominerais organofílicos, através de um método sol-gel que promove a completa deslaminação do material formado, conforme esquema ilustrado na Figura 15.

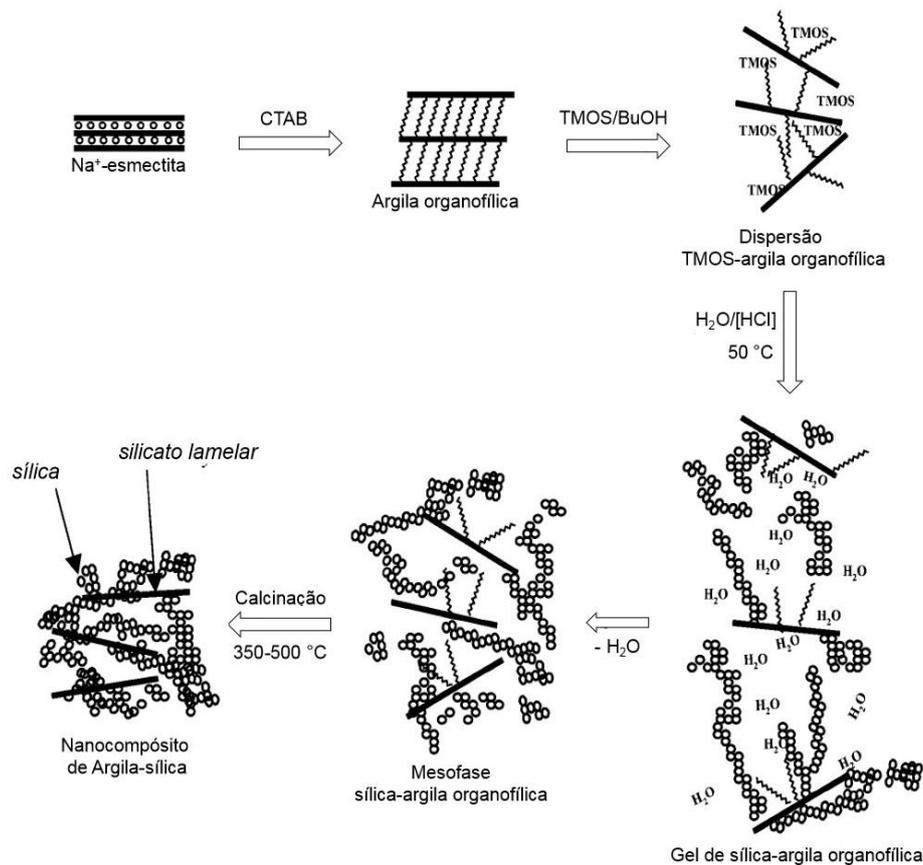


Figura 15. Síntese dos nanocompósitos de argila-sílica.
(Adaptada da literatura ⁴⁷)

A etapa crucial desta metodologia compreende o tratamento de dispersões de argilas organofílicas em n-butanol com alcóxissilanos, que no caso deste trabalho foram três: tetrametoxissilano (TMOS), tetraetoxissilano (TEOS) ou etiltrimetoxissilano (ETEOS), utilizados em diferentes proporções. Posteriormente foi realizada a adição lenta de água contendo traços do HCl, com diferentes razões molares, e então foi observada a gelificação espontânea do sistema. Notou-se que o tempo necessário para a formação do gel depende não apenas na natureza da argila organofílica de partida, como também do alcóxissilano. No caso do TMOS, por exemplo, o gel é formado rapidamente, diferente do que ocorre quando o ETEOS é utilizado, condição em que não ocorre a formação do gel, mesmo após 15 dias de tratamento. Após esta etapa, a água é removida dos géis formando mesofases de argila-sílica que após a calcinação dão origem aos nanocompósitos de argila-sílica.

Esses novos materiais também apresentam um aumento na acessibilidade, quando comparado aos argilominerais de partida, consequentes

da elevada área específica e de uma estrutura que compreende micro e mesoporos. Além disso, assim como os PCHs, também combina sua acessibilidade com as propriedades inerentes das argilas, como capacidade de troca iônica, acidez e estabilidade das lâminas. Essa conciliação de propriedades, tanto nos nanocompósitos de argila-sílica, como nos PCHs, além de viabilizar sua aplicação em diversas áreas de interesse, possibilita ainda a funcionalização dos mesmos, ampliando ainda mais as alternativas para sua utilização.

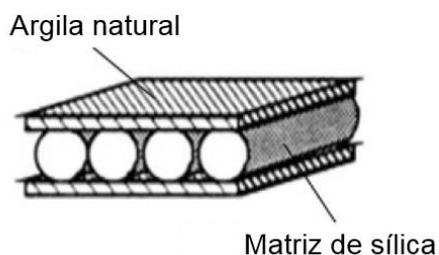
A síntese das argilas com estrutura de poros mais acessível, em especial dos PCHs e dos nanocompósitos de argila-sílica, abrange diversos parâmetros que são fundamentais para a obtenção das estruturas de interesse. Estas variáveis vão desde o argilomineral de partida, passando pelo surfactante e co-surfactante (no caso dos PCHs), a fonte de silício utilizada para a formação das matrizes de sílica, a possibilidade de inserção de heteroátomos na estrutura para o ajuste de propriedades texturais e até a metodologia de remoção das moléculas orgânicas utilizadas como agentes expansores. É fundamental que se compreenda a função e a influência de cada um destes parâmetros na síntese desses materiais, e por isso este tema será discutido com mais atenção na próxima sessão desta revisão.

2.5.1 Parâmetros na síntese das argilas com estrutura de poros mais acessíveis

2.5.1.1 Argilomineral

De maneira geral, a síntese destes materiais envolve filossilicatos de elevada capacidade de troca iônica (CTC), como as esmectitas e vermiculitas. Porém, as propriedades estruturais dos argilominerais varia significativamente conforme a reserva mineralógica de onde são extraídas. O uso desses filossilicatos com alto grau de ordenamento, cujas folhas têm tamanho superior a 1 nm, facilitam a troca catiônica por cátions orgânicos mais volumosos, dando origem as argilas organofílicas. Os arranjos desses argilominerais com moléculas orgânicas intercaladas originam estruturas porosas bidimensionais que exibem uma distribuição estreita de tamanho de poros, como é ilustrado na Figura 16a.^{27,31}

A) Estrutura Bidimensional



B) Estrutura Tridimensional

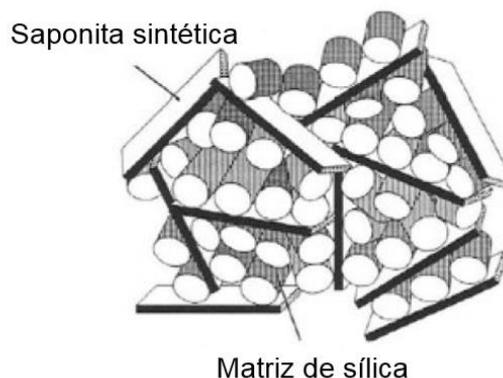


Figura 16. Estruturas porosas formadas por argilominerais naturais (a) e sintéticos (b).
(Adaptada da literatura ³¹)

Já para os filossilicatos que apresentam menor cristalinidade, com tamanho das folhas de até 50 nm, como é o caso das saponitas sintéticas, por exemplo, o comportamento é diferente. O empilhamento das lâminas não é tão bem ordenado como no caso dos argilominerais naturais, e como consequência a troca catiônica acaba provocando uma perda na ordem de empilhamento lamelar deste material. Por conta disso, as reações de hidrólise e policondensação dos alcoxissilanos não ocorrem necessariamente na região interlamelar, gerando interações do tipo *edge-to-edge* e *edge-to-face* que resultam em uma estrutura tridimensional, conforme ilustração Figura 16b.^{27,31}

2.5.1.2 Surfactante e co-surfactante

Os surfactantes são inseridos na região interlamelar dos filossilicatos através de um processo de troca catiônica em que os cátions alcalinos ou alcalino-terrosos presentes entre as lamelas são substituídos por cátions orgânicos. Nos procedimentos de síntese de argilas organofílicas, os surfactantes sempre são adicionados em excesso em relação a sua capacidade de troca catiônica com o objetivo de garantir a troca total dos cátions.³¹

As espécies mais utilizadas nas sínteses das argilas com estrutura de poros de maior acessibilidade são cloretos ou brometos de alquilamônio, com cadeias variando entre 12 e 20 carbonos. Cátions quaternários $[RN(CH_3)_3]^+$ são preferíveis em relação a cátions primários $[RNH_3]^+$ pois a sua interação com as lamelas das argilas é mais fraca, facilitando, desta forma, a mobilidade destes cátions na região interlamelar. Cátions terciários e secundários também são

utilizados, porém os quaternários possuem grupos polares (hidrofílicos) maiores, o que favorece a formação de micelas.^{48,49}

A expansão interlamelar depende de fatores como a disposição dos cátions compensadores de carga, a densidade da carga negativa das lamelas além do tamanho e concentração do cátion orgânico a ser incorporado. De acordo com esses parâmetros, o surfactante pode adotar diferentes conformações na região intercamada, como apresentado na Figura 17, que ilustra as conformações que podem ser adotadas pelo cátion hexadeciltrimetilamônio (HDTMA⁺) na região interlamelar. As acomodações neste caso podem ser do tipo monocamada lateral, bicamada lateral, pseudotricamada, parafina monocamada e parafina bicamada. Essas conformações são facilmente determinadas através da difração de raios X, técnica fundamental de caracterização de argilominerais e materiais derivados. Esta técnica permite a determinação do espaçamento basal d_{001} , a distância entre a base de uma lamela até a base da próxima, bem como o grau de ordenamento do material. O espaçamento basal pode ser calculado através do ângulo (2θ) referente à reflexão do plano (001) nos difratogramas. Conhecendo a espessura das lamelas do argilomineral (0,96 nm para as esmectitas), obtêm-se a distância entre as lâminas, que está diretamente relacionada com a conformação do surfactante na região interlamelar.

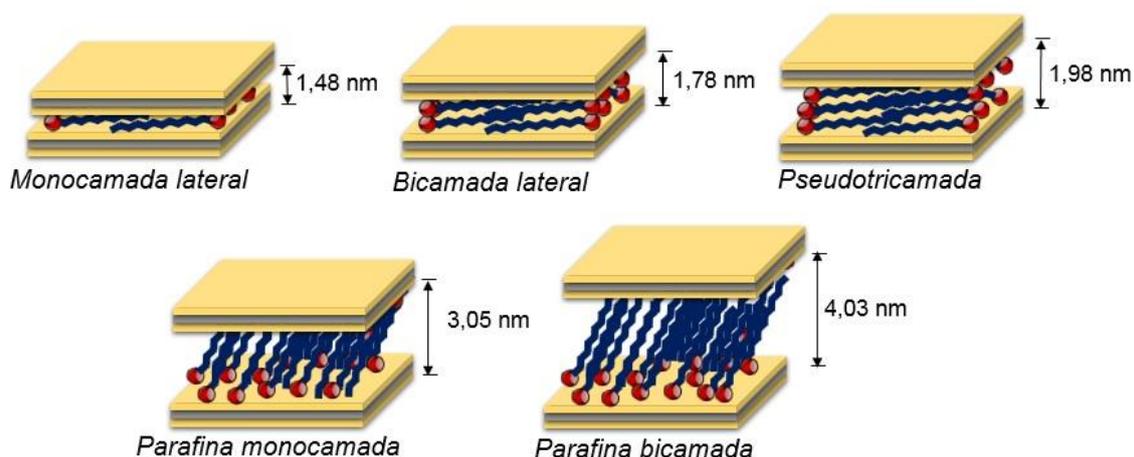


Figura 17. Diferentes acomodações do HDTMA⁺ na região interlamelar.
(Adaptada da literatura ³¹)

O tamanho da cadeia do surfactante, e do co-surfactante no caso dos PCHs, têm relação direta com o tamanho de poros e a com a área específica das argilas porosas. Este fato foi demonstrado por Galarneau e colaboradores⁴⁹,

que em seu estudo variaram a cadeia tanto do surfactante como do co-surfactante, obtendo os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Influência do tamanho da cadeia do surfactante e co-surfactante nas propriedades texturais das argilas porosas.

Exemplo	Surfactante	Co-surfactante	Galeria do produto seco (nm)	Galeria do produto calcinado (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	D _p (nm)
1	HDTMA ⁺	C ₆ H ₁₃ NH ₂	2,22	1,49	550	1,5
2		C ₈ H ₁₇ NH ₂	2,24	1,84	680	1,8
3		C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	2,84	2,24	800	2,1
4		C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	3,44	2,34	750	2,2
5	DDTMA ⁺	C ₈ H ₁₇ NH ₂	2,9	1,7	600	1,6
6		C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	3,1	2,0	660	1,8
7	DTMA ⁺	C ₈ H ₁₇ NH ₂	1,76	1,40	560	1,4
8		C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	2,39	1,43	600	1,4

Galeria = espaçamento basal – espessura da lamela (0,96 nm)

HDTMA⁺= C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃, DDTMA⁺=C₁₂H₂₅N⁺(CH₃)₃, DTMA⁺=C₁₀H₂₁N⁺(CH₃)₃

O papel do co-surfactante na síntese dessas argilas porosas heteroestruturadas vai além da função de *template*, e vem sendo investigada ao longo dos anos. Cecilia e colaboradores⁵⁰ relataram que o uso de aminas neutras aprimora as propriedades texturais dos PCHs. Além disso, acredita-se que auxiliam na formação na rede de sílica, contribuindo ativamente na interação entre o surfactante e o alcóxido através de ligações de hidrogênio e interações estáticas.

2.5.1.3 Precursor inorgânico – fonte de silício

A formação da matriz de sílica nas argilas porosas ocorre através da hidrólise e condensação de alcóxidos formando espécies com ligações Si-O-Si que compõem os pilares inorgânicos e conectam as lamelas dos argilominerais. Os alcóxidos mais frequentemente utilizados são o

tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS). As reações pelas quais essas espécies são transformadas são ilustradas na Figura 18.

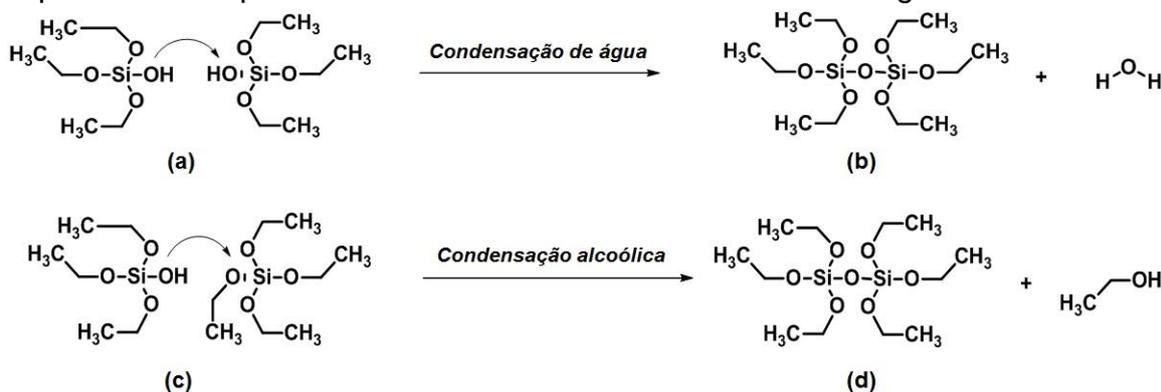


Figura 18. Estágios da condensação do TEOS: condensação entre os grupos silanóis (a e b) e entre um grupo silanol e um grupo alcóxi adjacente (c e d), resultando na produção de água e etanol, respectivamente.

Como é possível observar no esquema acima, a presença de água na região intergaléria é fundamental para que ocorra esta sequência de reações. Devido a isso, na grande maioria dos procedimentos de síntese de argilas porosas, as argilas organofílicas são secas a temperatura ambiente para garantir a permanência de moléculas de água na região interlamelar.⁵¹ Além disso, estas reações ocorrem na região intergaléria pois é onde se encontram os *templates*, surfactante e co-surfactante, cujas interações auxiliam nas reações de hidrólise. Portanto, a presença de água e dos *templates* na região intercamada favorecem a formação da rede inorgânica de sílica majoritariamente na região interlamelar, e muito pouco ou nada na região extra galéria.⁵²⁻⁵⁴ No estudo realizado por Galarneau e colaboradores⁴⁹ fica evidente a influência da relação molar amina:TEOS nas propriedades dos materiais formados, como é possível observar na Tabela 4. Com maiores relações entre co-surfactante e o alcóxido, obteve-se maiores áreas específicas e maiores diâmetros de poro.

Tabela 4. Propriedades dos PCHs de acordo com a relação molar dos reagentes envolvidos na síntese.

Exemplo	Surfactante	Galeria do produto seco (nm)	Galeria do produto calcinado (nm)	Razão molar Amina: TEOS	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Dp (nm)
9	DTMA ⁺	2,74	0,27	0,5	200	0
10		2,44	0,27	5,0	260	0
11		2,44	1,39	7,5	560	1,4
12		2,34	1,44	10,0	650	1,4
13	DDTMA ⁺	2,94	0,27	0,5	170	0
14		2,64	1,64	5,0	350	0
15		2,64	1,8	7,5	660	1,7
16		2,64	1,8	10,0	750	1,7
17	HDTMA ⁺	2,84	0,25	0,5	300	0
18		2,84	2,0	5,0	350	0
19		2,84	2,10	7,5	800	2,1

2.5.1.4 Inserção de heteroátomos na matriz de sílica

Óxidos metálicos como alumina^{55,56}, zircônia^{50,57,58} e titânio^{59,60} podem ser incorporados à rede inorgânica de sílica nas argilas porosas com o propósito de aumentar a acidez e variar as propriedades físico-químicas destes materiais. Essa inserção de heteroátomos nos pilares inorgânicos pode ser realizada durante a síntese, com o uso de diferentes alcóxidos, ou através de um tratamento pós-síntese.

Cecilia e colaboradores⁵⁰ utilizaram propóxido de zircônio (IV) com diferentes razões Si/Zr para inserção deste metal nos pilares durante a síntese dos PCHs. Para a inserção de Ti na rede porosa, Chmielarz e colaboradores⁵⁹ empregaram como alcóxido o tetraisopropóxido de titânio (TIP) variando a razão surfactante/co-surfactante/alcóxido. Fazendo uso de isopropóxido de alumínio (AIP), Pinto e colaboradores⁵⁶ testaram diferentes razões Si/Al variando a quantidade de alcóxido durante a síntese, enquanto Chmielarz e colaboradores⁶¹ estudaram diferentes razões HDTMA⁺/Amina/TEOS/AIP. Como exemplos de aluminação pós-síntese, Zimowska⁶² realizou um tratamento na superfície dos materiais empregando como fonte inorgânica de alumínio Al(NO₃)₃ e comparou com os materiais sintetizados utilizando isopropóxido de alumínio durante a

síntese. Polverejan⁵² fez uso ainda de AlCl_3 em solução aquosa e aluminato de sódio como metodologias para inserção de alumínio pós-síntese.

No entanto, é importante salientar que ainda que a inserção de heteroátomos aumente a acidez dos materiais e melhore seu desempenho de acordo com a aplicação de interesse, estas alternativas acabam causando alterações nas suas estruturas. Fatores como a taxa de polimerização destes alcóxidos de metais, que é diferente dos alcóxidos tradicionais mais utilizados, pode levar a distribuição irregular destes heteroátomos. A incorporação de zircônio e titânio, por exemplo, pode causar a deslaminação dos materiais^{59,60,63-65}; também altera suas propriedades texturais, podendo diminuir consideravelmente a área específica dos mesmos quando comparados à estruturas contendo apenas sílica.^{27,55,56,59}

2.5.1.5 Remoção do conteúdo orgânico

Na grande maioria dos procedimentos conhecidos, a primeira etapa de remoção do surfactante é logo após a síntese do material, quando o precursor das argilas porosas é filtrado e lavado para a remoção do excesso do conteúdo orgânico. Posteriormente, para a obtenção dos materiais finais, o surfactante e o co-surfactante são removidos através de uma etapa de calcinação, com rampas de aquecimento que chegam até, geralmente, 600 °C. Contudo, a calcinação de hidrocarbonetos se trata de um processo exotérmico que pode afetar a estrutura e o grau de organização das argilas porosas. Esse fato foi demonstrado por Chmielarz e colaboradores⁴⁵ que estudaram por termogravimetria acoplada a um espectrômetro de massas a degradação térmica das moléculas orgânicas presentes nesses materiais. Também realizaram uma avaliação da variação das temperaturas de calcinação em 550, 600 e 800 °C, em que pôde-se observar que a temperatura ideal de calcinação foi de 600 °C. Em temperaturas menores, a remoção incompleta dos hidrocarbonetos foi constatada devido aos depósitos de carbonos que permaneceram nas estruturas. Quando a temperatura de calcinação foi de 800 °C, observou-se um colapso parcial da estrutura de poros.

Uma alternativa para a remoção das moléculas orgânicas que agem como *template* na síntese desses materiais é a extração empregando solventes orgânicos. Na síntese das argilas porosas os oligômeros de sílica, o surfactante

e o co-surfactante apresentam interações eletrostáticas muito fortes para permitir a extração com um solvente polar simples. Tendo isso em vista, a introdução de cátions H^+ ou NH_3^+ torna a extração mais eficiente, visto que os cátions inseridos substituem a interação dos surfactantes catiônicos e passam a compensar a carga negativa da rede de sílica. Benjelloun e colaboradores⁶⁶ estudaram a remoção de surfactantes em argilas naturais montmorillonita com diferentes tipos de extração e solventes de composição variada. Foi constatado que o uso de metanol acidificado como agente extrator removeu mais de 90% do conteúdo orgânico, levando a formação de estruturas com elevada área superficial e volume de poros quando comparadas àquelas onde o surfactante foi removido por calcinação.

2.5.2 Aplicações

As argilas porosas com estrutura de poros de maior acessibilidade são materiais atraentes principalmente devido a possibilidade de modulação de tamanho de poros e pela combinação de micro, meso e macroporosidade. Além disso, como comentado nas sessões anteriores desta revisão, a síntese desses materiais também permite regular as propriedades físico-químicas e texturais através da incorporação de heteroátomos, de acordo com a finalidade do uso do material sintetizado. Essas características tornam esses materiais versáteis e conferem aos mesmos um potencial uso para as mais diversas aplicações.

Recentemente Cecilia e colaboradores²⁷ revisaram as diversas possibilidades de utilização desses materiais. Devido a relevância deste tema e da variedade de possíveis aplicações, nos últimos anos diversos trabalhos foram publicados abrangendo este tema. Os estudos mais recentes, e também aqueles que tem maior relevância para este trabalho, estão sintetizados e reunidos na Tabela 5.

Os três primeiros trabalhos citados na Tabela 5 reportam o uso de argilas porosas como suportes para complexos inorgânicos de Mn (III) que foram ancorados covalentemente nos pilares dessas estruturas. Esses precursores catalíticos heterogeneizados foram testados na reação de epoxidação de diferentes olefinas. Porém, até então não consta na literatura o uso destes materiais como suportes para complexos de Ni e tampouco para aplicação na

reação de oligomerização de olefinas, o que corrobora que os sistemas catalíticos propostos para este trabalho são inéditos.

Tabela 5. Aplicações de diferentes tipos de argilas porosas.

Características dos materiais	Aplicação	Ano	Ref.
Argilas pilarizadas com complexos homogêneos de Mn (III) encapsulados por três diferentes metodologias Argila de partida: montmorillonita	Epoxidação do estireno	2005	67
PCHs com complexos de Mn (III) ancorados via ligação covalente Argila de partida: bentonita	Epoxidação de alcenos	2010	68
PCH com diferentes complexos de Mn (III) ancorados covalentemente nos pilares Argila de partida: bentonita	Epoxidação de olefinas	2011	69
PCHs utilizados como hospedeiro inorgânico para o fármaco 5-fluoracil em diferentes condições de encapsulamento Argila de partida: montmorillonita	Hospedeiro inorgânico para encapsulamento de medicamentos	2015	70
PCHs com óxido de ferro suportado Argila de partida: bentonita	1. Eliminação do tolueno por oxidação total 2. Oxidação seletiva de H ₂ S	2018	71
Diferentes PCHs contendo pilares de sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia com óxido de vanádio (V ₂ O ₅) suportado na estrutura Argila de partida: bentonita	Oxidação seletiva de H ₂ S	2018	72
PCHs contendo pilares de sílica, sílica-alumina e sílica-titânia Argila de partida: montmorillonita	Desidratação de etanol e do metanol	2018	73
PCHs modificadas com Fe por procedimento de troca iônica Argila de partida: montmorillonita	Redução de NO com propileno	2018	74
Nanocompósitos de argila-sílica Argila de partida: montmorillonita	Incorporação em membranas para aplicação em células a combustível	2019	75
PCHs com diferentes morfologias e porosidades Argila de partida: bentonita	Adsorção de compostos orgânicos voláteis (VOCs)	2019	76
PCHs com diferentes quantidades de CuO incorporados Argila de partida: montmorillonita	Oxidação do azul de metileno	2019	77
PCHs impregnados com diferentes quantidades de gálio (Ga)	Oxidação seletiva de NO a baixas temperaturas	2019	78

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um novo sistema catalítico heterogeneizado, que se demonstre ativo e seletivo na reação de oligomerização do eteno, empregando diferentes argilas quimicamente modificadas como suportes inorgânicos, além de avaliar a possibilidade de reciclo deste novo catalisador.

Os objetivos específicos são:

- a. Sintetizar e caracterizar suportes inorgânicos com diferentes características a partir de uma argila montmorillonita comercial – Cloisite[®]-Na⁺, utilizando metodologias distintas;
- b. Sintetizar o ligante do tipo β -diimina escolhido para o desenvolvimento do sistema catalítico que se deseja estudar;
- c. A partir do ligante sintetizado, obter o complexo homogêneo de níquel, a fim de comparar o sistema catalítico homogêneo com seu equivalente heterogeneizado;
- d. Sintetizar e caracterizar os precursores catalíticos heterogeneizados de níquel, ancorando covalentemente o ligante β -diimina nos diferentes suportes inorgânicos obtidos e complexando o níquel neste novo material;
- e. Testar esses precursores catalíticos heterogeneizados frente a reações catalíticas de oligomerização do eteno;
- f. A partir de testes de reciclo, avaliar a possibilidade de reutilização do catalisador.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Síntese das Argilas Quimicamente Modificadas

4.1.1 Expansão Interlamelar da Argila

Inicialmente foi preparada uma suspensão de 20 g da argila montmorillonita comercial Cloisite[®]-Na⁺ (CS-Na⁺), em 600 mL de água destilada. A esta suspensão foram adicionados 70 mL de solução de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA⁺) (0,44 mol·L⁻¹), com quantidade de surfactante equivalente a 1,6 vezes a capacidade de troca catiônica da argila (CTC Cloisite[®]-Na⁺ = 92,6 mEq/100g⁷⁹), e a mistura foi mantida sob agitação mecânica a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcorrido este tempo a argila expandida foi filtrada em um funil de Büchner e lavada com água destilada para a remoção do excesso de surfactante. A argila organofílica inicialmente foi seca a temperatura ambiente. Esse material foi chamado de CS16 e a partir dele foram realizadas as metodologias A, B e C. Para as metodologias B e C, o material foi previamente seco em estufa a 60 °C para a remoção do excesso de água.

4.1.2 Metodologia A

A primeira argila quimicamente modificada foi sintetizada utilizando uma metodologia previamente descrita na literatura⁵¹. O procedimento foi realizado em um balão em que a argila organofílica e a fonte de sílcio, o TEOS, foram adicionados em uma proporção de 1:20, respectivamente. A mistura reacional foi aquecida a 80 °C e mantida sob agitação magnética e refluxo durante 24 horas. Após o tempo de síntese, o material foi filtrado em funil de Büchner e lavado com etanol. O novo material foi primeiramente seco a temperatura ambiente e após em estufa a 80 °C e foi chamado de CS16-T. Posteriormente foi calcinado a 600 °C por 5 horas, com uma rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, e então foi obtido o material CS16-C.

4.1.3 Metodologia B

Um segundo procedimento modificado da literatura foi testado para a síntese de nanocompósitos de argila-sílica.⁴⁷ Neste procedimento os autores inicialmente preparavam uma suspensão da argila organofílica em n-butanol antes da adição do TEOS. No presente trabalho optou-se por não preparar tal

suspensão. O TEOS foi adicionado diretamente à argila expandida, sob agitação magnética, utilizando uma razão 1:5 (argila organofílica:TEOS) em massa. Em seguida foi adicionado água destilada contendo traços de HCl (pH~5), com razão molar 4:1 (H₂O:TEOS). Logo após esta última etapa observou-se a formação de um gel, que foi filtrado, lavado e posteriormente seco em estufa a 80 °C. Devido ao fato de a síntese ter sido realizada com a adição de uma pequena quantidade de ácido, este material foi chamado de CS16**H**⁺-T. Após a secagem em estufa, este material foi calcinado utilizando o mesmo programa de calcinação descrito na metodologia A, levando a obtenção do nanocompósito de argila-sílica CS16**H**⁺-C.

4.1.4 Metodologia C

Foi preparada uma suspensão de argila organofílica em isopropanol na qual a foi adicionada a dodecilamina (DDA), co-surfactante na síntese dos PCHs, com uma razão 1:1 (HDTMA⁺:DDA) em massa em relação ao surfactante (HDTMA⁺). Esse material foi filtrado seco a temperatura ambiente e foi denominado como CS16**D**. A partir do material modificado com DDA foi realizada a síntese dos PCHs utilizando diferentes proporções argila:sílica, através da variação da quantidade de TEOS adicionada. Essa quantidade foi calculada levando em consideração o percentual em massa de argila inicial no material CS16**D** e a quantidade de sílica formada com a adição do alcóxido de silício, e as proporções argila inicial:sílica formada foram 1:1, 1:2,5 e 1:5. Na sequência os sólidos obtidos (CS16**D**-T (1:1), CS16**D**-T (1:2,5) e CS16**D**-T (1:5) foram calcinados nas condições descritas nos procedimentos anteriores e os materiais formados foram chamados de CS16**D**-C (1:1), CS16**D**-C (1:2,5) e CS16**D**-C (1:5).

O esquema geral proposto para a síntese das argilas quimicamente modificadas descritas nesta sessão se encontra ilustrado na Figura 19.

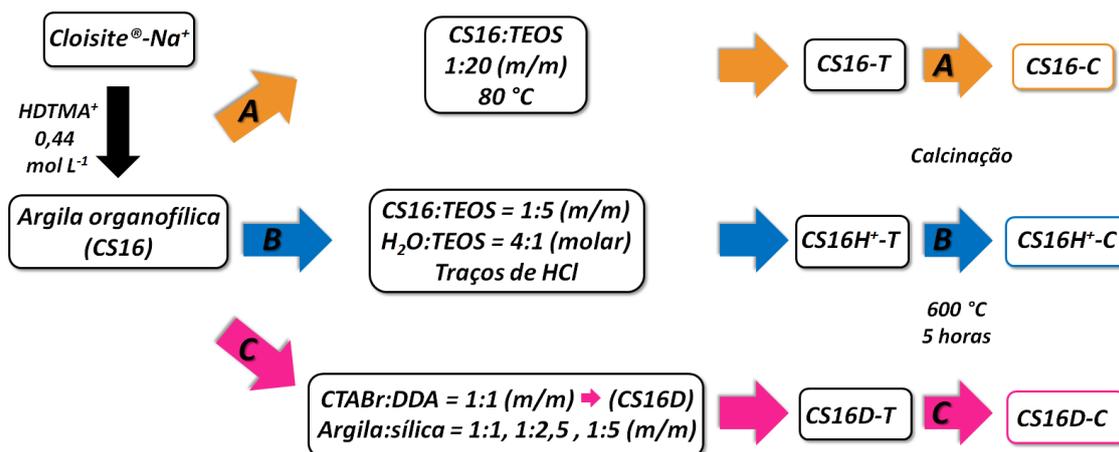


Figura 19. Esquema geral de síntese utilizando as metodologias A, B e C.

4.2 Síntese do Precursor Catalítico Homogêneo

Todas as etapas descritas a partir desta sessão foram realizadas sob atmosfera de argônio fazendo uso da técnica de Schlenk. Todos solventes utilizados foram previamente secos e destilados.

4.2.1 Síntese do Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno

O ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno sintetizado foi preparado adaptando o método descrito por Tang e colaboradores,⁸⁰ dispensando o uso do tolueno como solvente. Em um balão Schlenk foram adicionados 36 mL de anilina (400 mmol) e 20,5 mL de 2,4-pentanodiona (200 mmol). A solução foi resfriada com banho de gelo para a adição lenta, e sob agitação, de 8,3 mL de ácido clorídrico concentrado, que atua como catalisador da reação. Após 24 horas observou-se a formação de um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com hexano a frio. O sólido foi então neutralizado com uma solução saturada de carbonato de potássio e extraído com diclorometano. O ligante foi cristalizado e recristalizado com metanol e o rendimento obtido foi de 45%. O esquema de síntese do ligante β -diimina está representado na Figura 20.

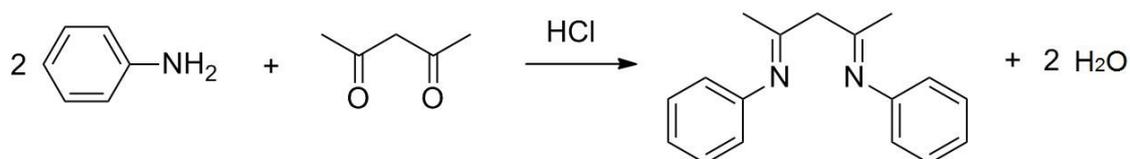


Figura 20. Síntese do ligante β -diimina.

4.2.2 Síntese do Aduto de $Ni(CH_3CN)_2Br_2$

O aduto de níquel foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por Hathaway e Holah⁸¹. A reação foi realizada em um balão Schlenk onde 4,981 g (22,8 mmol) de $NiBr_2$ foram adicionados, seguidos de 240 mL de acetonitrila. Os reagentes permaneceram sob agitação a 80 °C por aproximadamente 3 horas, até a formação um sólido amarelo claro que foi filtrado e lavado com acetonitrila, e finalmente seco sob fluxo de argônio. Obteve-se um rendimento de 88%. O aduto sintetizado foi utilizado na síntese dos complexos de níquel, homogêneo e heterogeneizados.

4.2.3 Síntese do Complexo Dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

A síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) foi executada conforme procedimento apresentado por Feldman e colaboradores²⁰. Primeiramente, em um Schlenk, foram pesados 1,53 g (6 mmol) do ligante β -diimina previamente sintetizado. Na sequência, em outro Schlenk, foram adicionadas 3,21 g (10,7 mmol) do aduto $[Ni(CH_3CN)_2Br_2]$, em excesso em relação ao ligante. Posteriormente, a suspensão do aduto de níquel em diclorometano foi adicionada ao recipiente que continha o ligante β -diimina, também em solução no mesmo solvente, e sob agitação. Este sistema foi mantido sob agitação magnética e temperatura ambiente durante 5 dias. Após transcorrido este tempo, a mistura reacional foi filtrada em um filtro Schlenk e o excesso de aduto adicionado foi separado da solução contendo produto solubilizado. Então o solvente foi retirado a pressão reduzida e obteve-se 430 mg (1,94 mmol) de um sólido roxo, com rendimento de 32%. A reação de síntese do complexo está ilustrada na Figura 21.

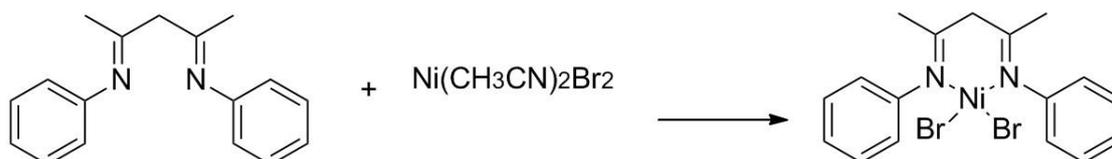


Figura 21. Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

4.3 Síntese dos Precursores Catalíticos Heterogeneizados

4.3.1 Heterogeneização do Ligante

O ligante sintetizado foi ancorado covalentemente nos materiais CS-Na⁺, CS16-C, CS16 H^+ -C e CS16 D -C(1:1) que foram utilizados como suportes catalíticos no presente trabalho.

A heterogeneização do ligante foi realizada de acordo com a metodologia aplicada em trabalhos anteriores¹⁰ e se deu em duas etapas. Inicialmente o ligante β -diimina sintetizado foi desprotonado utilizando hidreto de sódio com 50% de excesso. Após a desprotonação, a solução foi filtrada para a remoção do excesso de hidreto de sódio. Em seguida, através de uma reação de substituição nucleofílica com o 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS), adicionado em quantidade estequiométrica em relação à quantidade de ligante, obteve-se o ligante funcionalizado. A quantidade de ligante utilizada para ativação e posterior funcionalização foi calculada de acordo com a quantidade de material inorgânico utilizado como suporte, sendo 6 mmol para cada grama de material.

Para o ancoramento nos materiais, a solução contendo o ligante funcionalizado foi adicionada aos Schlenks que continham as suspensões, em tolueno, dos suportes sintetizados escolhidos, que foram pré-tratados sob vácuo, a 120 °C por aproximadamente 12 horas. As misturas reacionais foram mantidas sob refluxo a 80 °C com agitação magnética durante 24 horas, até que se obteve o ligante heterogeneizado nos diferentes materiais. Os sólidos foram filtrados e lavados com diclorometano e o solvente foi retirado a pressão reduzida.

4.3.2 Síntese dos Complexos Heterogeneizados de Níquel

A partir do ligante ancorado nos suportes e do aduto de níquel previamente sintetizado, foram obtidos os complexos heterogeneizados de níquel. A quantidade de níquel a ser adicionada foi calculada a partir do percentual de nitrogênio obtido através da análise elementar dos materiais heterogeneizados. O aduto de níquel foi adicionado com 50% de excesso em relação a quantidade de ligante β -diimina incorporado em cada suporte. Em cada Schlenk, a mistura reacional permaneceu sob agitação durante 5 dias, a temperatura ambiente, utilizando diclorometano como solvente. Transcorrido este tempo, os sólidos obtidos foram filtrados e lavados com acetonitrila para a remoção do excesso de

aduto de níquel não complexado ao ligante. Posteriormente, o solvente foi retirado à pressão reduzida. O esquema da síntese, desde a o ancoramento do ligante no suporte até a síntese dos complexos heterogeneizados nas argilas porosas quimicamente modificadas está ilustrado na Figura 22.

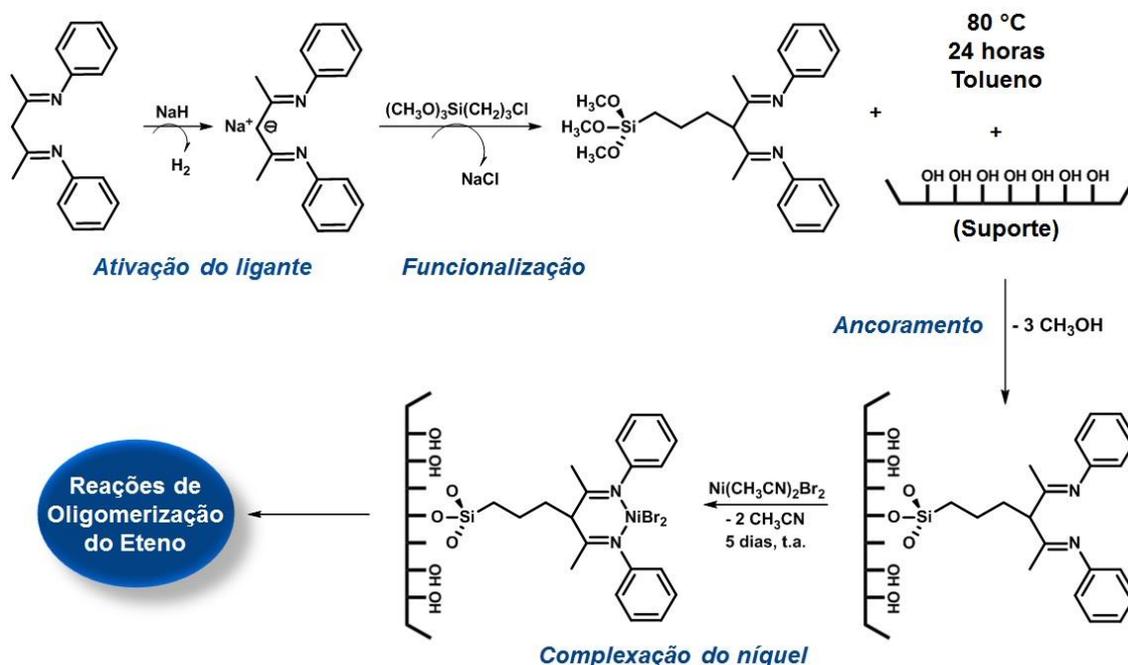


Figura 22. Heterogeneização do ligante e obtenção dos complexos de níquel heterogeneizados.

4.4 Testes Catalíticos

As reações de oligomerização foram executadas em um reator Parr de aço inoxidável de 450 mL com agitação mecânica e controle de temperatura com alimentação contínua de eteno. As condições reacionais utilizadas nas reações utilizando o precursor catalítico homogêneo e os precursores heterogeneizados foram as mesmas utilizadas nos trabalhos anteriores.¹⁰⁻¹² Para todas as reações foram utilizados 15 μmol de níquel, razão Al/Ni = 200, pressão de eteno de 15 bar, 10 °C de temperatura e tempo reacional de 30 minutos. O solvente utilizado foi o tolueno (60 mL) e o co-catalisador escolhido foi o EASC, que foi adicionado ao reator em solução de 0,4 mol·L⁻¹ em hexano. A caracterização dos produtos da reação de oligomerização do eteno foi realizada por cromatografia gasosa.

4.5 Testes de Reciclo

A fim de avaliar a capacidade de reutilização do catalisador, os testes de reciclo foram realizados em um reator de vidro com dupla camisa, para a circulação de etanol do banho termostaticado, agitação magnética e acompanhamento de temperatura empregando um termopar. As condições reacionais empregadas para os testes de reciclo são idênticas as condições descritas para os testes catalíticos na sessão anterior, com a única diferença sendo na pressão do eteno, que no caso dos testes de reciclo foi igual a 5 bar. Ao final de cada reação os produtos foram transferidos para um frasco Schott, fazendo uso de uma cânula, utilizando a própria pressão de eteno, de forma que o catalisador permanecesse integralmente no reator e não tivesse contato com o ar. Para as reações seguintes o sistema foi remontado e foi feita reposição do solvente e do co-catalisador. Os produtos foram caracterizados por cromatografia gasosa.

4.6 Cálculo da atividade e seletividade para as reações catalíticas

A atividade catalítica das reações de oligomerização foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$F.R. (h^{-1}) = \frac{n \text{ de mol de eteno convertido}}{n \text{ de mol de Ni} \times \text{tempo (h)}}$$

A seletividade para produtos C₄ e a seletividade de α-C₄ dentro da fração dos butenos foram calculadas a partir das equações abaixo:

$$S_{C_4}(\%) = \frac{\sum \text{massa de produtos } C_4}{\sum \text{massa total de produtos}}$$

$$S_{\alpha C_4}(\%) = \frac{\sum \alpha C_4}{\sum \text{produtos } C_4}$$

4.7 Técnicas de Caracterização

4.7.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

Esta técnica foi utilizada para caracterizar o ligante β-diimina sintetizado. A análise foi realizada em um equipamento Bruker Fourier 300, utilizando CDCl₃ como solvente.

4.7.2 Análise Elementar (CHN)

O ligante β -diimina sintetizado foi analisado por Análise Elementar e os dados obtidos de teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram comparados com os valores teóricos esperados. Além disso, os materiais heterogeneizados com os diferentes suportes inorgânicos foram caracterizados com o uso desta técnica para a determinação o conteúdo orgânico do material a partir do percentual de nitrogênio na amostra. Desta forma pôde-se conhecer a quantidade de ligante que permaneceu ancorada nos materiais após a heterogeneização e, a partir disso, foi calculada a quantidade de aduto necessária para a posterior síntese dos complexos heterogeneizados. O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer Séries II 2400 e a margem de erro da técnica é de $\pm 0,4\%$.

4.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O ligante sintetizado e o complexo homogêneo de níquel foram caracterizados utilizando esta técnica e seus dados foram comparados. Além disso, as argilas porosas obtidas e seus precursores também foram caracterizados por essa técnica. As amostras foram analisadas no seu estado sólido utilizando o equipamento Bruker modelo ALPHA. Na realização das análises utilizou-se um acessório para ATR e os espectros foram obtidos no intervalo de $500-4000\text{ cm}^{-1}$.

4.7.4 Difração de Raios X (DRX)

Todas as amostras envolvidas na obtenção das argilas quimicamente modificadas foram analisadas por difração de raios X em um aparelho Bruker D2 Phaser utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{ \AA}$) utilizando um detector Lynxeye. As análises de baixo ângulo foram realizadas com passo de $0,01^\circ$, de $0,5-5^\circ$, utilizando uma fenda divergente de $1,5\text{ mm}$. Para as análises de alto ângulo, o passo também foi de $0,01^\circ$, de $2-40^\circ$, com uma fenda divergente de 3 mm .

4.7.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As argilas quimicamente modificadas, seus precursores, o ligante β -diimina sintetizado e os materiais heterogeneizados foram caracterizados por análise termogravimétrica a fim de avaliar a estabilidade térmica destes materiais. As análises foram realizadas com um equipamento TA Instruments Q50, sob fluxo de ar e rampa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.7.6 Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos (RMN)

A caracterização dos suportes inorgânicos, antes e depois da heterogeneização, também foi realizada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{29}Si com polarização cruzada (CP/MAS RMN). As análises foram realizadas em um instrumento Agilent 500 MHz DD2. As condições de análise para o RMN de ^{29}Si foram: pulso de $2,8\text{ }\mu\text{s}$, tempo de relaxação de 5 segundos, tempo de aquisição de 17 ms, tempo de contato de 7 ms e o número de scans foi 12000.

4.7.7 Análise Textural por Adsorção e Dessorção de N_2

As argilas quimicamente modificadas obtidas, bem como a argila de partida e os materiais heterogeneizados foram caracterizados por esta técnica. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas com um analisador de adsorção manométrica Micromeritics Tristar 3020, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Antes das medições, as amostras dos suportes inorgânicos calcinados foram pré-tratadas por 12 horas a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para as amostras com o ligante ancorado no suporte a temperatura de pré-tratamento foi de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método BET⁸² a partir dos dados de adsorção de nitrogênio na faixa de pressão relativa de 0,06 a 0,11. O volume de microporos (V_{micro}) foi estimado pelo método *t-plot*⁸³ e o volume total de poros (V_{TP}) foi obtido a partir da quantidade adsorvida de N_2 a uma pressão relativa de aproximadamente 0,99. A distribuição do tamanho dos poros foi obtida pelo método BJH.⁸⁴

4.7.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As argilas porosas sintetizadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram registradas em um microscópio JEOL JSM-6390LV, operando a 15 kV. Antes das análises, as amostras foram dispersas em uma fita dupla de carbono, sobre os *stubs*, e recobertas com uma fina película de ouro utilizando um *sputtering*.

4.7.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As argilas quimicamente modificadas e calcinadas também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e dois equipamentos foram utilizados.

Para os materiais obtidos a partir das metodologias A e B, o equipamento utilizado foi um JEM 1200 EXII, com uma tensão de aceleração de 120 kV. Já para os materiais sintetizados pela metodologia C, o equipamento utilizado para a caracterização foi um FEI Tecnai G2 T20, e as amostras foram depositadas em *grades* de cobre revestidos por película de carbono de malha 300.

4.7.10 Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS)

A argila de partida e os materiais sintetizados a partir desta foram caracterizados por esta técnica para a determinação do percentual de silício na amostra, a fim de demonstrar a incorporação de sílica nas argilas porosas obtidas. Além disso, os complexos heterogeneizados de níquel foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) com o objetivo de determinar o teor de níquel nestes materiais e, desta maneira, determinar a quantidade de material necessária em cada reação para que contivesse a quantidade molar de níquel estabelecida. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro FAAS PerkinElmer AAnalyst 200.

4.7.11 Cromatografia Gasosa (CG)

Os produtos das reações de oligomerização foram caracterizados por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus com detector FID, com coluna Petrocol DH (polimetilsilicone) de 100,0 m de

comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura de 0,5 μm e N_2 como gás de arraste.

As condições operacionais foram: $T_{\text{injetor}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{detector}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{inicial da coluna}} = 36\text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $105\text{ }^\circ\text{C}$, que permanece durante 60 minutos e volta a subir com uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Foi utilizado isooctano como padrão interno afim de possibilitar a quantificação dos produtos obtidos. Conhecendo o fator de resposta de cada olefina pode-se calcular a quantidade de cada produto na amostra e na massa total da reação. Com estes valores, é possível calcular a atividade e a seletividade da reação, bem como a seletividade de cada olefina dentro de suas frações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão serão discutidos os resultados obtidos através da caracterização dos materiais modificados a partir das metodologias A, B e C. Além disso, serão apresentados os resultados da síntese do ligante sintetizado e do complexo de Ni obtido a partir deste, bem como as caracterizações dos complexos heterogeneizados análogos obtidos. Também serão apresentados os resultados dos testes catalíticos e do teste de reciclo realizado.

5.1 Caracterização das Argilas Quimicamente Modificadas

As argilas porosas sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica, adsorção e dessorção de N_2 , ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (RMN ^{29}Si – CP-MAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e absorção atômica por chama (FAAS). Os resultados das análises e a discussão dos mesmos serão apresentados nas sessões seguintes.

5.1.1 Metodologia A

Os materiais resultantes de cada etapa desta metodologia foram analisados por difração de raios X, conforme apresentado na Figura 23.

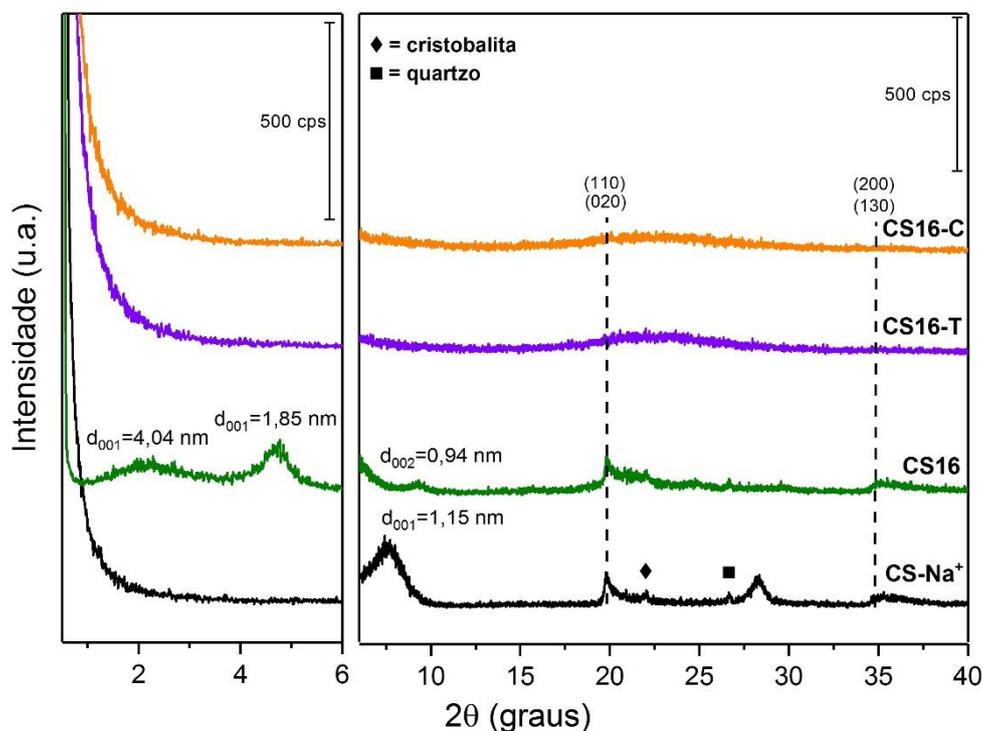


Figura 23. Padrões de difração dos materiais sintetizados na Metodologia A.

O padrão de DRX da argila inicial (CS-Na⁺) apresenta reflexões características de argilas do tipo montmorillonita. Foi observada uma reflexão em $2\theta = 7.4^\circ$ característica do plano (001) e relacionada à ordem de empilhamento lamelar ao longo do eixo c. O espaçamento basal d_{001} calculado foi de 1,15 nm, o qual compreende a espessura da lamela, formada por duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica (2:1 ou TOT) com espessura de 0,96 nm e os cátions de sódio hidratados, 0,19 nm. Também foi possível observar reflexões não basais (020, 110, 200, 130) referentes aos planos intracristalinos presentes na estrutura cristalina da argila^{50,85}, que estão ilustrados na Figura 24. Além disso, ainda foi constatada a presença de reflexões em $2\theta = 21,9^\circ$ e $26,6^\circ$ que indicam a presença de fases cristalinas de cristobalita e quartzo, respectivamente.

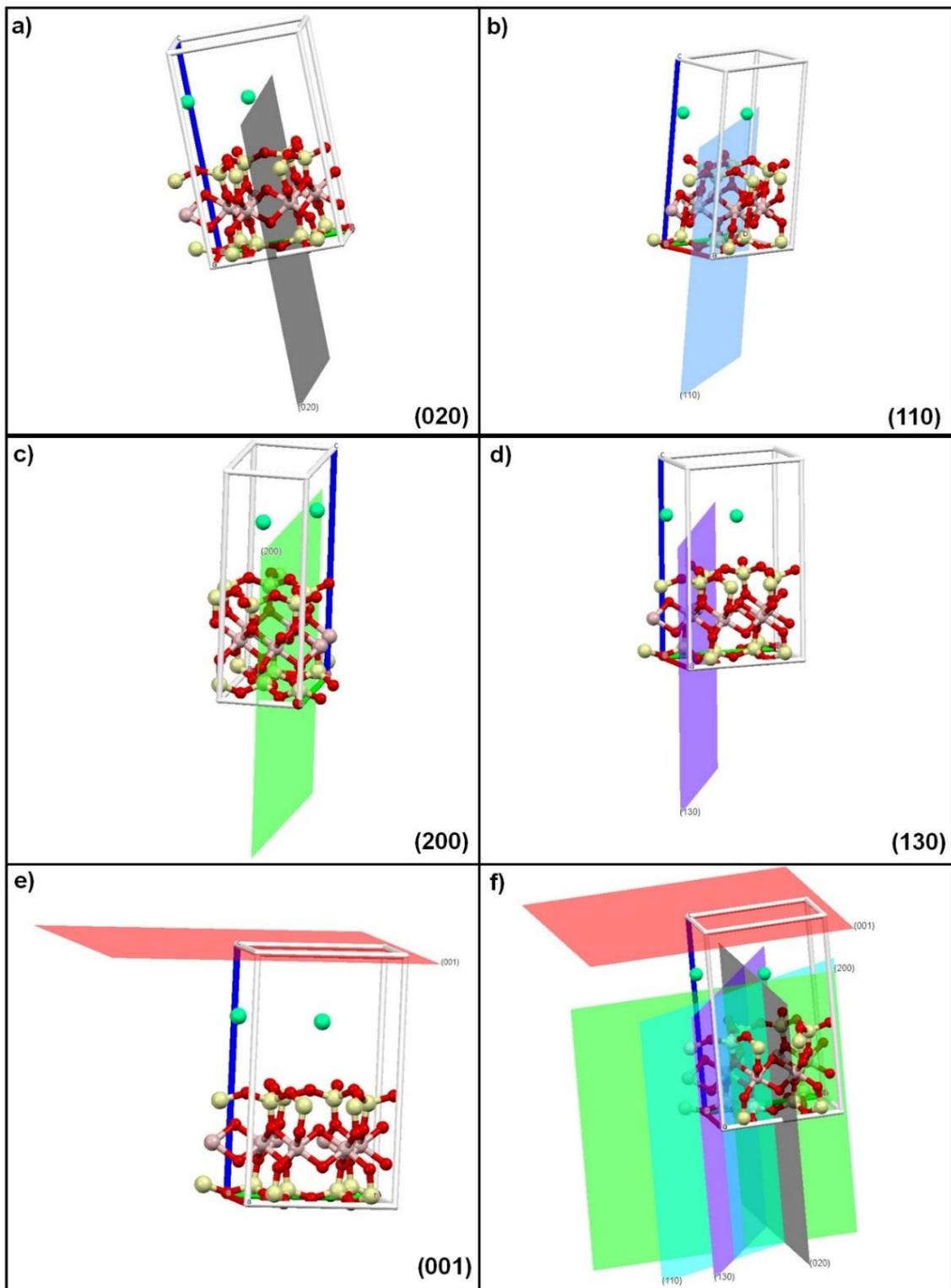


Figura 24. Célula unitária de uma argila montmorillonita e seus planos intracristalinos (a, b, c, d) e intercristalinos (e). A imagem f representa todos os planos característicos. As esferas em verde representam os cátions de compensação de carga da região interlamelar. Representado pelo programa Mercury.⁸⁶

Após a expansão interlamelar, o padrão de DRX do material CS16 apresenta um deslocamento da reflexão (001) para ângulos menores em $2\theta = 2,3^\circ$ e $4,7^\circ$, que correspondem a um espaçamento basal d_{001} de 4,04 e 1,85 nm, respectivamente. Este resultado indica uma maior expansão comparado à argila CS-Na⁺, o que confirma que moléculas orgânicas do surfactante foram inseridas na região interlamelar. Além disso, é possível sugerir a presença de um maior número de partículas cuja acomodação do surfactante é a pseudotricamada devido a maior intensidade da reflexão referente ao espaçamento basal associado a esta conformação. Tendo em vista que a lamela da argila possui 0,96 nm de espessura, e o comprimento teórico da molécula de CTA⁺ é de 1,9 nm, sugere-se que as moléculas de surfactante adotam conformações do tipo parafina bicamada inclinada e pseudotricamada, ilustradas na Figura 25.⁵¹ Pelo padrão de DRX também é observado a presença de uma reflexão em $2\theta = 9^\circ$ (espaçamento basal de 0,94 nm) que pode ser atribuída a uma reflexão de segunda ordem (002) ou associada a um colapso parcial das lamelas da argila, uma vez que o valor é próximo da espessura na lamela individual.

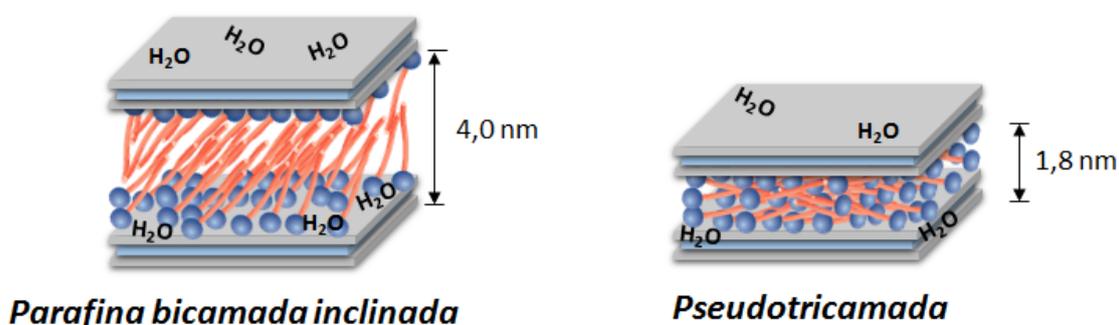


Figura 25. Conformações adotadas pelo surfactante na argila expandida CS16.

Com a inserção do agente pilarizante (TEOS) e a subsequente calcinação, observou-se o desaparecimento da reflexão (001) no padrão de DRX dos materiais CS16-T e CS16-C, evidenciando a perda na ordem de empilhamento lamelar, associada ao fenômeno de deslaminação. Esta perda de ordem indica uma orientação aleatória das lamelas, similar a um modelo de castelo de cartas desorganizado.⁸⁷ Além disso, verificou-se que as modificações realizadas na argila de partida não alteraram a estrutura cristalina da montmorillonita, visto que as reflexões não basais da argila (020, 110, 200, 130) se mantêm presentes nos

padrões de DRX dos materiais modificados. De fato, as intensidades destas reflexões são menores para os materiais CS16-T e CS16-C, devido a contribuição adicional de sílica amorfa no material evidenciada pela presença de uma banda larga entre $2\theta = 15-30^\circ$.

Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica e os termogramas resultantes são apresentados na Figura 26. Para a argila de partida (CS-Na⁺) observa-se dois eventos de perda de massa. O evento entre 25 - 100 °C, com perda de 7,2%, está relacionado a eliminação das moléculas de água fracamente adsorvidas na superfície do sólido. O segundo, entre 550 - 750 °C (perda de 3,6%), está atribuído à condensação dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH} + \text{HO-Si}\equiv$) à siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) nas lamelas.

Para a amostra CS16 é observado um evento entre 25 - 170 °C (perda de 85,2%), associado à eliminação de moléculas de água e do surfactante fracamente interagido ou parcialmente dissolvido em água. Além disso, o evento entre 200 - 400 °C (perda de massa de 2,1%), é associado à decomposição do surfactante presente na região interlamelar. O evento entre 550 - 750 °C (perda de 1,6%) é atribuído à condensação dos grupos silanóis.

O material CS16-T apresenta três eventos de perda de massa distintos. O evento entre 25 – 150 °C (perda de 4,0%) é associado à eliminação do etanol gerado a partir da hidrólise do TEOS e das moléculas de água remanescentes. A eliminação das moléculas de surfactante ocorre em um evento com maiores temperaturas, quando comparado com o material CS16, 300 – 400 °C. Este aumento da temperatura está associado a uma maior interação do surfactante com a estrutura da argila e do agente pilarizante. Foi observado que a perda de massa neste evento foi de 2,6%, valor semelhante ao material CS16. O evento entre 400 – 750 °C é característico da condensação dos grupos silanóis, com uma perda 3,5%.

No material CS16-C, é observado um evento entre 25 – 170 °C, com uma perda de 5%, a qual pode estar atribuída à umidade absorvida. O segundo evento ocorre entre 400 – 750 °C (perda de 0,6%), associado a condensação dos grupos silanóis. Nenhum evento de perda de massa foi observado em temperaturas entre 200 – 400 °C, o qual indica que a ausência de surfactante remanescente no material após a calcinação.

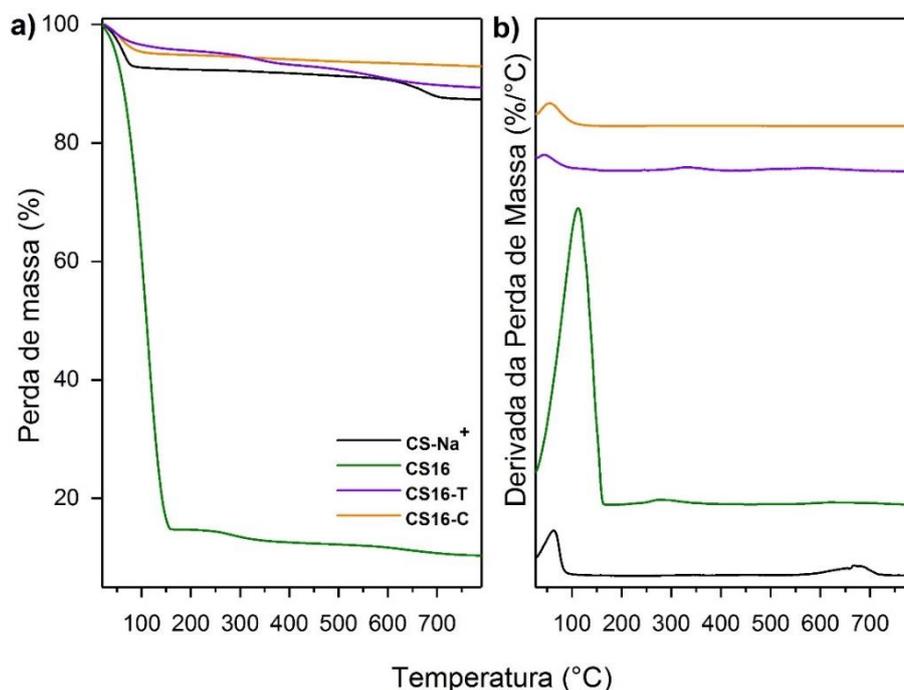


Figura 26. Análise termogravimétrica (TGA) (a), e sua derivada (b) dos materiais sintetizados a partir da Metodologia A.

Os espectros resultantes da caracterização dos materiais por espectroscopia no infravermelho (FTIR) estão apresentados na Figura 27. O espectro referente à argila CS- Na^+ apresenta uma banda associada ao estiramento OH em 3627 cm^{-1} , característica de montmorillonitas, e atribuída aos grupos hidroxila no interior das lamelas do tipo 2:1 da argila.⁸⁸ Também se observa a presença de bandas largas na região próxima a 3400 cm^{-1} , relacionadas a água fracamente interagida na superfície externa das lâminas e na região interlamelar, além da banda em 1640 cm^{-1} relativa a deformações das moléculas da água ($\delta_{\text{H-O-H}}$), também presente na região interlamelar.⁸⁹

Com a expansão do material (CS16), é evidenciado o aparecimento de três novas bandas no espectro: 2920 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$), 2850 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2$), referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos CH_2 da cadeia do surfactante, e em 1470 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{ CH}$), banda de deformação característica dos grupos metílicos da parte polar do surfactante (grupo $\text{N}(\text{CH}_3)_3$). Além disso, as duas bandas em 3400 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} indicam um maior teor de água fracamente interagida no material após o tratamento de expansão. Estes resultados estão de acordo com as análises termogravimétricas previamente

discutidas, as quais indicam o aumento do teor de água no material após a expansão.

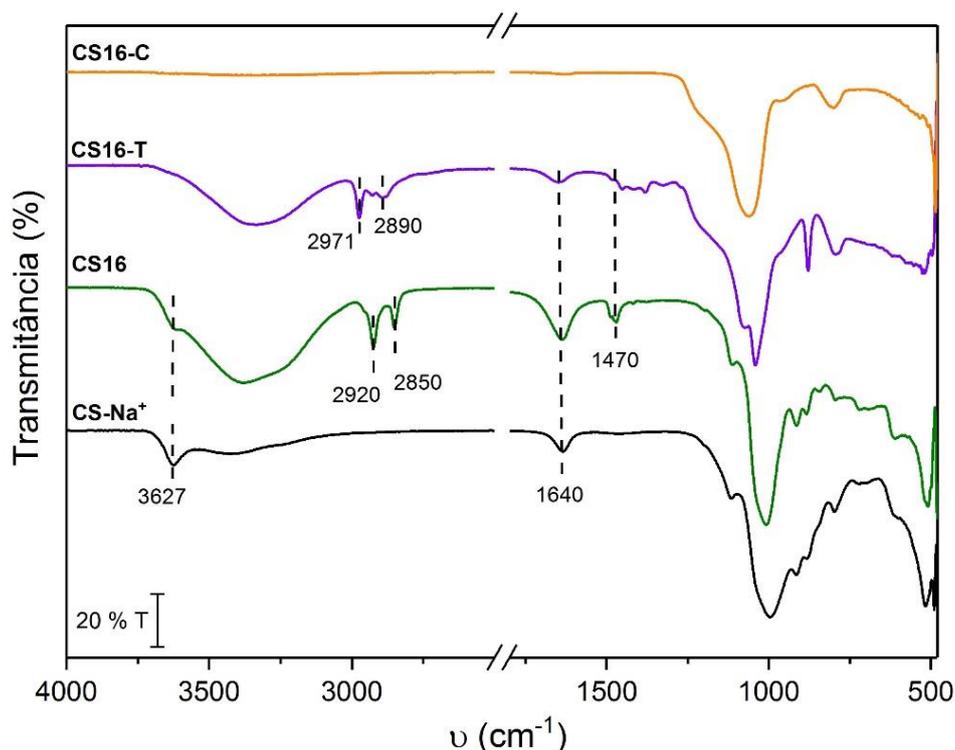


Figura 27. Espectros de FTIR dos materiais obtidos pela Metodologia A.

Após a inserção da fonte de silício (CS16-T), observa-se no espectro do material modificado um deslocamento das bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos CH₂ do surfactante para números de ondas maiores (2971 cm⁻¹ e 2884 cm⁻¹, respectivamente). Essas bandas são sensíveis a mudanças de conformação *gauche-trans*, e esse deslocamento é característico de conformações *gauche* mais desordenadas. O fenômeno observado através desta mudança no espectro indica que, com a adição do TEOS, ocorre uma mudança de conformação das cadeias do surfactante, ocasionando também uma mudança na acomodação do mesmo entre as lâminas da argila.⁵¹

Após a calcinação (CS16-C), as bandas referentes ao conteúdo orgânico do material desaparecem, indicando a remoção substancial do surfactante da região interlamelar. Em todas as amostras podem ser observados o estiramento assimétrico ν_{as} (Si-O-Si) na região de 1200-800 cm⁻¹.

Através do espectro de RMN ²⁹Si – CP-MAS do material foi possível conhecer o ambiente químico do silício na rede de sílica do material calcinado

obtido (CS16-C). O espectro, representado na Figura 28, apresenta três sinais. O primeiro sinal, em -91,7 ppm, foi associado às espécies Q² [(SiO)₂Si(OH)₂], o segundo, em -100 ppm, aos silícios Q³ [(SiO)₃Si(OH)] e o terceiro aos grupos Q⁴ [(SiO)₄Si], em -109,1 ppm, referentes aos grupos silanóis geminais, silanóis simples e siloxanos, respectivamente, presentes na matriz de sílica formada.⁹⁰ A partir da área integrada obtidos através da deconvolução dos picos, é possível fazer uma estimativa do percentual de cada uma dessas espécies no material. Os dados obtidos foram de 19% para a espécie Q² (silanóis geminais), 51% para Q³ (silanóis simples) e 30% de Q⁴ (siloxanos). Estes dados se demonstram bastante relevantes pois confirmam a aptidão deste material para sua modificação e funcionalização através dos grupos silanóis presentes na rede de sílica entre as lamelas do argilomineral.

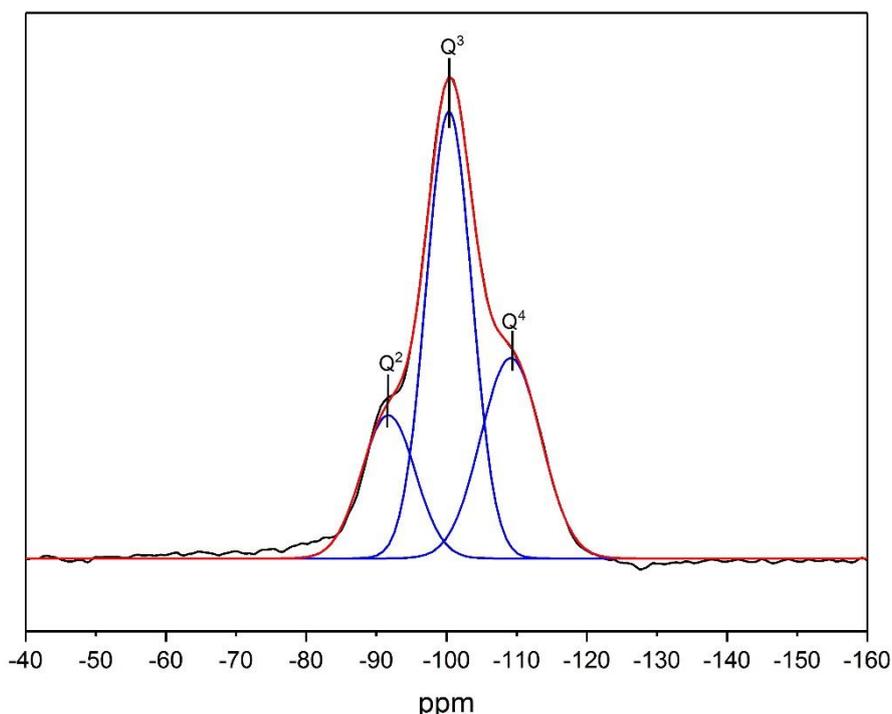


Figura 28. Espectro de RMN ²⁹Si – CP-MAS do material CS16-C.

A análise das propriedades texturais do material obtido (CS16-C) em comparação com a argila de partida (CS-Na⁺) foi realizada por adsorção e dessorção de N₂ e as isotermas resultantes, bem como o gráfico da distribuição de tamanho de poros, estão representadas na Figura 29. De acordo com a classificação da IUPAC, ambas isotermas são tipo IV, apresentando um *loop* de histerese do tipo H3, característica de agregados de partículas na forma de placas com poros de geometria do tipo fenda.⁹¹ O perfil da isoterma da amostra

CS16-C indica uma maior quantidade de N₂ adsorvida comparada à CS-Na⁺. O aumento na quantidade de N₂ adsorvida em pressões $p/p^0 < 4$ indicam um aumento na proporção de microporos e pequenos mesoporos. O aumento da quantidade de N₂ adsorvida em pressões $p/p^0 > 4$ está relacionado com a formação de mesoporos maiores e pequenos macroporos, associado ao fenômeno de deslaminação. Na Figura 29 (b) é apresentada a distribuição de tamanho de poros para o material CS16-C no qual é possível observar regiões distintas entre 1,7 – 2,7 nm (grandes microporos a pequenos mesoporos), 2,7 – 60 nm (pequenos mesoporos a pequenos macroporos), 60 – 100 (macroporos).

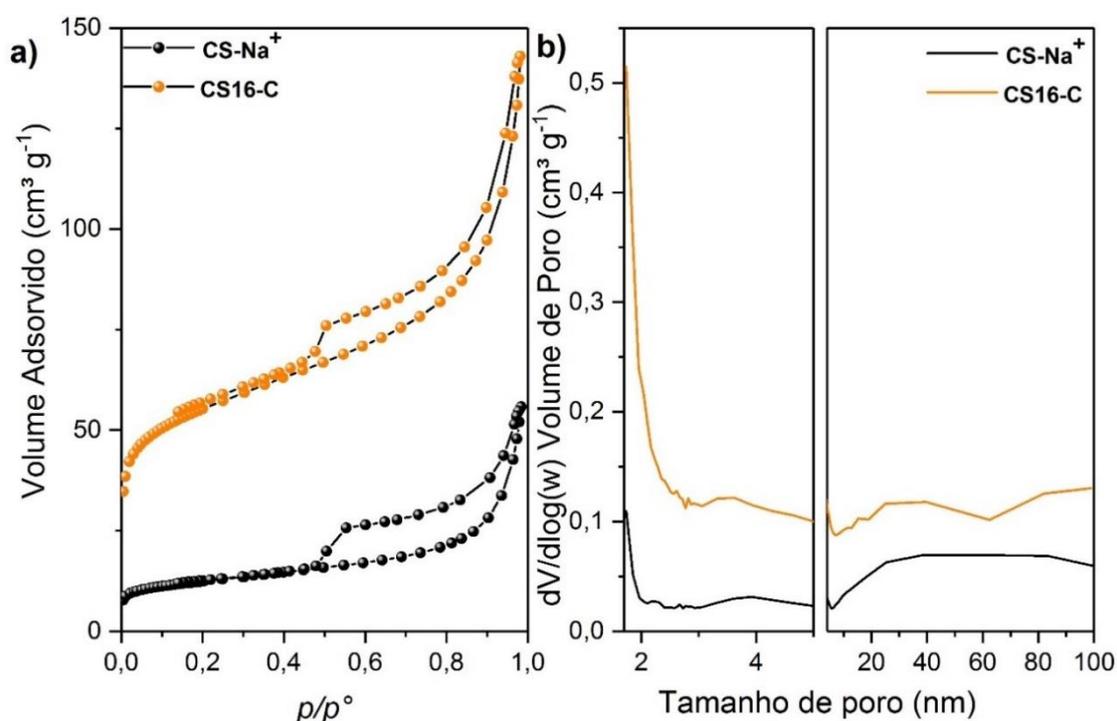


Figura 29. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (a) e distribuição de tamanho de poros BJH (b) dos materiais CS-Na⁺ e CS16-C.

As propriedades texturais dos materiais obtidos são apresentadas na Tabela 6. É observado um aumento na A_{BET} de $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após a modificação química. Com relação ao V_{micro} , foi observado um aumento de 0,007 para $0,037 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Para a amostra CS16-C, o V_{meso} foi aumentado de 0,078 para $0,220 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Estes resultados confirmam a estrutura de poros aberta, bem como a presença de regiões de micro, meso e macroporos combinada no material final.

Tabela 6. Propriedades texturais dos materiais CS-Na⁺ e CS16-C.

Amostra	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)
CS-Na ⁺	44	0,007	0,078
CS16-C	203	0,037	0,220

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a argila inicial e o material CS16-C estão demonstradas na Figura 30. Analisando as imagens em menores magnificações da argila CS-Na⁺ e do material calcinado, é possível observar que após o procedimento a argila porosa obtida (Figura 30c) apresenta partículas com tamanho entre 10-15 μm, que são menores em relação a argila de partida, com partículas entre 25-60 μm (Figura 30a). Quando se observa as imagens de maior magnificação para a CS-Na⁺ (Figura 30b) e para o material CS16-C (Figura 30d), é possível perceber que essas partículas menores apresentam uma estrutura desorganizada, associada a materiais deslaminados.

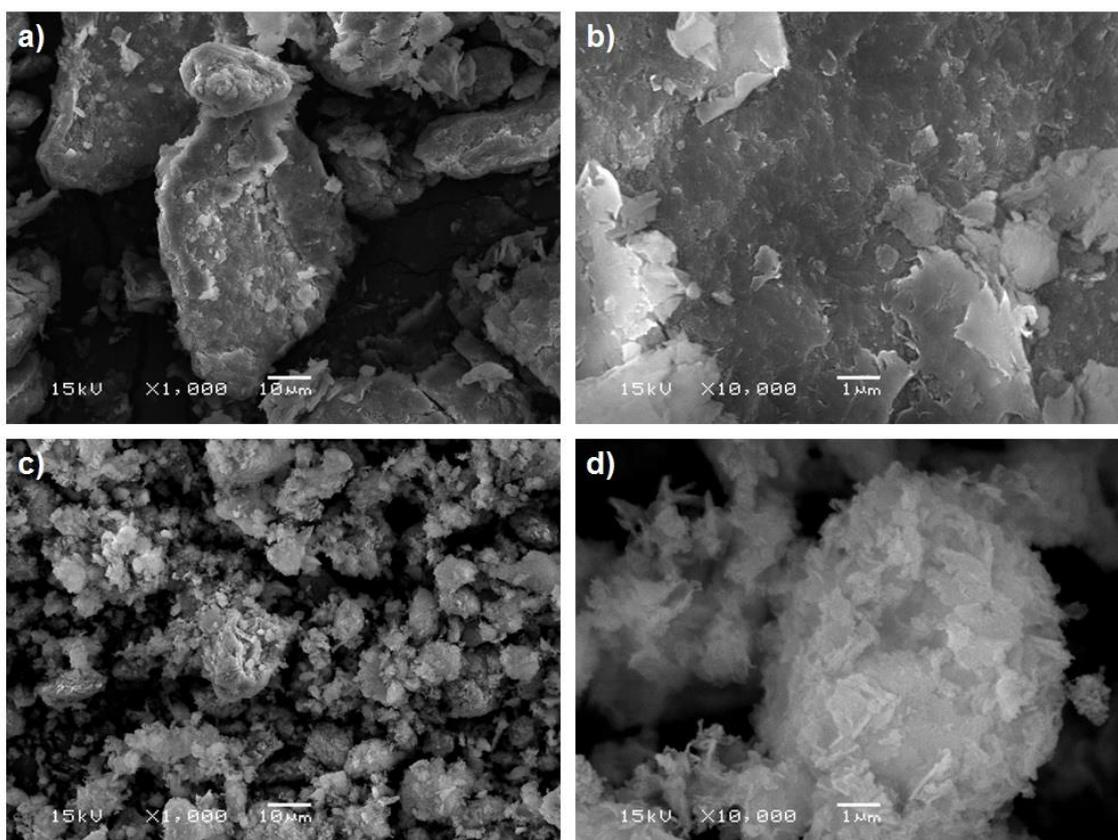


Figura 30. Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura dos materiais CS-Na⁺ (a e b) e CS16-C (c e d).

As imagens adquiridas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da argila CS-Na⁺ e do material CS16-C estão ilustradas na Figura 31 (imagens a e b, respectivamente). É observado que a argila CS-Na⁺ apresentou partículas com hábitos lamelares e superfícies lisas, as quais são formadas pelos sucessivos empilhamentos de lamelas. No entanto, a resolução limitada do MET e a dificuldade em obter imagens de materiais lamelares com uma orientação preferencial perpendicular ao feixe de elétrons, dificulta a observação das lamelas individuais das argilas. Por outro lado, o material CS16-C apresentou estrutura desorganizada formada por partículas alongadas com superfícies irregulares, causadas provavelmente pela contribuição de sílica no material final. Estes resultados comprovam que a modificação química altera significativamente a morfologia do material.

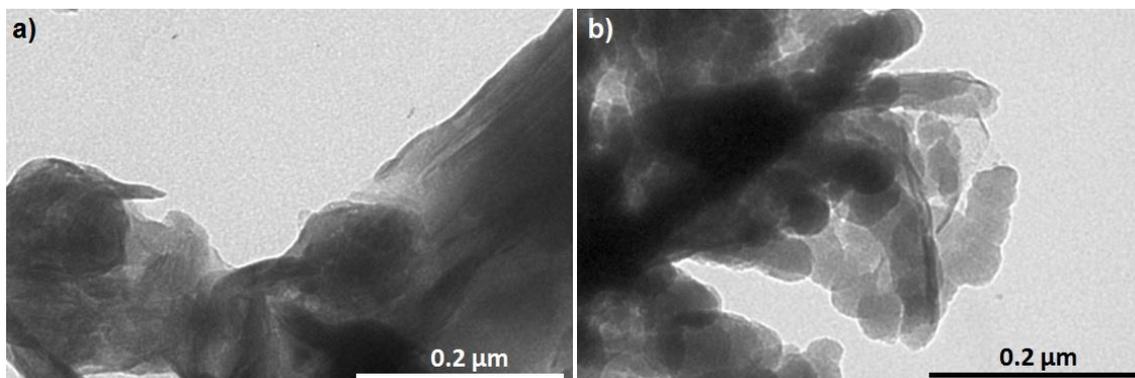


Figura 31. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da argila CS-Na⁺ (a) e do material sintetizado CS16-C (b).

Através da absorção atômica para a determinação do percentual de silício nos materiais, foi observado um aumento de 11,6% na argila CS-Na⁺, para 30,7% para o material CS16-C, comprovando a contribuição adicional de sílica ao material final e corroborando com os resultados anteriormente discutidos. Além disso, os resultados indicaram que a contribuição de sílica amorfa, proveniente da inserção de pilares, não permanece exclusivamente na região interlamelar. Assim, uma parte da sílica também encontra-se envolvendo as partículas, o que foi claramente observado pelas análises de MET da Figura 31b. Este efeito também pode ter se refletido nos valores de área específica do material CS16-C, os quais foram superiores aos da argila de partida, mas não tão expressivos para serem considerados como materiais de elevada área específica.

Desta forma, não somente a quantidade de TEOS pode ter conduzido a um material final com uma presença significativa de sílica, mas também o excesso de água presente na argila organofílica utilizada, evidenciado pela análise termogravimétrica e pelos espectros de FTIR. Desta forma, as reações de hidrólise e policondensação do TEOS não ficam restritas à região interlamelar, devido à alta disponibilidade de água nas regiões extragaleria, conduzindo a uma formação de sílica também entre as partículas maiores após a calcinação, conforme ilustração da Figura 32.

Como forma de otimizar a síntese, na Metodologia B optou-se por secar o material CS16 em estufa a 60 °C para a remoção do excesso de água, sem que a mesma fosse removida completamente e favorecendo sua presença na região intergaleria. Além disso, devido a influência da presença de água na síntese dos materiais, a mesma foi adicionada de forma controlada com uma razão molar em relação à fonte de silício.

Metodologia A

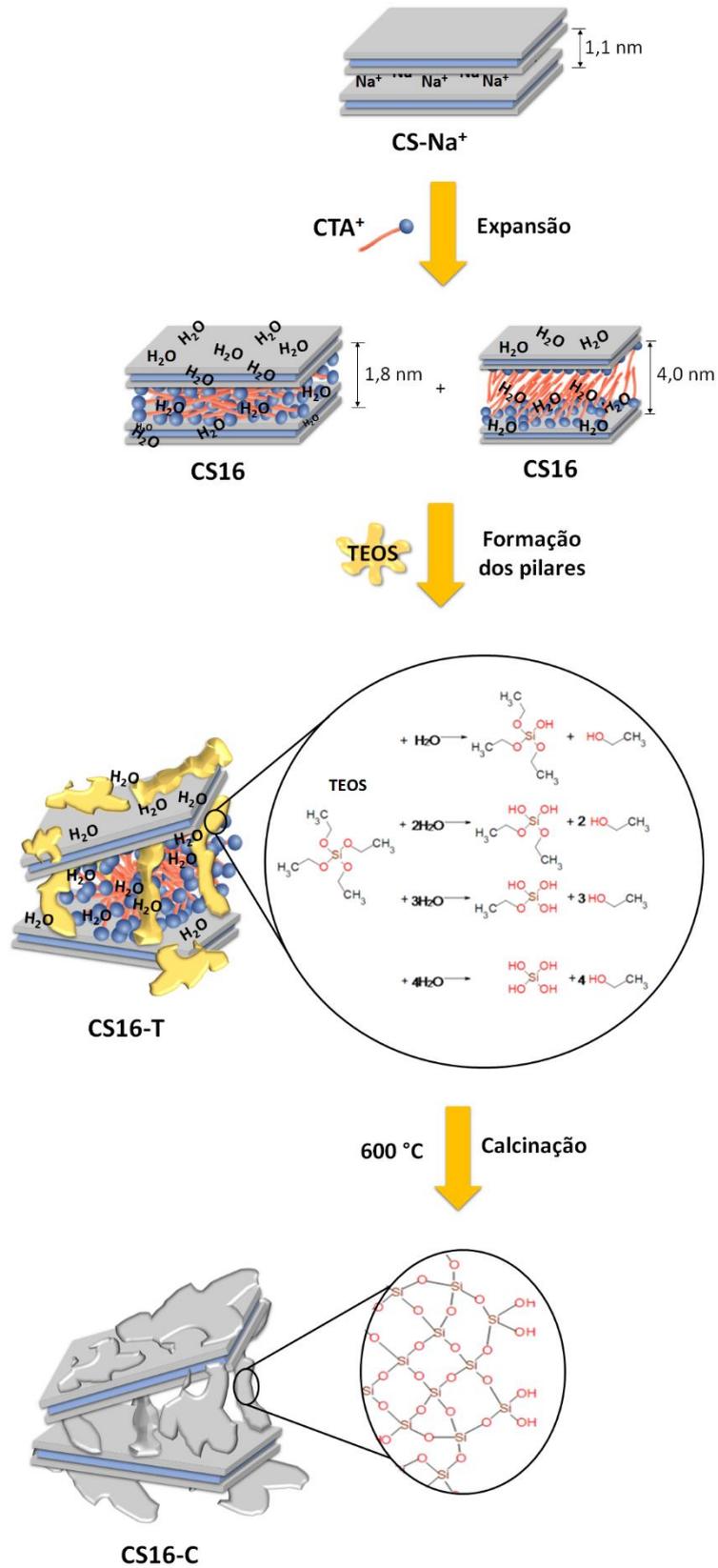


Figura 32. Esquema geral proposto para síntese dos materiais obtidos através da Metodologia A.

5.1.2 Metodologia B

Além dos padrões de difração dos materiais CS-Na⁺ e CS16, já discutidos na sessão anterior, a Figura 33 mostra os difratogramas referentes aos materiais CS16H⁺-T e CS16H⁺-C, sintetizados através da Metodologia B.

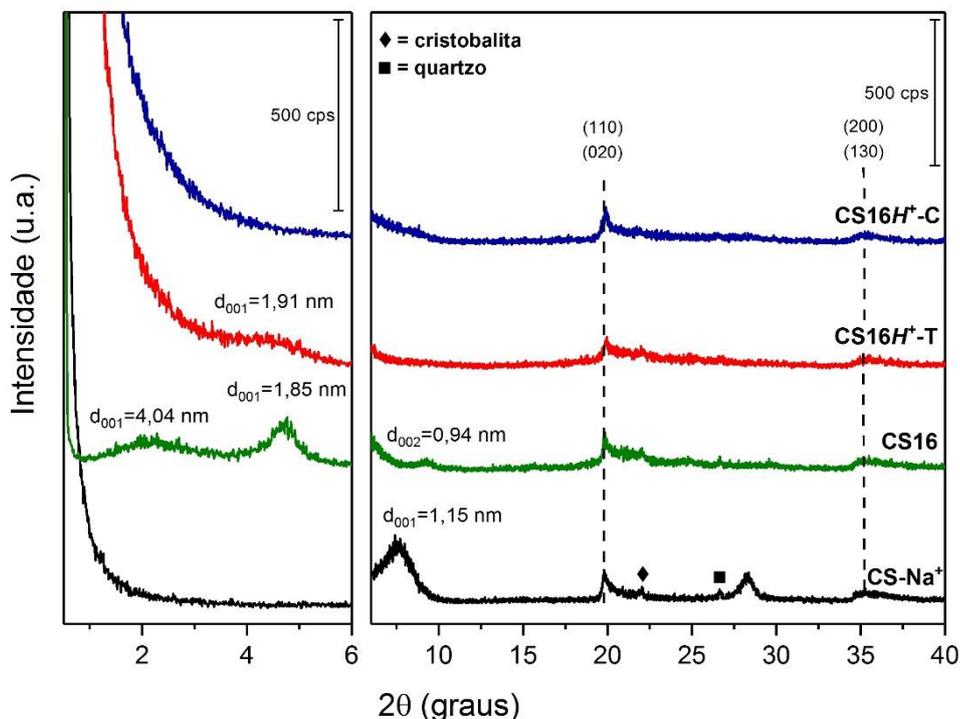


Figura 33. Difratograma dos materiais sintetizados através da Metodologia B.

Ao contrário do que foi observado na metodologia anterior, com a adição do TEOS (CS16H⁺-T) pode ser observada uma reflexão característica do plano (001) em $2\theta = 4,6^\circ$ a qual se apresenta mais alargada, indicando uma distribuição menos homogênea na ordem de empilhamento lamelar ao longo do eixo c, quando comparada a argila organofílica. Porém, neste caso, o empilhamento lamelar é mantido mesmo depois da adição do alcóxido, o qual apresentou um espaçamento basal d_{001} de 1,91 nm. Após a calcinação (CS16H⁺-C), verificou-se novamente o desaparecimento desta reflexão, indicando a deslaminação do material. Além disso, nesta circunstância também é possível afirmar que o procedimento não alterou a estrutura cristalina da argila, visto que as reflexões não basais (020, 110, 200, 130) se mantêm presentes nos padrões de difração dos materiais. Ao contrário dos resultados discutidos na sessão anterior, nestes difratogramas não é observada a presença do halo entre $2\theta = 15 - 30^\circ$, referente à contribuição adicional de sílica amorfa externa à região

interlamelar, facilitando, desta forma, a observação das reflexões relacionadas aos planos intracristalinos da argila montmorillonita.

A análise termogravimétrica do material CS16 foi repetido após a secagem, e está apresentado na Figura 34, bem como os termogramas referentes aos demais materiais sintetizados a partir desta metodologia. Observa-se um evento de perda de massa de 3,44% entre 25-100 °C, referente a eliminação das moléculas de água do material expandido, bastante moderado quando comparado ao material antes da secagem. Entre 150-350 °C, ocorre um evento associado à decomposição das moléculas de surfactante que possuem interações fracas com o material e não se encontram na região interlamelar (23%). Já o surfactante que interage fortemente, compensando as cargas das lâminas do argilomineral, se decompõe entre 350-500 °C, com um evento de perda de massa de 11%. O evento que ocorre entre 550-750 °C foi associado a condensação dos grupos silanóis da argila (1,75%).

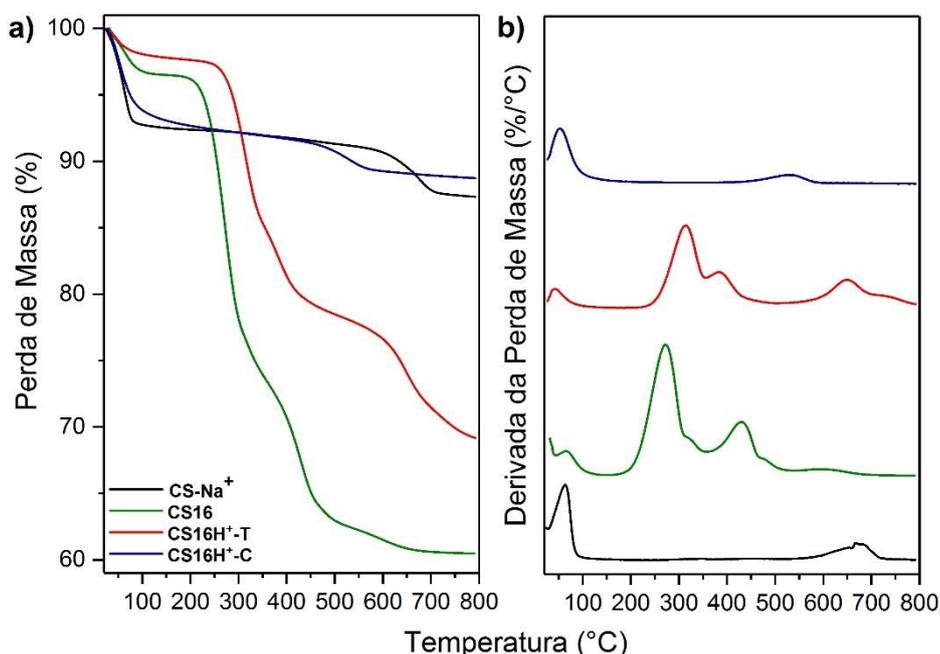


Figura 34. Análise termogravimétrica (TGA) (a), e sua derivada (b) dos materiais sintetizados a partir da Metodologia B.

No termograma do CS16H⁺-T, após a adição do TEOS, observa-se um evento de perda de massa de 2% referente a eliminação de água e do etanol formado pela policondensação do alcóxido entre 25-100 °C. A temperatura de decomposição do surfactante em excesso que não interage com a estrutura da argila, mas no novo material interage com o TEOS, passa a ser um pouco mais

elevada, com evento entre 250-500 °C (19%). Já as moléculas de surfactante que interagem fortemente com a argila e, neste caso, com o TEOS, possuem evento de perda de massa em temperaturas mais elevadas, justamente devido a estas interações. Começa em 550 °C e se une com o evento de perda de massa relacionado à condensação dos grupos silanóis, resultando em uma perda de 9,3% ao todo.

Para o material calcinado (CS16 H^+ -C), observa-se apenas dois eventos de perda de massa. O primeiro, relacionado a eliminação umidade adsorvida no material (7%), entre 25-100 °C, e o segundo ocorre entre 400-600 °C, relacionando a condensação dos grupos silanóis, com perda de 2,5%. A ausência de eventos de perda de massa em temperaturas entre 200 – 400 °C indica que a decomposição completa do surfactante no material após a calcinação.

Os espectros de FTIR dos materiais sintetizados através da Metodologia B estão apresentados na Figura 35. É possível observar que após a secagem do material CS16, ocorre uma diminuição significativa na intensidade das bandas relacionadas a presença de água fracamente interagida com o material e na região interlamelar, em aproximadamente 3400 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , respectivamente. Este fato indica que ainda há a presença de água na região interlamelar, porém não em excesso, corroborando com os resultados da análise termogravimétrica deste material. Além disso, as bandas relacionadas a presença do surfactante, em 2920 cm^{-1} ($\nu_{as} CH_2$), 2847 cm^{-1} ($\nu_s CH_2$), e em 1470 cm^{-1} ($\delta_s CH$), aparecem agora mais intensas, porém exatamente nas mesmas frequências.

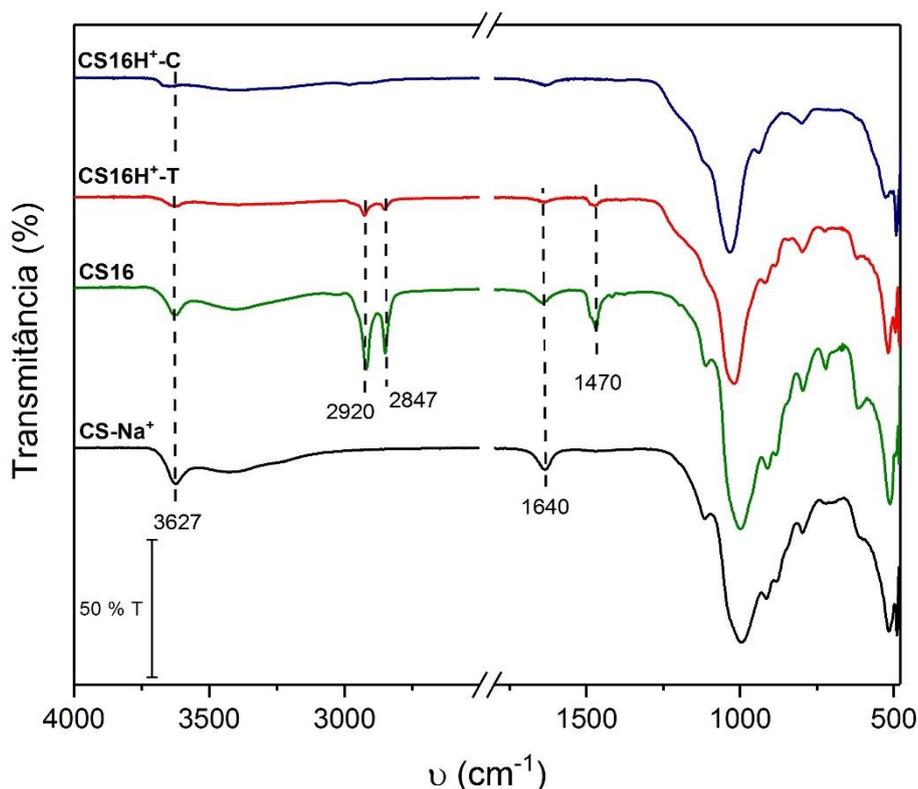


Figura 35. Espectros de FTIR dos materiais obtidos pela Metodologia B.

Ao contrário do que ocorreu nos materiais cujos resultados foram discutidos na sessão anterior, com a adição de TEOS não foi observado nenhum deslocamento das bandas do surfactante que são sensíveis a mudanças de conformação (CS16H⁺-T). Isto sugere-se que a acomodação do surfactante não é significativamente perturbada, além disso, a presença da reflexão (001) no material CS16H⁺-T indicando um ordenamento lamelar, e espaçamentos basais próximos a argila organofílica, confirmam esta hipótese. Conforme esperado, após a calcinação (CS16H⁺-C) percebe-se o desaparecimento das bandas atribuídas a presença de água e surfactante, confirmando que a calcinação foi bem sucedida. Em todos os espectros são observadas bandas associadas ao estiramento assimétrico ν_{as} (Si-O-Si) na região de 1200-800 cm^{-1} .

O material calcinado obtido (CS16H⁺-C) apresentou um espectro de RMN de ²⁹Si – CP-MAS bastante similar ao obtido com a metodologia anterior, e está representado na Figura 36. O primeiro sinal, em -92,0 ppm, foi associado às espécies Q² [(SiO)₂Si(OH)₂], relativo aos grupos silanóis geminais, e os outros dois sinais, em -100 ppm e -109 ppm, foram atribuídos às espécies Q³ [(SiO)₃Si(OH)] e Q⁴ [(SiO)₄Si], respectivamente, referentes aos grupos silanóis

simples e siloxanos presentes na matriz de sílica.⁹⁰ A partir da deconvolução e da área integrada dos picos, também foi possível fazer uma estimativa do percentual de cada uma dessas espécies no material. Os dados obtidos foram de 27% para a espécie Q² (silanóis geminais), 50% para Q³ (silanóis simples) e 23% de Q⁴ (siloxanos). Em comparação material obtido com a metodologia anterior, ambos possuem o mesmo percentual estimado de grupos silanóis, de forma que o material sintetizado pela metodologia B também se demonstra apto para modificação e funcionalização.

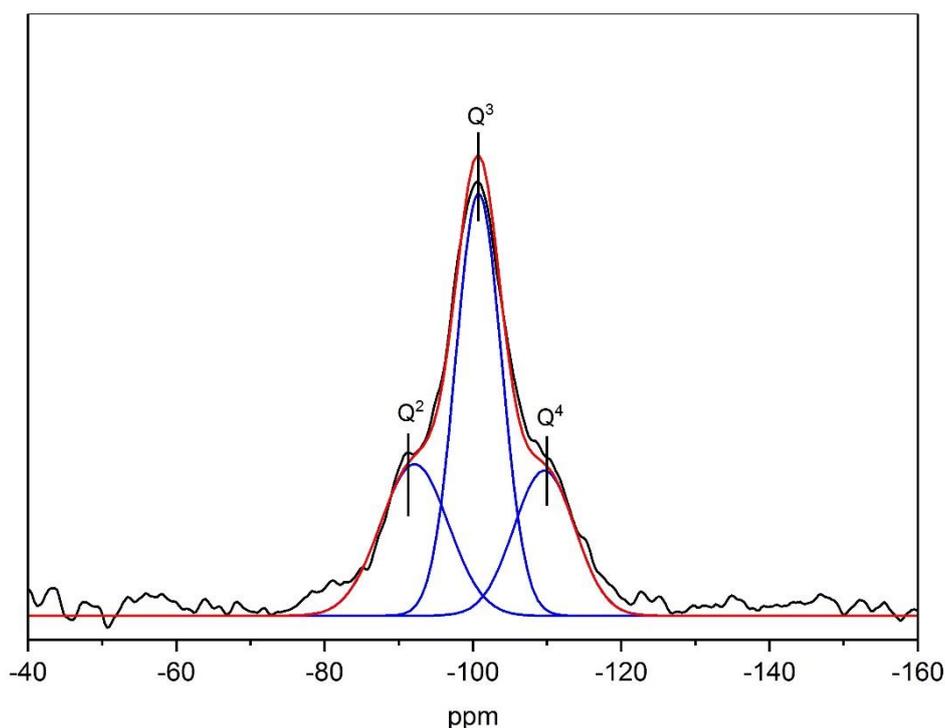


Figura 36. Espectro de RMN de ²⁹Si – CP-MAS do material CS16H⁺-C.

A análise das propriedades texturais do material calcinado (CS16H⁺-C) foi comparado com a argila de partida (CS-Na⁺) e as isotermas resultantes, assim como o gráfico da distribuição de tamanho de poros, estão representadas na Figura 37. O novo material apresenta isoterma do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, e apresenta um *loop* de histerese do tipo H3, característica de agregados de partículas na forma de placas com poros de geometria do tipo fenda.⁹¹ O perfil da isoterma da amostra CS16H⁺-C aponta uma maior quantidade de N₂ adsorvida comparada à argila de partida, e uma A_{BET} 178 m² g⁻¹ maior que a argila porosa CS16-C da metodologia A. O aumento na quantidade de N₂ adsorvida em pressões $p/p^0 < 4$ indicam um aumento na proporção de microporos e pequenos mesoporos. O aumento da quantidade de

N_2 adsorvida em pressões $p/p^0 > 4$ está relacionado com a formação de mesoporos maiores e pequenos macroporos, associado ao fenômeno de deslaminção, demonstrada pela difração de raios X. Na Figura 37 (b) é apresentada a distribuição de tamanho de poros para o material calcinado no qual é possível observar regiões de supermicroporos (1-1,5 nm), uma distribuição ampla na região entre pequenos e grandes mesoporos (5-50 nm). e pequenos macroporos (50-100 nm).

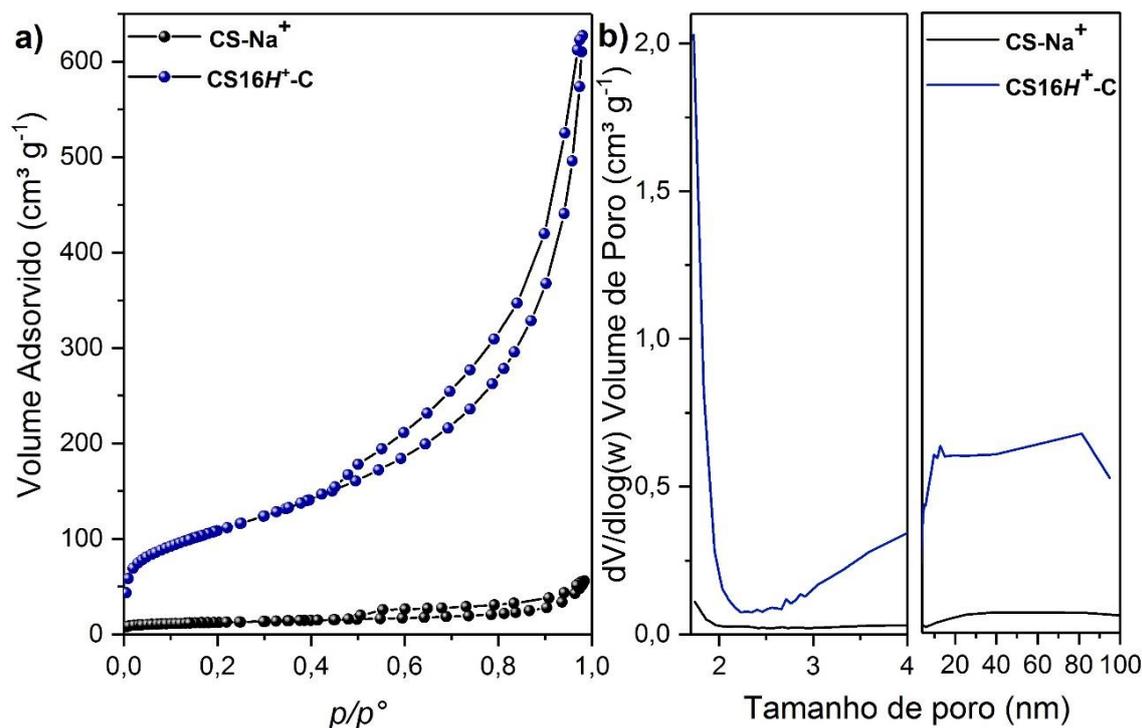


Figura 37. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (a) e distribuição de tamanho de poros BJH (b) do material $CS16H^+-C$ e da argila inicial.

A Tabela 7 apresenta as propriedades texturais do material calcinado comparado as propriedades da argila $CS-Na^+$. Um aumento expressivo da A_{BET} pode ser observado ($337 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), assim como o aumento nos valores de V_{micro} e V_{meso} . Os resultados obtidos por esta caracterização confirmam que o material apresenta uma maior acessibilidade quando comparado a argila de partida e com o material sintetizado pela metodologia A, e também concilia a presença de micro e mesoporos na sua estrutura.

Tabela 7. Propriedades texturais do material CS16H⁺-C em comparação com a argila CS-Na⁺.

Amostra	A_{BET} (m² g⁻¹)	V_{micro} (cm³ g⁻¹)	V_{meso} (cm³ g⁻¹)
CS-Na ⁺	44	0,007	0,078
CS16H ⁺ -C	381	0,008	1,08

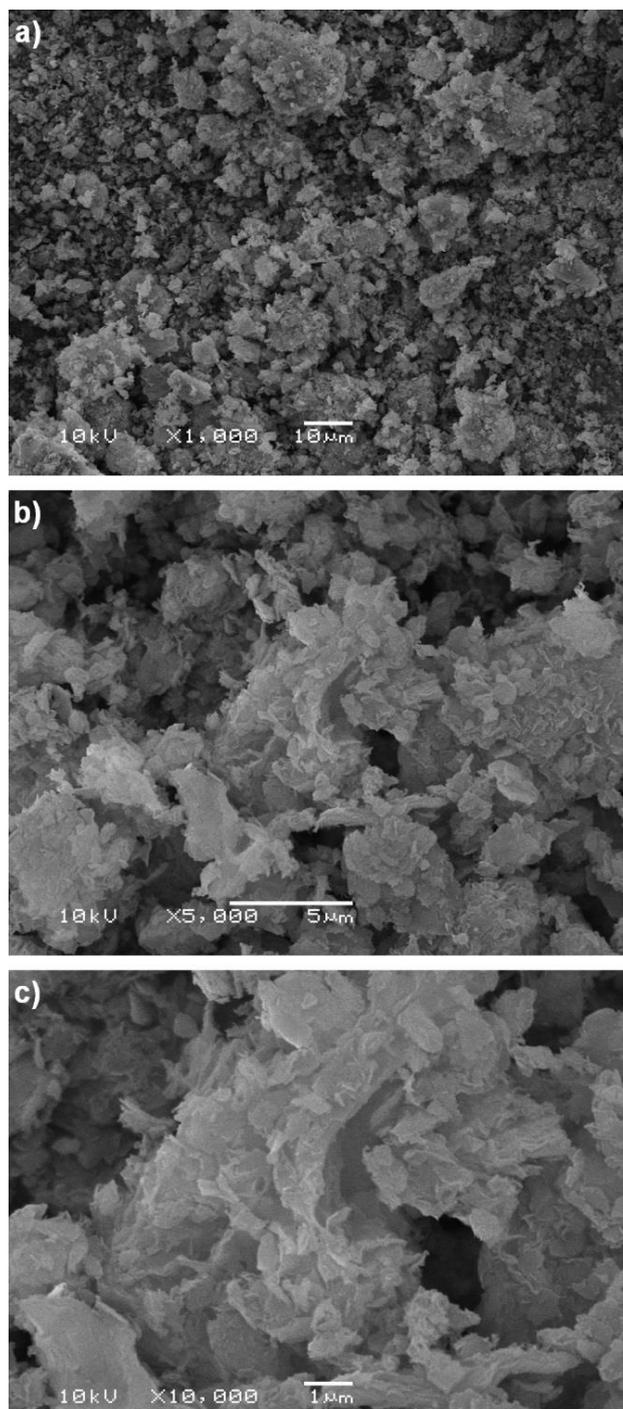


Figura 38. Imagens de MEV do material CS16H⁺-C em diferentes ampliações: 1.000x (a), 5.000x (b) e 10.000x (c).

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentada na Figura 38, em baixas magnificações observa-se uma diminuição no tamanho de partícula do material CS16H⁺-C, entre 7-13 μm, em relação a argila de partida, que apresentavam tamanhos de 25-60 μm (Figura 30a). Com o aumento da magnificação das imagens, é possível observar uma estrutura mais desordenada do material calcinado (Figura 38 b,c) em relação a CS-Na⁺ (Figura 30b), conforme esperado com a deslaminação do material.

Assim como as imagens adquiridas por MEV, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentadas na Figura 39, demonstram uma estrutura desordenada do material obtido (CS16H⁺-C) em relação ao material de partida (Figura 30a). Além disso, neste caso também não é mais possível observar uma contribuição relevante de sílica externa a região interlamelar, uma vez que são observadas, majoritariamente, partículas com hábitos lamelares com menos densidade de carga, ainda que mais moderada quando comparada ao material sintetizado pela metodologia A.

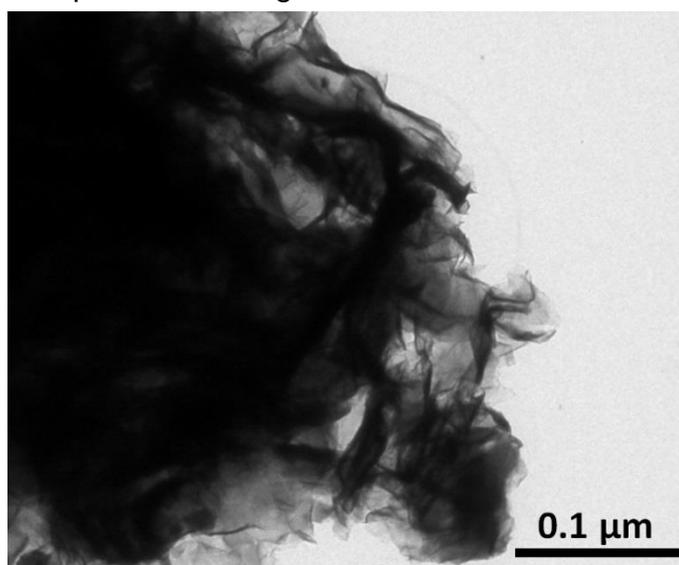


Figura 39. Imagens obtidas por MET do material CS16H⁺-C.

O controle da quantidade de água durante a síntese do material na metodologia B conduziu a formação de um material deslaminado, com uma contribuição moderada de sílica em torno das partículas confirmada pelos resultados de absorção atômica, com percentual de silício de 15,7% e menor em comparação com o material sintetizado pela metodologia A (%Si=30,7), conforme representado na ilustração da Figura 40. Isto pode ser constatado pelas análises microscópicas, bem como pela ausência da larga reflexão em

$2\theta = 15 - 30^\circ$, atribuída a presença de sílica amorfa, no difratograma do material. Além disso, foi observado um aumento significativo de acessibilidade do material, indicando uma estrutura de poros mais aberta, confirmada pela análise textual. No entanto, a análise da distribuição de tamanhos de poro ainda indica a formação de um material com uma contribuição majoritária de mesoporos formados pela agregação de partículas (mesoporosidade/macroporosidade interpartícula).

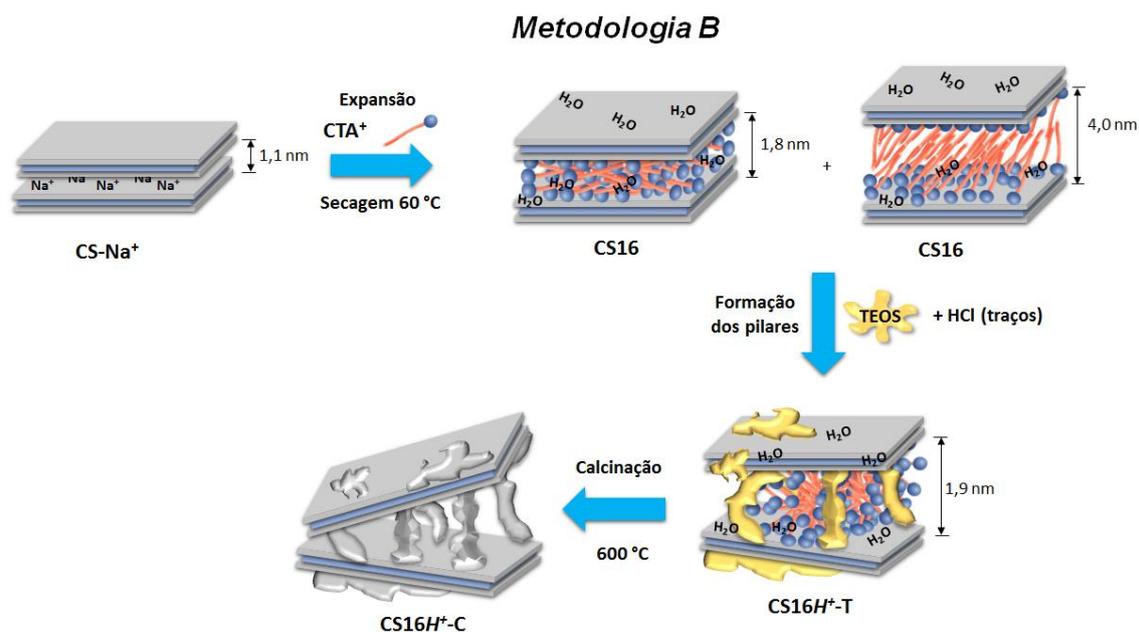


Figura 40. Esquema geral proposto para a síntese dos materiais obtidos através da Metodologia B.

Porém, visando obter uma acessibilidade interlamelar mais expressiva, em que a ordem de empilhamento lamelar ao longo do eixo *c* fosse mantida, optou-se por estudar um terceiro procedimento (Metodologia C), desta vez fazendo uso de uma amina neutra como co-surfactante. Os resultados obtidos serão discutidos na sessão a seguir.

5.1.3 Metodologia C

Os padrões de difração do material **CS16D** e dos materiais sintetizados a partir dele na metodologia C estão ilustrados na Figura 41 (a, b e c). Para o material modificado com a dodecilamina (**CS16D**), apresentado nos três difratogramas, é possível observar o deslocamento das reflexões basais (001), (002) e (003) para ângulos menores ($2\theta = 1,4^\circ$, $2,96^\circ$ e $4,45^\circ$, respectivamente)

em relação ao material antes da inserção da amina neutra (CS16), indicando um aumento no espaçamento basal para 5,96 nm. Este aumento pode estar relacionado com uma maior quantidade de material orgânico na região interlamelar, devido a presença da DDA, e uma conformação na forma de parafina bicamada acomodadas perpendicularmente às lamelas da argila, como ilustra a Figura 42. Valores similares de espaçamento basais (6,0 nm) já foram reportados utilizando argilas organofílicas e adicionando ácido esteárico.⁹² Além disso, pode-se constatar a presença de reflexões de padrão similar em $2\theta = 2,35^\circ$, $7,15^\circ$ e $21,7^\circ$ associadas a presença da dodecilamina no material.⁹³

Com a adição do TEOS em diferentes proporções em relação ao percentual de argila no material modificado, e a subsequente calcinação, é possível observar a presença da reflexão basal (001) em ângulos baixos no difratograma dos materiais para as três relações argila:sílica estudadas. Com a permanência dessas reflexões pode-se sugerir que, ao contrário do que foi observado nas duas metodologias anteriores em que a dodecilamina não foi utilizada, o material apresenta um ordenamento lamelar ao longo do eixo *c* mesmo depois da adição do alcóxido e o processo de calcinação. Esse resultado comprova a obtenção de materiais mais ordenados quando comparados com os materiais obtidos através das metodologias anteriores, e que não foi observado uma deslaminação completa dos materiais obtidos.

Além disso, foi possível constatar que para os três materiais sintetizados os valores de d_{001} aumentaram moderadamente com o aumento da quantidade de TEOS adicionada. Esse aumento pode estar associado ao fato de que com uma maior quantidade de alcóxido, mais sílica pode ser incorporada na região interlamelar, mantendo as lamelas da argila permanentemente separadas pelos pilares de sílica formados. Para os materiais calcinados CS16D-C(1:2,5) e CS16D-C(1:5) (Figura 40b e c), ou seja, com as maiores quantidades de TEOS adicionadas, pode-se notar o aparecimento de uma reflexão larga entre $2\theta = 20 - 35^\circ$, indicando uma maior contribuição de sílica amorfa nestes materiais. Porém, apesar disso pode-se afirmar que as modificações realizadas com esta metodologia também não modificam a estrutura cristalina da argila,

visto que as suas reflexões não basais (020, 110, 200, 130) se mantêm presentes nos padrões de DRX dos materiais modificados.

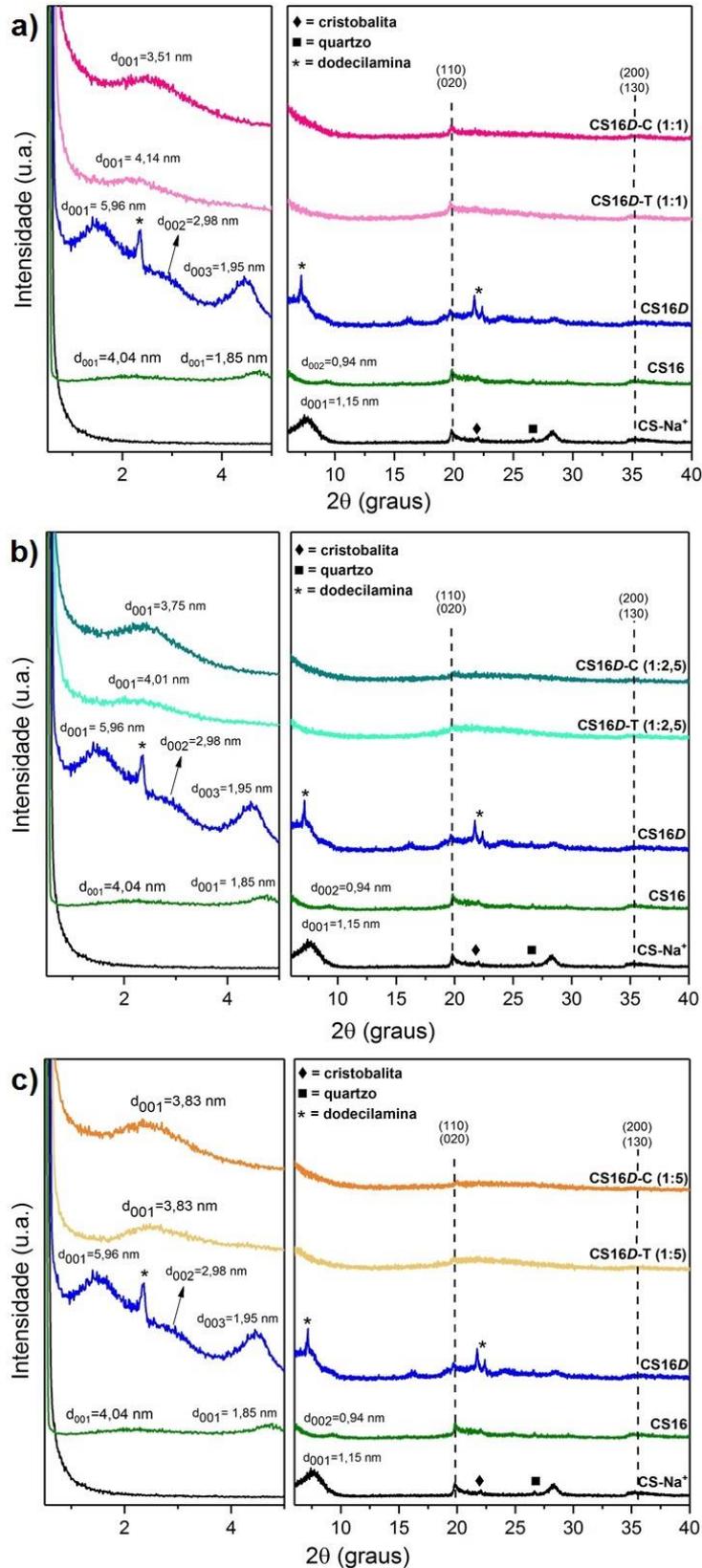


Figura 41. Padrões de difração dos materiais CS16D-C(1:1) (a), CS16D-C(1:2,5) (b) e CS16D-C(1:5) (c) e seus precursores.

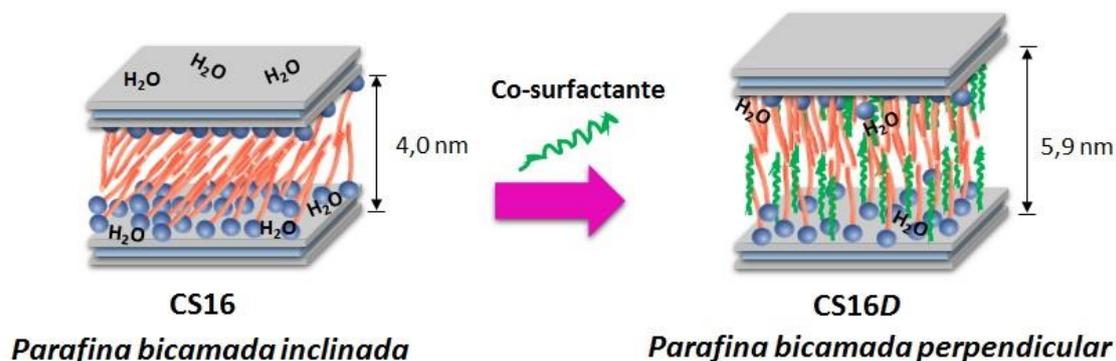


Figura 42. Conformação adotada pelo surfactante com a inserção da DDA.

Os materiais sintetizados através da metodologia C, seus precursores e a argila expandida modificada com dodecilamina (CS16D) foram caracterizados por análise termogravimétrica e os termogramas resultantes estão apresentados na Figura 43.

O termograma do material CS16D apresenta um primeiro evento de perda de massa (4,0%) entre 20-100 °C que está associado a eliminação da água. O segundo evento ilustra uma perda de 24,2%, entre 100-200 °C e está relacionado decomposição da dodecilamina. A decomposição do surfactante que apresenta interações fracas com a estrutura da argila e se encontra na região extra-galeria resultou em uma perda de massa de 16,2%, e ocorreu entre 200-400 °C. Entre 450-600 °C ocorre a eliminação do surfactante que interage fortemente com as lâminas da argila, e por isso se decompõe a temperaturas maiores (4,2%). Finalmente, entre 600-800 °C ocorre a condensação dos grupos silanóis, resultando em uma perda de 4,6%.

Após a inserção de TEOS em diferentes quantidades, os materiais CS16D-T(1:1), CS16D-T(1:2,5) e CS16D-T(1:5) apresentaram eventos de perda de massa bastante similares e nas mesmas faixas de temperaturas. Observou-se ainda que as temperaturas de decomposição dos compostos orgânicos foram maiores devido a interação dos mesmos com o TEOS. O primeiro evento de perda de massa desses materiais que ocorre entre 20-100 °C está associado a eliminação da água e do etanol formado na hidrólise e policondensação do TEOS. O segundo evento, relacionado a decomposição da dodecilamina, ocorreu desta vez entre 150-300 °C. A decomposição do surfactante que se encontra na região extra-galeria foi atribuída ao evento de perda de massa entre 300-400 °C. Na faixa de 400-500 °C ocorre a eliminação

do surfactante que apresenta interações fortes com a estrutura da argila. A condensação dos grupos silanóis resulta em uma perda de massa que ocorre entre 550-750 °C.

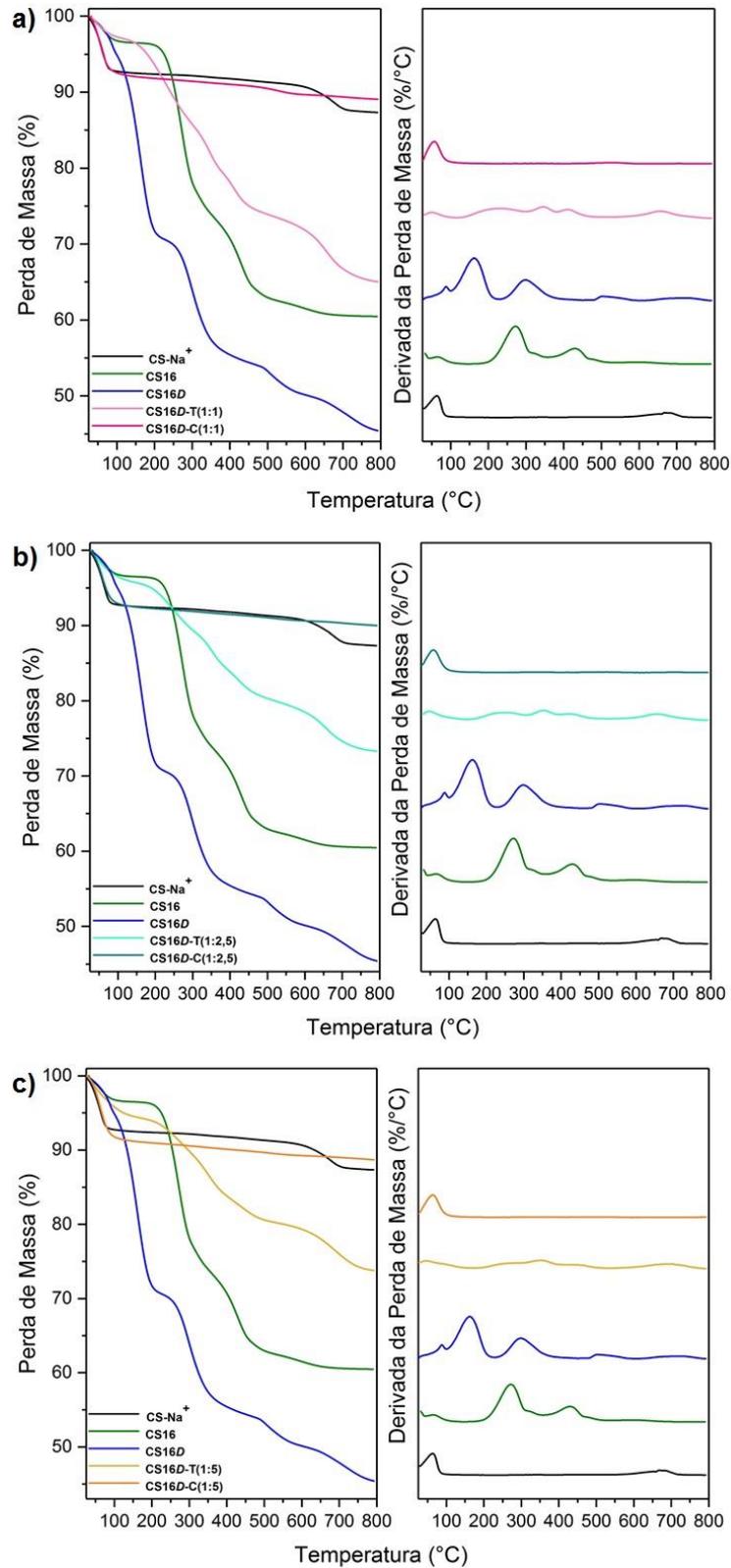


Figura 43. Curvas de Tg e dTg dos materiais CS16D-C(1:1) (a), CS16D-C(1:2,5) (b) e CS16D-C(1:5) (c) e seus precursores.

Nos termogramas referentes aos materiais calcinados CS16**D**-C(1:1), CS16**D**-C(1:2,5) e CS16**D**-C(1:5) é possível observar apenas dois eventos de perda de massa. O primeiro entre 20-150 °C está relacionado com a eliminação da umidade adsorvida, e o segundo, mais discreto, é referente a condensação dos grupos silanóis, que ocorre entre 650-800 °C. A ausência de eventos de perda de massa em temperaturas entre 200 – 600 °C indica que a decomposição completa do conteúdo orgânico desses materiais e comprova a eficiência da calcinação dos mesmos.

Os materiais sintetizados através da metodologia C também foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 44.

Além dos espectros dos materiais CS-Na⁺ e CS16, discutidos na sessão anterior, a Figura 44 apresenta o espectro do material CS16**D**, referente a argila organofílica modificada com dodecilamina (DDA). Além das bandas associadas aos modos vibracionais dos grupos funcionais do surfactante (CTA⁺), observa-se o surgimento de novas bandas em 3330 cm⁻¹, 1562 cm⁻¹ e na região de 1300 cm⁻¹. Ainda que de menor intensidade quando comparadas as demais, essas novas bandas confirmam a incorporação da amina neutra ao material.

Com a adição da fonte de silício (TEOS), observa-se a diminuição da intensidade das bandas referentes ao conteúdo orgânico devido ao aumento da contribuição de sílica no material, que aumenta a intensidade das bandas associadas ao estiramento assimétrico ν_{as} (Si-O-Si) na região de 1200-800 cm⁻¹, observadas em todos os espectros. Além disso, após a calcinação dos materiais, a ausência das bandas atribuídas aos modos vibracionais do surfactante e co-surfactante confirmam a eficiência da remoção dos mesmos.

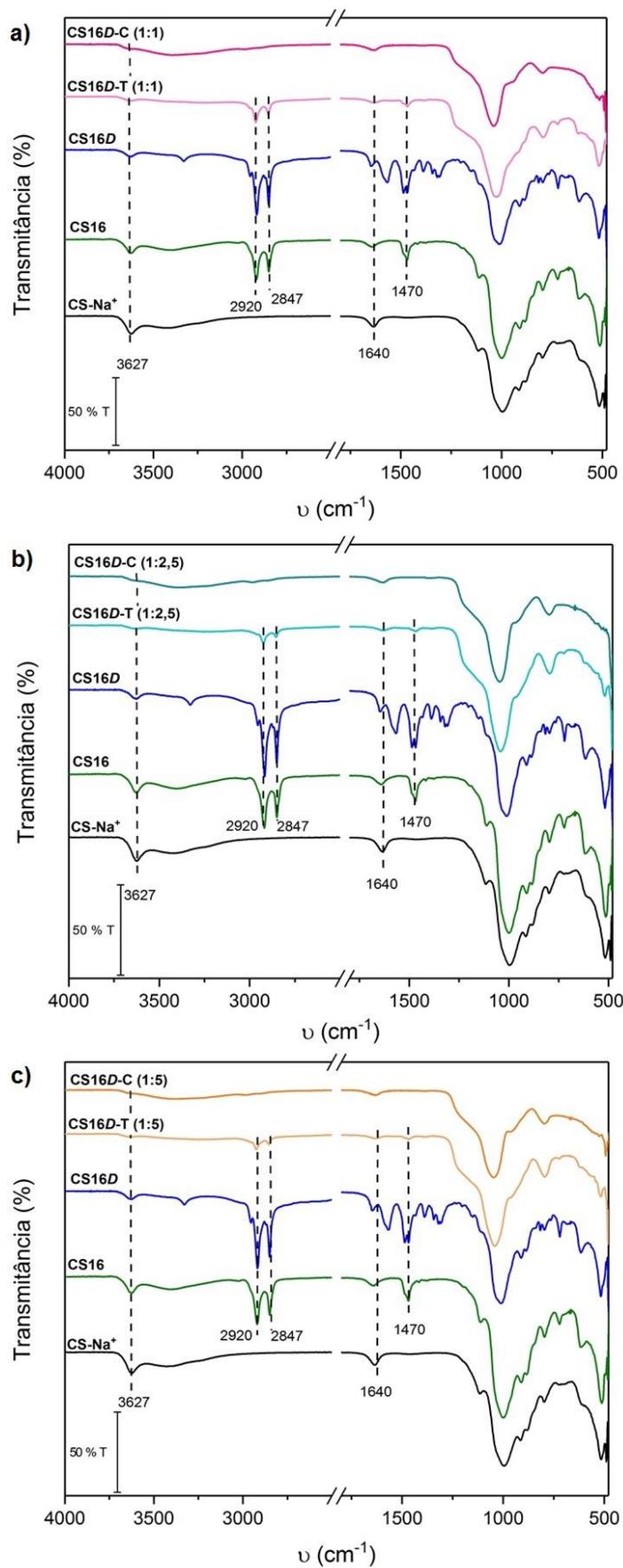


Figura 44. Espectros de FTIR dos materiais CS16D-C(1:1) (a), CS16D-C(1:2,5) (b) e CS16D-(1:5) (c) e seus precursores.

Nos espectros de RMN de ^{29}Si – CP-MAS dos materiais calcinados, apresentados na Figura 45, é possível observar a presença dos picos referentes às espécies Q^2 [silanol geminal, $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$], Q^3 [silanol simples, $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$] e Q^4 [siloxano, $(\text{SiO})_4\text{Si}$]. Os deslocamentos químicos dos picos de cada espécie em cada um dos materiais, bem como o percentual aproximado das mesmas, obtido através da deconvolução dos picos, está apresentado na Tabela 8.

A partir dos dados apresentados na Tabela 8, é possível constatar que os materiais apresentam composições similares quando se compara o percentual aproximado de cada espécie de silício. Foi possível observar que todos os materiais obtidos através da metodologia C contém grupos Q^2 (silanol geminal) e Q^3 (silanol simples) em abundância, o que atesta a possibilidade da modificação destes e conseqüentemente o ancoramento de novas espécies via ligação covalente.

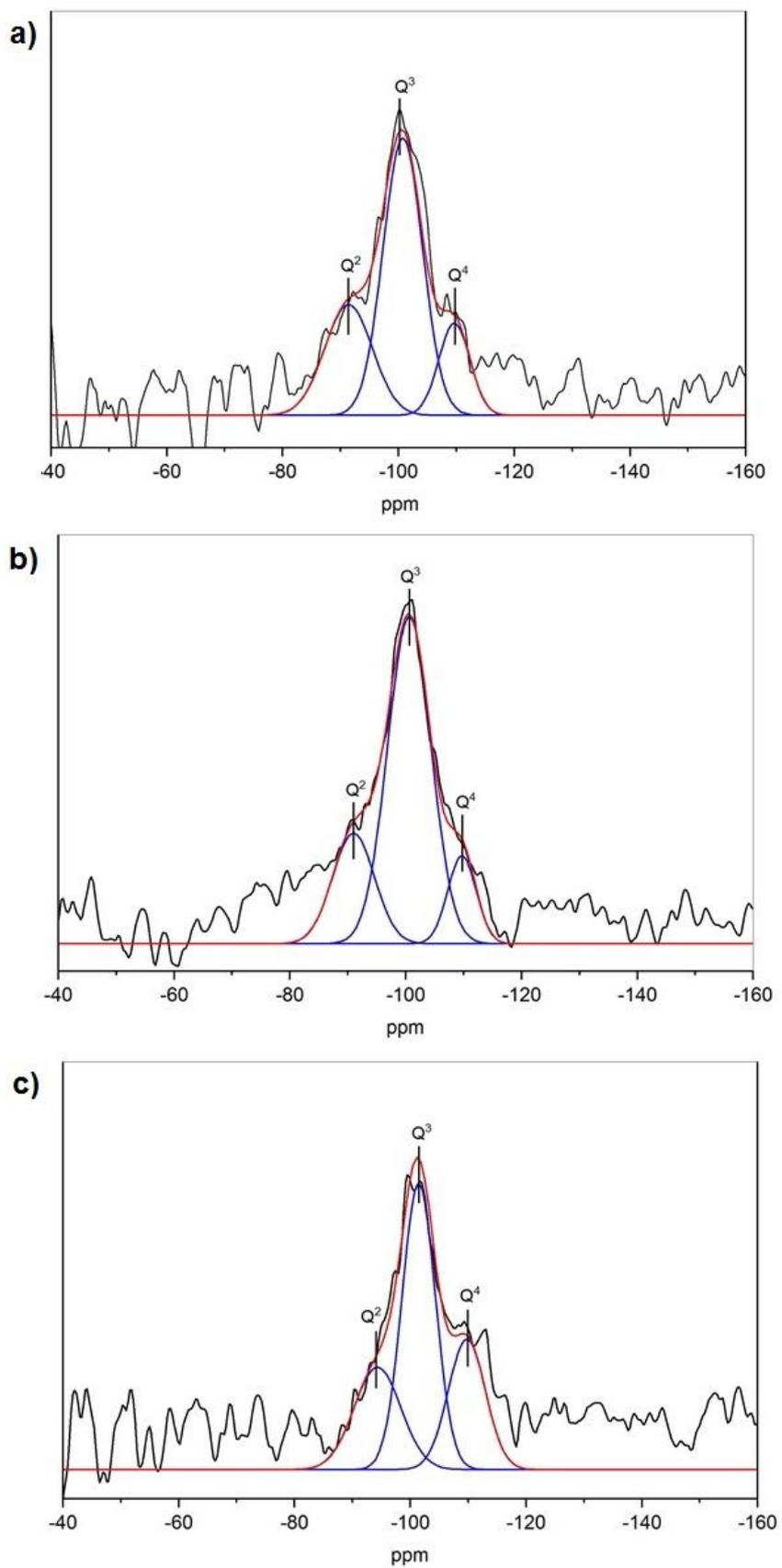


Figura 45. Espectros de RMN de ^{29}Si dos materiais calcinados CS16D-C(1:1) (a), CS16D-C(1:2,5) (b) e CS16D-C(1:5) (c).

Tabela 8. Deslocamentos químicos e percentuais aproximados das espécies Q², Q³ e Q⁴ dos materiais sintetizados a partir da metodologia C.

Material	Sinal	δ (ppm)	Área (%)
CS16 D -C (1:1)	Q ²	-90,7	22
	Q ³	-100,6	66
	Q ⁴	-109,7	12
CS16 D -C (1:2,5)	Q ²	-91,4	28
	Q ³	-100,7	57
	Q ⁴	-109,6	15
CS16 D -C (1:5)	Q ²	-94,3	25
	Q ³	-101,4	50
	Q ⁴	-109,7	25

As propriedades texturais dos materiais obtidos foram avaliadas através da adsorção e dessorção de N₂, e as isotermas resultantes bem como o gráfico da distribuição de tamanho de poros estão apresentados na Figura 46 (a e b, respectivamente). Os três materiais apresentam isotermas do tipo IV, com *loop* de histerese do tipo H3, indicando um aumento da porosidade. Todos os materiais apresentaram maior volume de N₂ adsorvido em baixas pressões quando comparados à argila de partida (CS-Na⁺).

Pode-se observar que os materiais apresentam uma distribuição de tamanho de poros na região de supermicroporos e pequenos mesoporos, entre 1,7 e 5 nm, os quais estão atribuídos a regiões de porosidade interlamelar causada pela inserção de pilares. Também é observando que o aumento do teor de TEOS utilizado conduz a uma gradual diminuição dos tamanhos de poros, sugerindo uma maior densidade de pilares localizados na região interlamelar. Além disso, é possível estimar os tamanhos das regiões de galeria formadas comparando as distribuições de poros máximas para os materiais CS16**D**-C (1:1) e CS16**D**-C (1:2,5) com os valores estimados para a região de galerias (espaçamento basal subtraído da espessura da lamela de argila individual, 0,96 nm) obtidos por DRX subtraindo os valores de espaçamento. Assim, os tamanhos da região de galerias de 2,5 nm são similares com a distribuição de tamanhos de poros máxima centrada em 2,4 nm, demonstrada na Figura 46b.

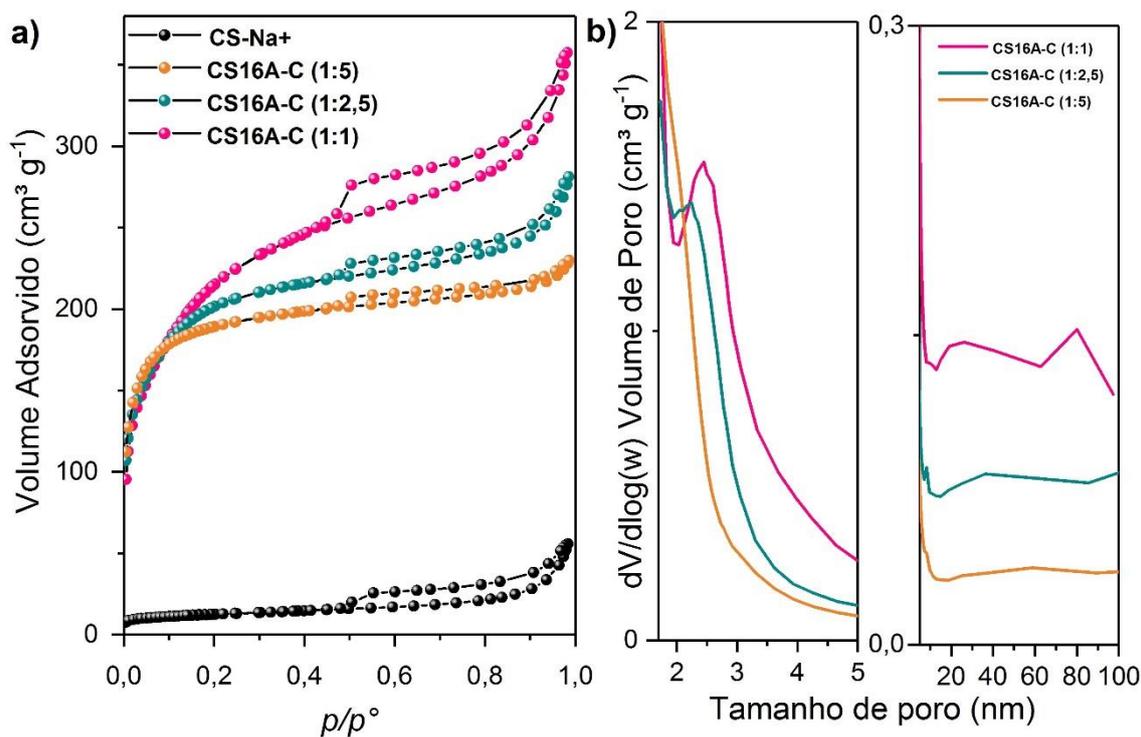


Figura 46. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ (a) e distribuição de tamanho de poros BJH (b) dos materiais obtidos através da metodologia C.

Na Tabela 9 estão apresentadas as propriedades texturais dos materiais obtidos comparadas com as da argila de partida. Pode-se observar que os materiais CS16D-C(1:1), CS16D-C(1:2,5) e CS16D-C(1:5) apresentaram valores de A_{BET} de 793, 754 e 734 m² g⁻¹, os quais são significativamente expressivos quando comparados com os materiais derivados das metodologias A e B. Além disso, quanto maior a quantidade de TEOS utilizada, maior a contribuição de microporos observada.

Tabela 9. Propriedades texturais dos materiais CS16D-C(1:1), CS16D-C(1:2,5) e CS16D-C em comparação com a argila CS-Na⁺.

Amostra	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V_{meso} (cm ³ g ⁻¹)
CS-Na ⁺	44	0,007	0,078
CS16D-C(1:1)	793	-	0,67
CS16D-C(1:2,5)	757	0,086	0,47
CS16D-C(1:5)	734	0,18	0,36

A partir da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas na Figura 47, é possível observar em baixas magnificações que, assim como ocorreu nas demais metodologias, o tamanho de partícula diminui após o procedimento em relação a argila CS-Na⁺.

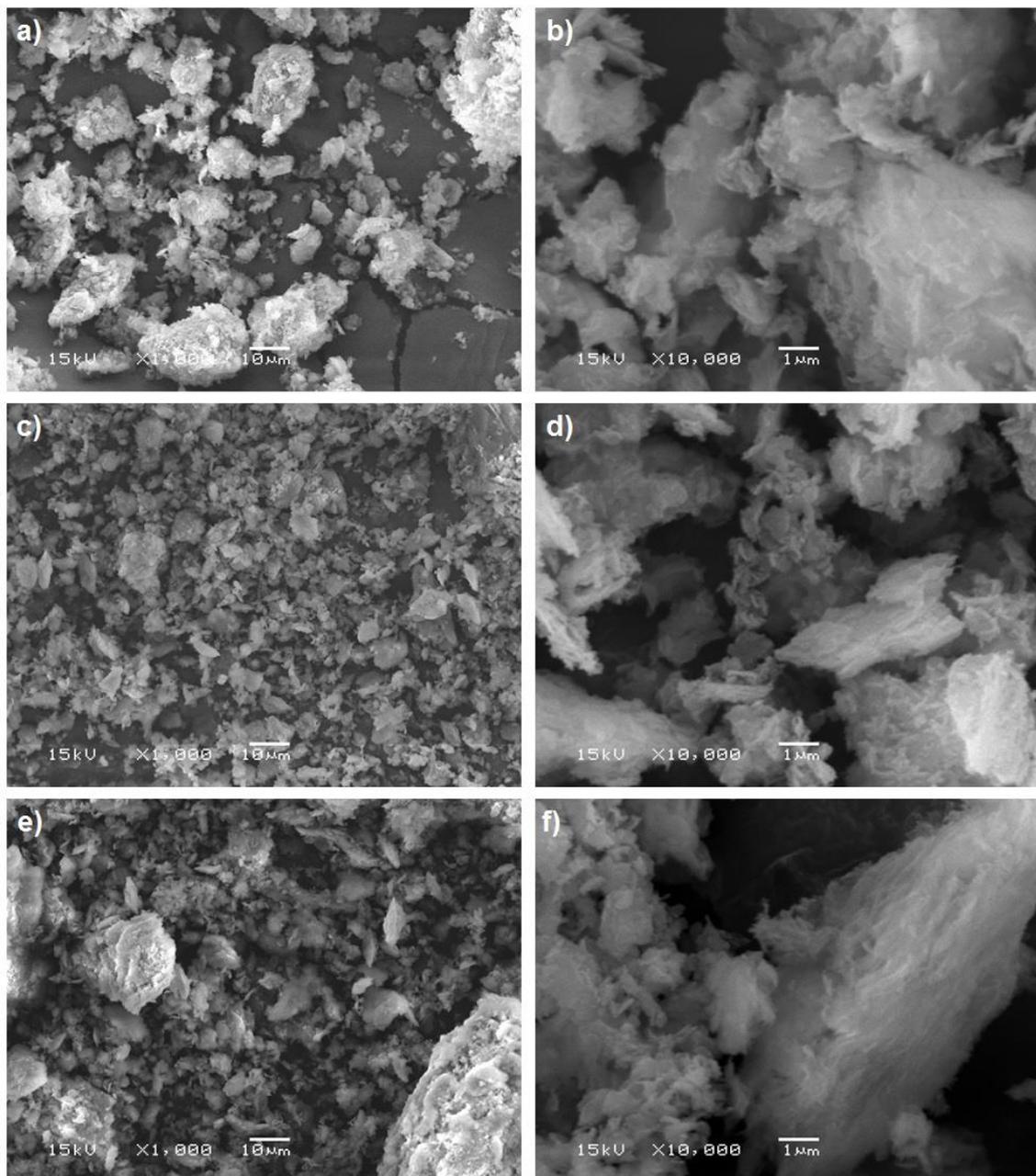


Figura 47. Imagens de MEV dos materiais CS16D-C(1:1) (a e b), CS16D-C(1:2,5) (c e d) e CS16D-C(1:5) (e e f).

Através da análise das imagens de MET exibidas na Figura 48, é possível observar em magnificações menores (Figura 48 a, c e e) que a contribuição de sílica amorfa aumenta proporcionalmente com a quantidade de TEOS que é adicionada na síntese. Em magnificações maiores, as imagens obtidas para os

materiais CS16**D**-C(1:1) e CS16**D**-C(1:2,5) demonstram a presença de lamelas da argila remanescentes que não foram expandidas. É possível observar um conjunto de lamelas agrupadas, cuja largura é igual a 4,31 nm (Figura 48b), referente ao tamanho de quatro lâminas espaçadas pelos cátions compensadores de carga (nesse caso o Na⁺), e o espaçamento basal entre as lâminas observado é de 1,4 nm. Na imagem referente ao material CS16**D**-C(1:5) (Figura 48f) é mais difícil de identificar a presença das lâminas devido ao excesso de sílica amorfa observado nas imagens. Entretanto, foi possível notar que o espaçamento basal das lâminas que aparecem nas imagens capturadas é um pouco maior do que os constatados nos materiais anteriores, porém também não é o mesmo calculado pela difratometria de raios X.

Ainda que os espaçamentos basais observados nas imagens de MET não sejam os mesmos calculados por DRX, pode-se afirmar com base no conjunto de caracterizações, em especial das análises texturais, que foram obtidos materiais com um aumento expressivo na acessibilidade em relação a argila de partida e aos materiais sintetizados através das metodologias A e B. Além disso, foi observada a influência do uso da dodecilamina como co-surfactante na estrutura das argilas quimicamente modificadas, visto que a ordem de empilhamento lamelar foi mantida mesmo após a adição da fonte de silício e posterior calcinação, como é ilustrado na Figura 49, além de resultar em materiais que apresentam uma distribuição de tamanho de poros uniforme na região de supermicroporos e pequenos mesoporos. Alguns autores reportam que o uso da amina neutra como co-surfactante vai além da sua atuação como *template*, e justificam essas melhoras nas propriedades texturais dos materiais atribuindo às aminas a função de catalisar a policondensação do TEOS.^{90,94,95} Ademais, ficou clara a influência da proporção entre a argila de partida e a quantidade de alcóxido de silício utilizada na síntese na estrutura e nas propriedades texturais dos materiais. Esta influência também fica clara ao observar os resultados de absorção atômica, que indicam que percentuais de silício aumentam com a quantidade de TEOS adicionada, resultando em 22,2, 27,4 e 54,7% para os materiais CS16**D**-C(1:1), CS16**D**-C(1:2,5) e CS16**D**-C(1:5), respectivamente. Observou-se que quando foi utilizada uma menor quantidade

de TEOS (CS16D-C(1:1)), foi obtido um material com maior área específica, e uma distribuição mais estreita de tamanho de poros.

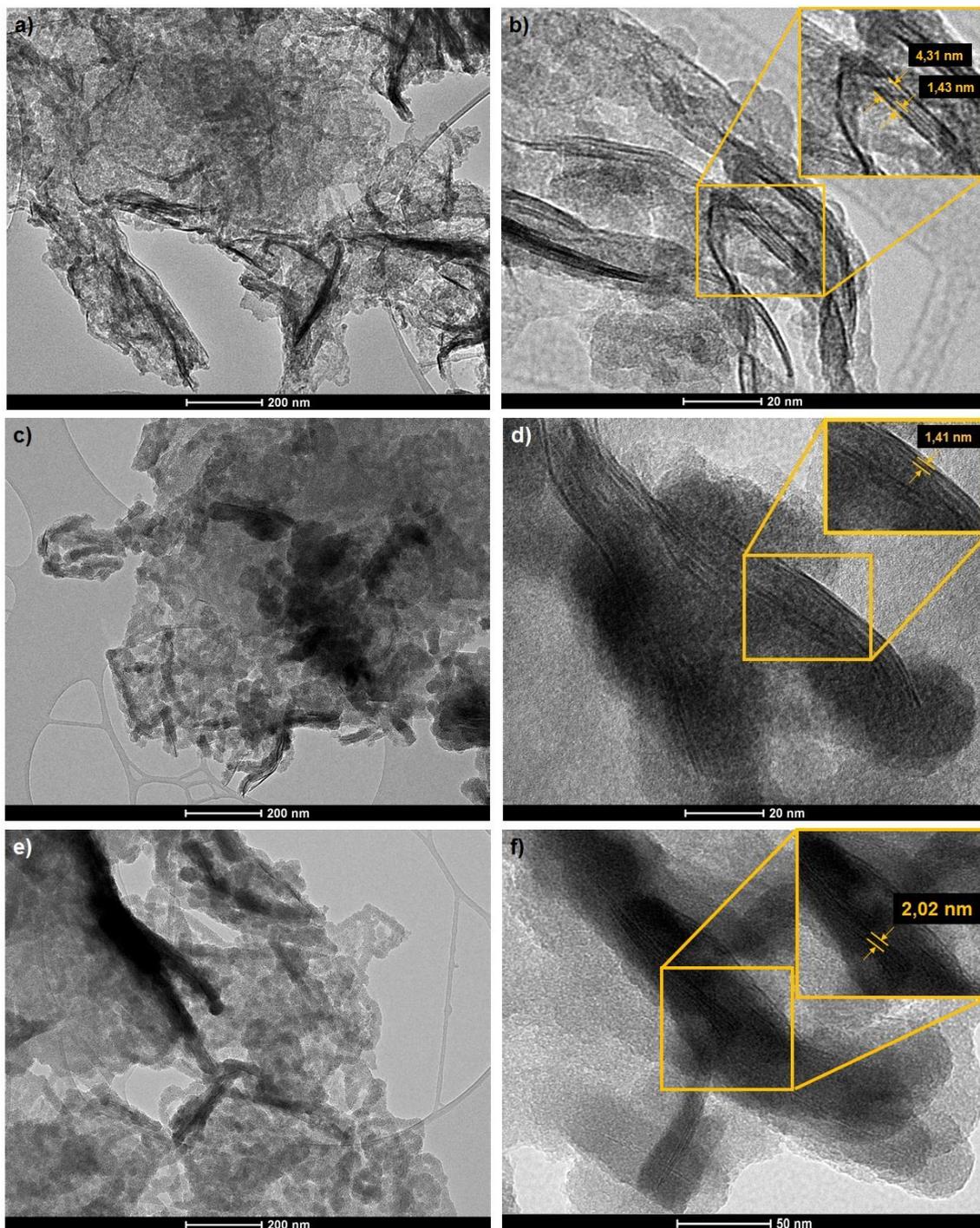


Figura 48. Imagens de MET dos materiais CS16D-C(1:1) (a e b), CS16D-C(1:2,5) (c e d) e CS16D-C(1:5) (e e f).

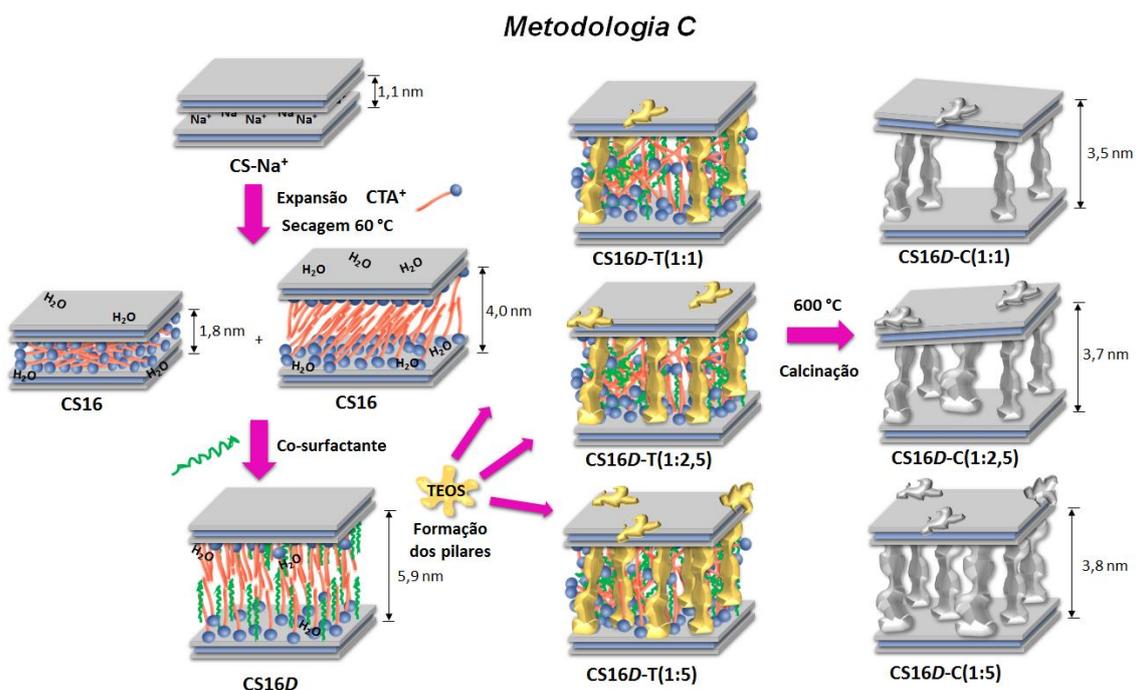


Figura 49. Esquema geral proposto para a síntese dos materiais obtidos através da Metodologia C.

Por meio das metodologias A, B e C foram sintetizados materiais com distintas morfologias e propriedades texturais. Os materiais CS16-C e CS16H⁺-C exibiram o fenômeno de deslaminção, e conseqüentemente a perda do seu caráter bidimensional. Já os materiais sintetizados através da metodologia C demonstraram maior grau de ordenamento lamelar, uma vez que as reflexões basais, características de materiais bidimensionais estão presentes. Após caracterizados, os materiais sintetizados CS16-C, CS16H⁺-C e CS16D-C(1:1), juntamente com a argila CS-Na⁺, foram selecionados para heterogeneização do ligante no decorrer deste trabalho.

5.2 Caracterização do Precursor Catalítico Homogêneo

Inicialmente o ligante β-diimina foi sintetizado via adição nucleofílica da anilina à 2,4-pentanediona, catalisada pelo ácido clorídrico. O mecanismo de formação da imina a partir de uma amina primária e uma cetona está representada na Figura 50. Primeiramente, a amina adiciona-se ao grupo carbonila da cetona, formando um intermediário tetraédrico (I). Posteriormente ocorre a transferência intermolecular do próton do nitrogênio para o oxigênio, produzindo um aminoálcool (II). Em meio ácido, a protonação do oxigênio forma um bom grupo abandonador (H₂O), e a saída deste grupo gera o íon imínio (III).

Finalmente, a transferência de um próton desta espécie para a água regenera o íon hidrônio (espécie catalítica) e gera a imina desejada (IV).

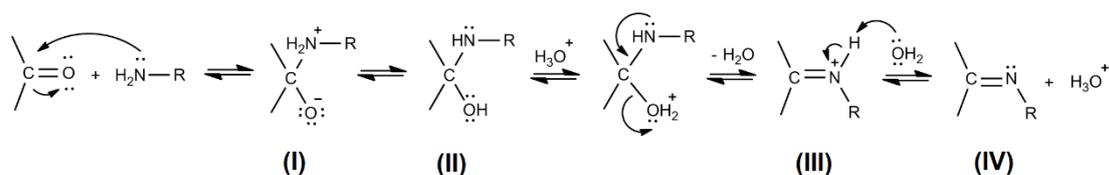


Figura 50. Mecanismo de formação da imina.

O complexo de níquel foi sintetizado a partir da coordenação do ligante β -diimina bidentado ao centro metálico através da adição do aduto $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$. O ligante bidentado é do tipo LL e doa 4 elétrons ao metal. Os dois ligantes Br^- , também coordenados ao níquel, são do tipo X, e cada um doa um elétron ao metal. Ao total, o complexo sintetizado possui 16 elétrons de valência, é paramagnético e apresenta geometria tetraédrica.

O ligante foi caracterizado por Análise Elementar (CHN), Ressonância Magnética de Hidrogênio (RMN de ^1H) e Espectroscopia no Infravermelho. O espectro obtido por esta última técnica foi posteriormente comparado ao do complexo homogêneo de níquel sintetizado como forma de caracterização.

As porcentagens mássicas obtidas pela análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram comparadas aos valores teóricos previstos pela estrutura esperada, expostos na Tabela 10. Com base nos dados apresentados, observa-se que os valores experimentais adquiridos são aproximados aos valores teóricos para o ligante sintetizado, indicando que estrutura foi obtida na sua forma pura.

Tabela 10. Valores teóricos e experimentais obtidos por análise elementar para o ligante β -diimina.

Elemento	Valor Teórico (%)	Valor Experimental (%)
C	81,56	82,21
H	7,25	7,29
N	11,20	12,21

Os dados de deslocamento químico (δ) obtidos pelo RMN de ^1H do ligante foram comparados aos da literatura e os valores em questão estão expressos na Tabela 11. Além disso, os sinais foram atribuídos aos seus respectivos hidrogênios destacados na estrutura ilustrada na Figura 51.

Tabela 11. Dados de deslocamento químico obtidos por RMN de ^1H do ligante sintetizado.

	Atribuições	δ (ppm)	δ (ppm) ⁹
1	s, 1H, N-H	12,70	12,72
2	t, 4H, <i>m</i> -ArH	7,28	7,30
3	t, 2H, <i>p</i> -ArH	7,04	7,06
4	d, 4H, <i>o</i> -ArH	6,97	6,97
5	s, 1H, β -CH	4,88	4,89
6	s, 6H, α -CH ₃	2,00	2,02

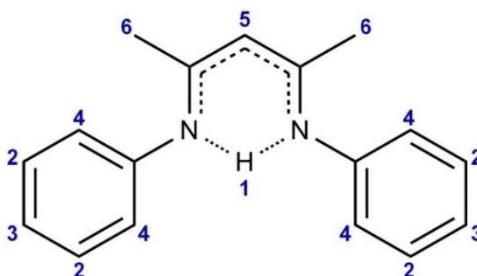


Figura 51. Estrutura do ligante sintetizado com os hidrogênios atribuídos aos sinais apresentados na Tabela 11.

A presença do sinal em 12,70 ppm, entrada 1 da Tabela 11, atribuído ao átomo do hidrogênio ligado ao nitrogênio confirma o tautomerismo imino-enamina descrito por Brownstein¹⁸, ilustrado previamente na Figura 4 da revisão bibliográfica. Esta observação também é corroborada pela presença da banda de deformação angular referente a ligação N-H em 1484 cm^{-1} no espectro de infravermelho do ligante. Além desta, outras bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos funcionais presentes na molécula em questão foram atribuídas aos valores de número de onda (cm^{-1}) em que aparecem no espectro, e estão exibidos na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de número de onda das bandas do espectro de infravermelho do ligante, atribuídos aos seus respectivos grupos funcionais.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3080-2960	C-H de aromáticos
2918	C-H de metilas
1637	C=N
1555	C=C
1480	N-H

O complexo homogêneo também foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e o espectro obtido foi comparado com o do ligante de partida, e ambos estão ilustrados na Figura 52.

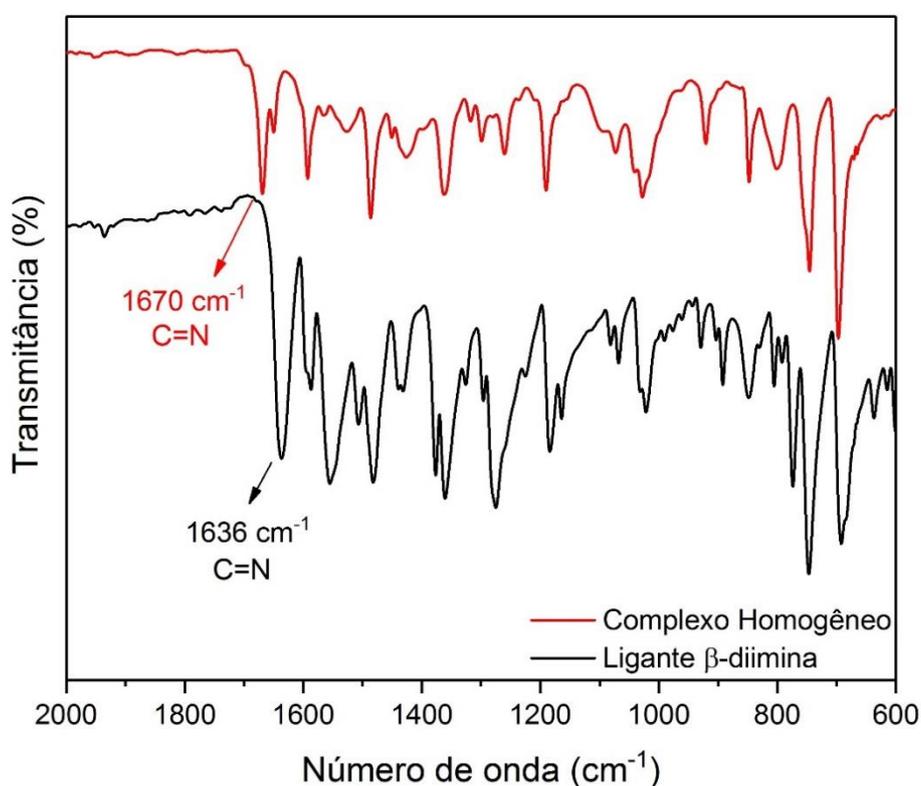


Figura 52. Espectros de infravermelho do ligante β -diimina e do respectivo complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

O espectro de infravermelho do ligante apresenta uma banda intensa referente a ligação C=N em 1636 cm⁻¹. A complexação do níquel no ligante gera um aumento na frequência da banda associada a ligação C=N para 1670 cm⁻¹. Era esperado que a energia associada às vibrações desta ligação em iminas diminuísse após a complexação com metais, porém, o aumento de energia observado indica uma mudança na estrutura conjugada do ligante livre

(enamina) para uma estrutura não-conjugada do ligante quando coordenado ao centro metálico (diimina). O deslocamento observado desta banda no espectro evidencia a complexação do níquel no ligante e comprova a síntese bem sucedida do complexo homogêneo desejado.

5.3 Caracterização dos Precursores Catalíticos Heterogeneizados

Os materiais heterogeneizados foram caracterizados por análise elementar (CHN), adsorção e dessorção de N₂, análise termogravimétrica (TGA) e por ressonância magnética nuclear de silício (RMN ²⁹Si – CP-MAS).

A partir do percentual de nitrogênio obtido para cada uma das amostras pela análise elementar, foi possível calcular a quantidade de ligante β-diimina incorporado via ligação covalente ao material e os resultados são mostrados na Tabela 13. Além disso, as propriedades texturais dos materiais após a heterogeneização foram avaliadas por adsorção e dessorção de N₂ e as isotermas resultantes estão apresentadas na Figura 53. Foi possível observar que, exceto para o material CS16H⁺-C, quanto maior a área específica do suporte, e também maior o percentual de espécies Q² e Q³, ou seja, silanóis presentes da matriz de sílica capazes de promover o ancoramento do ligante funcionalizado, maior foi o percentual de conteúdo orgânico incorporado.

Além disso, para todos os materiais foi observada a diminuição da área específica após o ancoramento do ligante. Essa diminuição foi acompanhada pela redução dos valores de volume de micro e mesoporos, associada ao bloqueio parcial dos mesmos devido a presença das moléculas de ligante incorporados. Este decréscimo nos valores de volume de mesoporos somente não foi observado quando o suporte utilizado na heterogeneização foi a argila sódica CS-Na⁺, fato que pode ser explicado devido a porosidade deste material ser majoritariamente interpartículas, e não entre as lamelas. Dessa forma, o ligante ancorado não tem dimensões suficientes para bloquear estes poros, fazendo com que não haja alterações no volume desses grandes mesoporos e macroporos.

Tabela 13. Propriedades texturais e conteúdo orgânico dos materiais heterogeneizados.

Amostra	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	$Q^2 + Q^3$ (%)	Conteúdo Orgânico ($\mu mol g^{-1}$ de material) ^a
CS-Na ⁺	44	0,007	0,07	-	-
L-CS-Na ⁺ ^b	27	-	0,07	-	103,5
CS16-C	203	0,037	0,22	70	-
L-CS16 ^b	52	-	0,1	-	132,1
CS16H ⁺ -C	381	0,008	1,08	77	-
L-CS16H ⁺ ^b	245	-	0,61	-	39,2
CS16D-C	793	-	0,67	88	-
L-CS16D ^b	416	-	0,21	-	267,8

^a Quantidade de ligante incorporado ao material: calculado usando o percentual de nitrogênio (%N) obtido através da análise elementar.

^b Materiais contendo o ligante ancorado covalentemente.

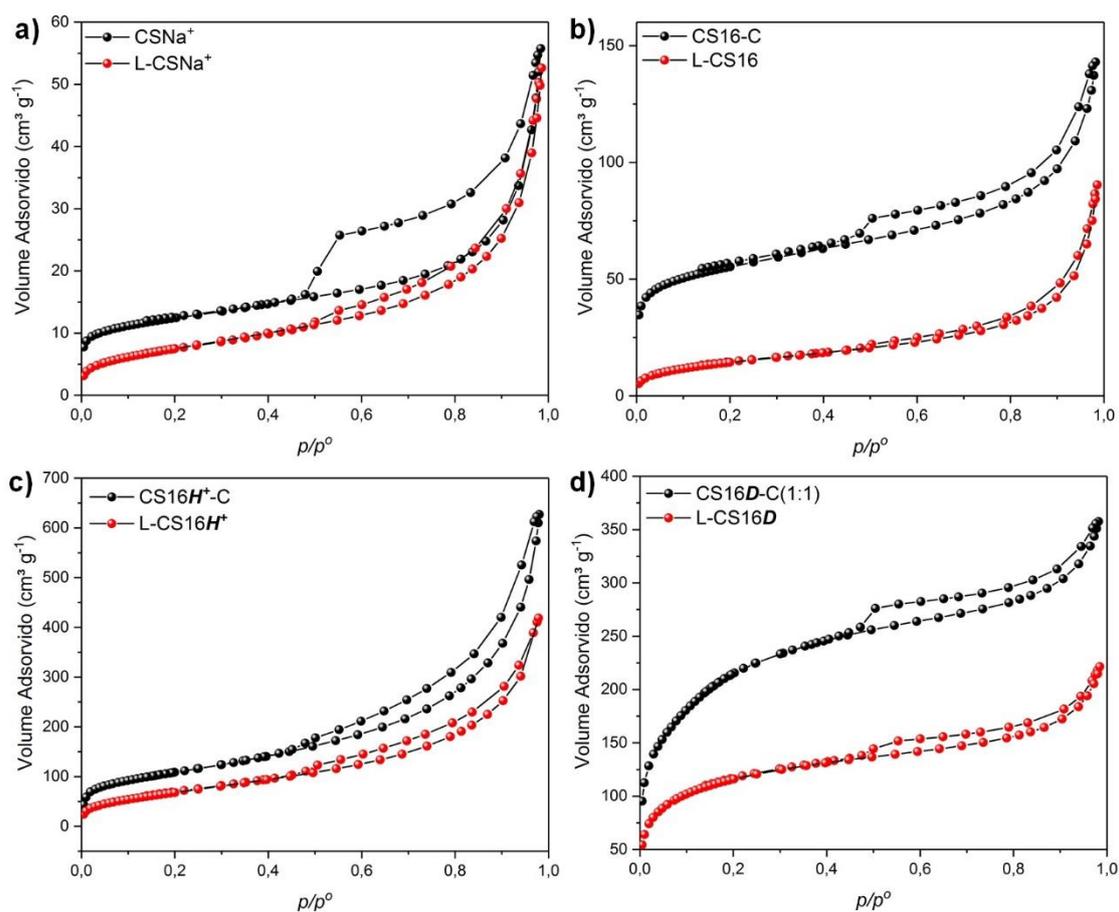


Figura 53. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ para os materiais antes (em preto) e depois (em vermelho) da heterogeneização.

Os espectros de RMN de ^{29}Si – CP-MAS dos materiais heterogeneizados foram comparados aos espectros dos materiais calcinados antes do ancoramento do ligante, e estão todos apresentados na Figura 54. Os espectros da argila de partida CS-Na^+ e do material heterogeneizado utilizando a mesma como suporte (L-CSNa^+), apresentaram ruído excessivo e não puderam ser adquiridos nas condições de análise testadas, por isso não estão apresentados neste trabalho.

Comparando os materiais CS16-C (Figura 54a) e L-CS16 (Figura 54b), antes e depois da heterogeneização, respectivamente, observa-se uma diminuição expressiva na intensidade do pico referente as espécies Q^2 [silanol geminal, $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$] e um aumento relevante na intensidade do pico relacionado as espécies Q^4 [siloxano, $(\text{SiO})_4\text{Si}$], consequência do consumo dos grupos silanóis para formação dos grupos siloxanos. Além disso, foi constatado o surgimento de novos sinais no espectro, associados aos diferentes modos de ligação covalente entre carbono e silício (C-Si) que comprovam o ancoramento do ligante funcionalizado na superfície do suporte. O primeiro sinal, em $-49,3$ ppm, está relacionado com a presença de espécies T^1 [$\text{C-Si}(\text{OSi})(\text{OH})_2$]. O pico em $-57,7$ ppm foi atribuído às espécies T^2 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})$] e o sinal em $-65,5$ ppm está relacionado com os grupos T^3 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_3$].

Realizando o mesmo comparativo entre materiais $\text{CS16H}^+\text{-C}$ (Figura 54c) e L-CS16H^+ (Figura 54d), antes e depois do ancoramento do ligante respectivamente, um comportamento semelhante pode ser observado. Nota-se o surgimento de novos sinais no espectro: em $-50,9$ ppm referente aos grupamentos T^1 [$\text{C-Si}(\text{OSi})(\text{OH})_2$], em $-58,1$ ppm, atribuído as espécies T^2 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})$], e o segundo em $-66,1$ ppm, associado aos grupos T^3 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_3$]. Da mesma forma que nos materiais discutidos acima, a presença destes novos picos no espectro do material heterogeneizado confirma a ligação covalente entre o ligante e o suporte, que foi ancorado a partir do consumo dos grupos silanóis e formação dos grupos siloxanos.

Finalmente para os materiais CS16D-C (Figura 54e) e L-CS16D (Figura 54f), observa-se não só um aumento significativo na intensidade do sinal atribuído às espécies Q^4 [siloxano, $(\text{SiO})_4\text{Si}$], como também o consumo expressivo dos grupos Q^2 [silanol geminal, $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$]. Este resultado é coerente com os obtidos por análise elementar, apresentados na Tabela 13, que

demonstram que este material foi o que apresentou a maior quantidade de ligante incorporado na sua superfície. Além disso, nota-se o aparecimento de novos sinais no espectro do material heterogeneizado, em -49,2 ppm, referente aos grupos T^1 [$C-Si(OSi)(OH)_2$], em -57,7 ppm associado às espécies T^2 [$C-Si(OSi)_2(OH)$] e em -66,2 ppm atribuído aos grupos T^3 [$C-Si(OSi)_3$], comprovando o ancoramento das moléculas de ligante na superfície do suporte.

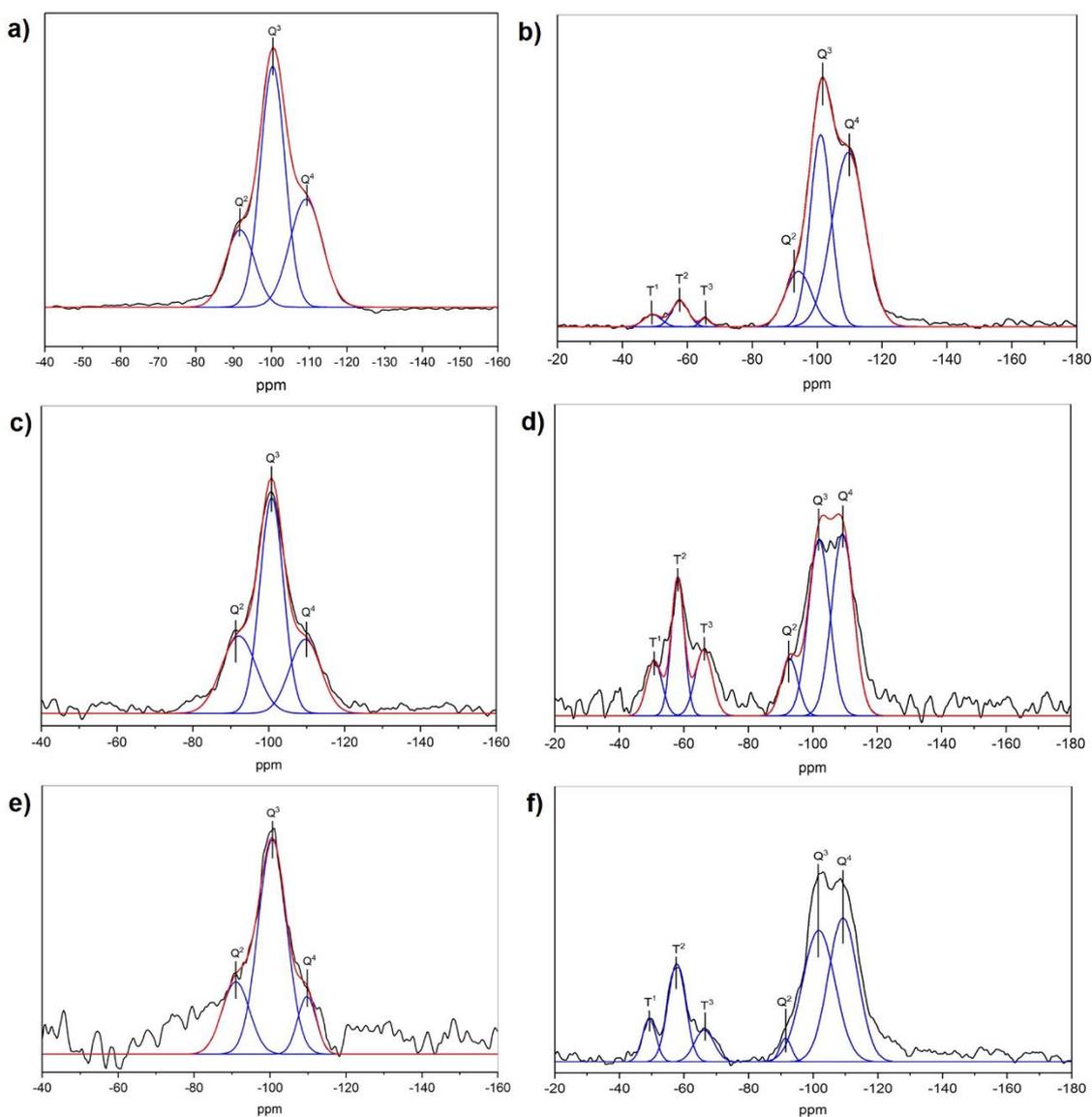


Figura 54. Espectros de RMN de ^{29}Si dos materiais CS16-C (a), L-CS16 (b), CS16 H^+ -C (c), L- CS16 H^+ (d), CS16D-C (e) e L-CS16D (f).

Os termogramas do ligante sintetizado e dos materiais heterogeneizados estão apresentados na Figura 55. Observa-se que a decomposição do ligante (Figura 55a) ocorre entre 150-300 °C. Após a heterogeneização dos materiais, a decomposição do material orgânico ocorre em temperaturas maiores (Figura 55b), iniciando em aproximadamente 350 °C, o que indica uma maior resistência térmica dos materiais devido ao ancoramento via ligação covalente do ligante na matriz dos suportes inorgânicos. Com base nos resultados de análise elementar, adsorção e dessorção de N₂, RMN de ²⁹Si – CP-MAS e análise termogravimétrica é possível afirmar que o ligante foi ancorado com sucesso nas matrizes das argilas quimicamente modificadas.

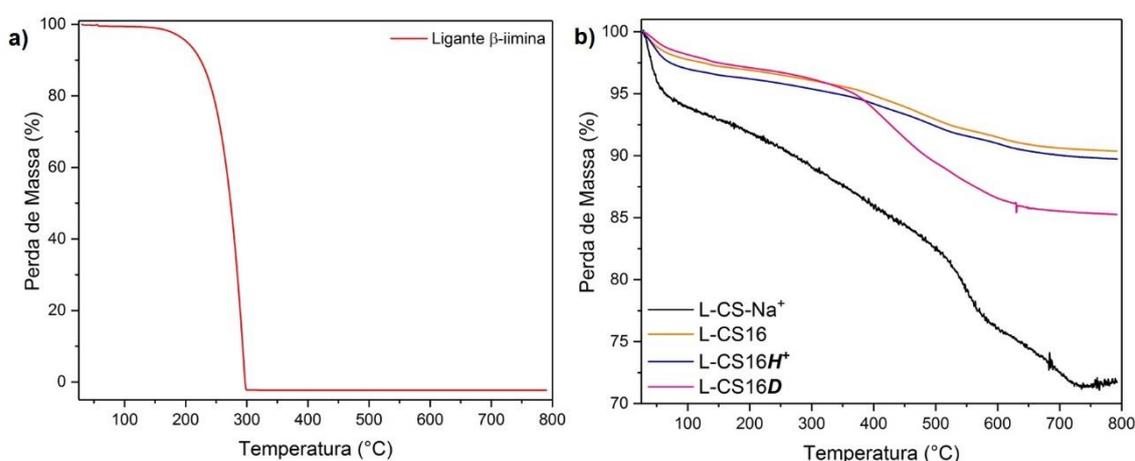


Figura 55. Curvas de Tg do ligante β -diimina (a) e dos materiais heterogeneizados (b).

A partir da quantidade de ligante incorporada em cada material, calculada com base nos resultados da análise elementar dos materiais heterogeneizados, foi calculada a quantidade necessária de aduto, cuja síntese está descrita no item 4.2.2., para a síntese dos complexos de níquel heterogeneizados. O cálculo foi realizado considerando 50% de excesso de aduto para garantir que o número máximo de moléculas do ligante ancorado na superfície da sílica se coordenasse às espécies níquel. Devido à baixa quantidade de ligante incorporado ao material L-CS16H⁺, optou-se por não realizar a síntese do complexo heterogeneizado a partir deste que, portanto, não foi utilizado como suporte catalítico. Assim sendo, apenas os materiais L-CS-Na⁺, L-CS16 e L-CS16D foram selecionados para prosseguir com a síntese dos complexos heterogeneizados de níquel.

Após a coordenação do metal, os complexos heterogeneizados foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) com o objetivo de determinar a quantidade de níquel no material. Conhecendo o

percentual de níquel em cada uma das amostras, foi calculado o número de mols de níquel por grama de material para cada um dos complexos heterogeneizados, e esses valores foram comparados ao conteúdo orgânico de cada amostra, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14. Comparativo entre quantidade de ligante ancorado nos materiais e quantidade de níquel incorporado nos complexos heterogeneizados.

Amostras	Conteúdo Orgânico ^a ($\mu\text{mol/g}$ de material)	Quantidade de Ni ^b ($\mu\text{mol/g}$ de material)
CSNa-Ni	103,5	132,9
CS16-Ni	132,14	68,12
CS16D-Ni	367,85	172,06

^a Número de mols de ligante ancorado dos materiais, calculado a partir do resultado de análise elementar (CHN).

^b Número de mols de níquel nos complexos heterogeneizados, determinado a partir dos resultados de absorção atômica por chama (FAAS).

Os resultados apresentados na Tabela 14 foram utilizados para calcular a massa de material a ser utilizada nos testes catalíticos de acordo com a quantidade de níquel desejada para as reações. Observa-se que o material CSNa-Ni apresentara uma maior quantidade de níquel do que de ligante incorporado no suporte, fato que pode estar relacionado à uma lavagem insuficiente dos materiais após a reação de complexação do metal. Devido a isso o valor de quantidade de níquel no material foi considerado igual a quantidade de ligante incorporado para a realização dos cálculos de massa de material utilizado para as reações de oligomerização. Para os demais materiais, observa-se que a quantidade de níquel incorporada é inferior a quantidade de ligante. Isto se deve ao fato de que, quando ancorados aos materiais inorgânicos, o acesso do aduto ao centro de coordenação do ligante é dificultado estericamente.

5.4 Testes Catalíticos

O complexo de níquel cuja síntese está descrita no item 4.2.3 deste trabalho, e seus análogos heterogeneizados nos suportes selecionados foram testados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do eteno e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados dos testes catalíticos utilizando os precursores em meio homogêneo e heterogeneizado.

	Precursor Catalítico	F.R. (10^3 h^{-1})	S_{C4} (%)	S_{α-C4} (%)	S_{C6} (%)
1	Homogêneo	624	83	27	17
2	CS-Na ⁺ -Ni	6	100	96	0
3	CS16-Ni	754	92	40	8
4	CS16 D -Ni	268	90	47	10
5	CS-Na ⁺ (branco) ^a	-	-	-	-

Razão molar Al/Ni=200, onde Al é referente a quantidade de co-catalisador, Co-catalisador: EASC, P de eteno = 15 bar, T=10 °C, t=0,5 h, solvente: tolueno.

^a Reação realizada utilizando a argila de partida CS-Na⁺ sem material orgânico incorporado.

Realizando um comparativo entre os resultados obtidos utilizando o precursor catalítico em meio homogêneo, apresentados na entrada 1 da tabela, com os adquiridos a partir dos precursores heterogeneizados, é possível observar que para todos eles houve um aumento não apenas na seletividade de produtos C₄ (butenos), mas também um acréscimo expressivo nos valores de seletividade para os produtos α -C₄, olefinas terminais e de principal interesse deste trabalho.

Quanto aos valores de atividade catalítica, estes variam notoriamente de acordo com a acessibilidade do material utilizado como suporte. Para o complexo heterogeneizado CS-Na⁺-Ni, o valor de frequência de rotação decresce significativamente quando comparado ao precursor catalítico testado em meio homogêneo. Um decréscimo nestes valores é esperado com a heterogeneização devido a uma maior dificuldade da olefina para acessar o centro metálico, resultando em um menor número de espécies ativas disponíveis e levando a valores de frequência de rotação mais baixos. Porém, neste caso, a diminuição observada também pode ser explicada devido à baixa acessibilidade da argila, tendo em vista os baixos valores de área específica e volume de mesoporos deste material, como demonstrado anteriormente (Tabela 13). Os valores de seletividade para C₄ e α -C₄ apresentados por este precursor catalítico foram os maiores obtidos. No entanto, este fato não se deve apenas ao impedimento estérico causado pelo suporte inorgânico, mas também, e principalmente, devido à baixa atividade catalítica do complexo heterogeneizado. Quanto menor é a atividade catalítica, mais fácil é o controle da seletividade dos produtos.

Para o material CS16-Ni, o valor de atividade catalítica obtido foi ainda maior do que o apresentado pelo precursor testado em meio homogêneo. Este resultado se demonstra bastante surpreendente e promissor, e pode ser atribuído a uma maior resistência térmica do precursor catalítico heterogeneizado. Ainda que as reações tenham sido realizadas a uma temperatura inicial de 10 °C, com banho de circulação de etanol na mesma temperatura, devido ao fato desta reação ser exotérmica e, nestes casos, apresentar uma alta atividade catalítica, o controle da temperatura durante o experimento se torna dificultado. Com o aumento da temperatura no meio reacional, é possível que depois de decorrido um certo tempo o complexo testado em meio homogêneo se decomponha, deixando de ser ativo. O mesmo não ocorre pro complexo heterogeneizado, que devido a sua maior resistência térmica, demonstrada anteriormente pela análise termogravimétrica, se mantém ativo na reação de oligomerização. Além disso, pode-se observar que apesar da atividade catalítica ser superior e o controle da seletividade se tornar dificultado, os valores de S_{C4} e $S_{\alpha-C4}$ obtidos também são superiores, evidenciando a influência do suporte catalítico da seletividade dos produtos da reação.

Quando o precursor catalítico heterogeneizado foi o CS16**D**-Ni, pode-se observar um decréscimo no valor de frequência de rotação. Esta diminuição pode ser atribuída novamente a diferença de acessibilidade no material. Sendo assim é possível traçar um comparativo entre os materiais CS16-Ni e CS16**D**-Ni, conforme ilustrado na Figura 56. Ainda que o material CS16**D**-Ni tenha apresentado maiores valores de A_{BET} e V_{meso} , fica evidente que a acessibilidade deste material de estrutura bidimensional é majoritariamente na região interlamelar (Figura 56a). Em contrapartida, a acessibilidade do material CS16-Ni se demonstra predominantemente na região interpartículas, devido a sua estrutura tridimensional proveniente do fenômeno de deslaminção (Figura 56b). Ainda assim, ambos os precursores heterogeneizados apresentaram valores similares para S_{C4} e $S_{\alpha-C4}$, evidenciando a influência da heterogeneização, conseqüente do efeito estérico gerado pelos suportes inorgânicos, nos resultados de seletividade dos produtos.

Finalmente, a argila comercial CS-Na⁺ sem conteúdo orgânico incorporado foi testada. Observa-se na entrada 5 da Tabela 15 que o material não apresentou atividade catalítica para a reação de oligomerização do eteno, comprovando que

a argila pura não exerce nenhuma influência nos resultados dos testes catalíticos utilizando os materiais heterogeneizados sintetizados.

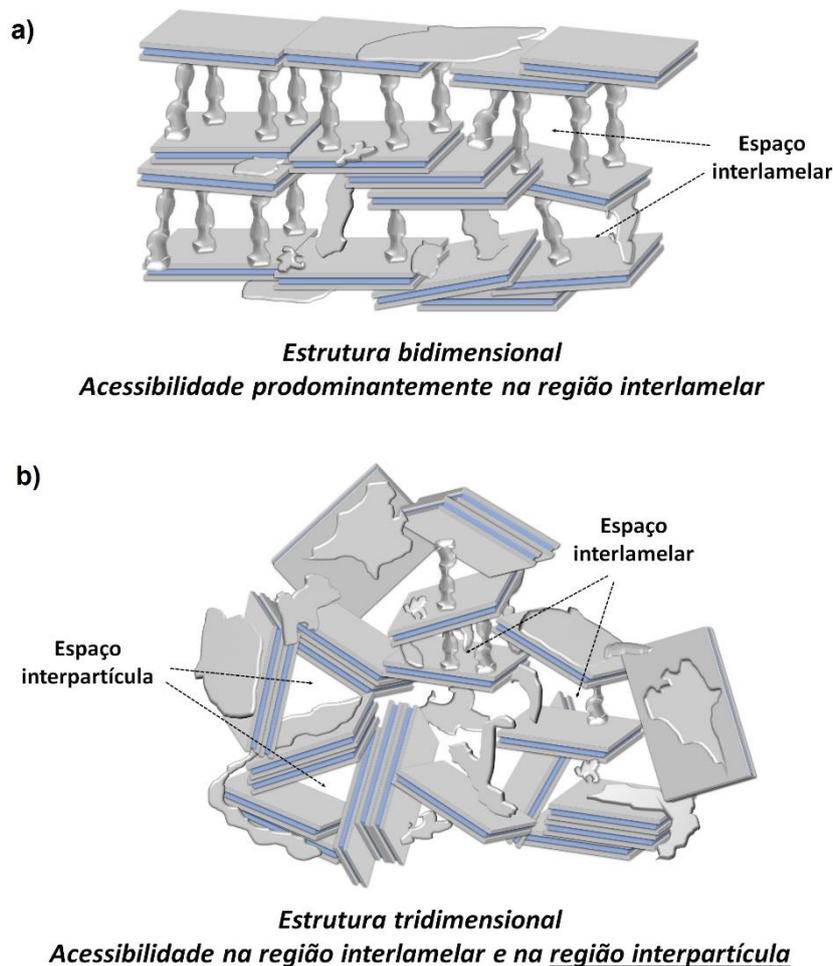


Figura 56. Diferença de acessibilidade entre uma estrutura bidimensional (a) e tridimensional (b).

A partir dos resultados discutidos, fica evidente o efeito da heterogeneização desses materiais nos resultados dos testes catalíticos. Além da estabilidade térmica acrescida através do ancoramento dos complexos no suporte, foi observada a influência dos suportes inorgânicos nos valores de seletividade dos produtos da reação. Além disso, é perceptível a importância da acessibilidade destes materiais e como este parâmetro reflete nos valores da atividade catalítica.

5.5 Testes de Reciclo

O precursor catalítico que apresentou o melhor resultado de frequência de rotação nos resultados discutidos na seção (CS16-Ni) foi submetido a testes de reciclo, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 57. Pode-se

observar uma diminuição nos valores de atividade catalítica quando o precursor heterogeneizado é reutilizado e os valores de seletividade para α -C₄ se mantêm inalterados. É possível sugerir que esta diminuição expressiva nos valores de atividade ocorra devido a desativação por excesso do alquilalumínio utilizado como co-catalisador, visto que há reposição do mesmo a cada reação. Além disso, é possível notar que os valores de frequência de rotação obtidos nos testes de reciclo são menores quando comparados aos resultados adquiridos nas reações cujos dados são apresentados na Tabela 15. Essa diferença nos valores se deve ao fato de que as reações foram efetuadas em reatores diferentes (de aço inoxidável para as reações padrão e de vidro para o teste de reciclo), com sistemas de agitação diferentes (mecânica para as reações padrão e magnética para o teste de reciclo) e pressões de eteno diferentes para se adequar ao reator de vidro. Apesar das diferenças nos sistemas catalíticos, através destes testes é possível demonstrar qualitativamente que os catalisadores heterogeneizados podem ser reutilizados.

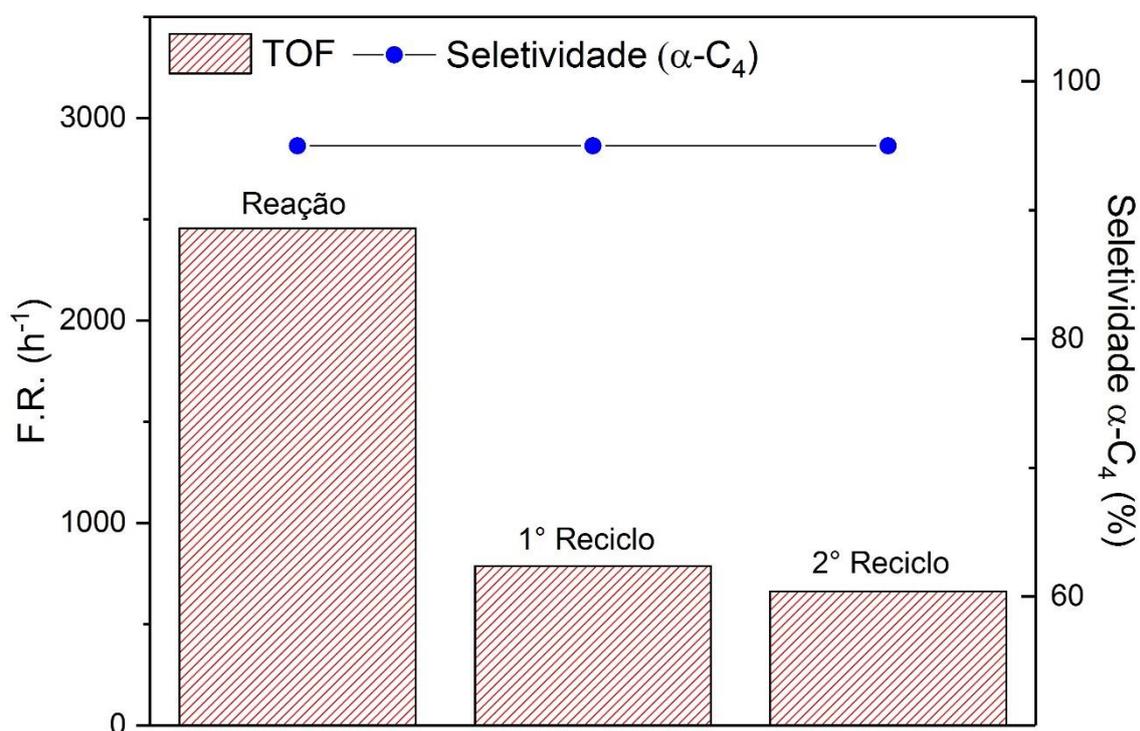


Figura 57. Gráfico expressando os resultados de atividade catalítica e seletividade do teste de reciclo.

6. CONCLUSÕES

No decorrer do presente trabalho, foram sintetizadas argilas porosas a partir de três diferentes metodologias, e estes materiais foram devidamente caracterizados utilizando diversas técnicas de caracterização. Foram obtidos três materiais que apresentaram propriedades texturais distintas, como diferentes áreas específicas, volumes de poro, percentuais de sílica incorporados ao material e principalmente, diferentes tipos de acessibilidade.

Através de um procedimento já conhecido e bem descrito na literatura, o ligante β -diimina sintetizado foi ancorado covalentemente a estes novos materiais inorgânicos com o intuito de serem futuramente utilizados como suportes catalíticos. Foi demonstrada uma tendência de que quanto maior a área específica do material e maior o percentual de espécies Q^2 e Q^3 , detectadas por RMN de ^{29}Si – CP-MAS, maior foi a quantidade de conteúdo orgânico incorporado. Esta tendência apenas não foi observada para um dos materiais, obtido através da metodologia B (CS16- H^+ -C), que devido à baixa quantidade de ligante ancorado no mesmo, optou-se por não realizar a síntese do complexo heterogeneizado de níquel a partir deste.

Aos demais materiais heterogeneizados, o níquel foi complexado através da adição do aduto sintetizado, em excesso, e a quantidade de metal incorporada do material foi detectada por FAAS. A partir desses resultados, os complexos heterogeneizados de níquel obtidos foram testados na reação de oligomerização do eteno.

Com os resultados dos testes catalíticos, ficou evidente o efeito do uso deste complexo em meio heterogeneizado. O ancoramento do precursor catalítico em suportes inorgânicos promoveu o aumento da resistência térmica destas espécies e influenciou diretamente na seletividade dos produtos obtidos. Além disso, foi notória a influência dos diferentes tipos de acessibilidade dos materiais na atividade catalítica, sendo o melhor resultado obtido com o material CS16-Ni, que demonstrou um valor significativo de frequência de rotação como consequência da sua acessibilidade na região interpartículas, consequente do fenômeno de deslaminção que levou a um material de estrutura tridimensional.

Finalmente, o precursor catalítico heterogeneizado que apresentou o melhor resultado foi submetido a testes de reciclo a fim de demonstrar a

possibilidade de reutilização deste material. Os resultados demonstraram que apesar de se observar um decréscimo nos valores de atividade catalítica, os resultados de seletividade dos produtos de interesse (α -olefinas) se mantiveram constantes. A partir destes dados, foi possível sugerir que a heterogeneização de precursores catalíticos homogêneos se mostra como alternativa viável para a reutilização do catalisador.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Wang, J.; Liu, J.; Lan, T.; Chen, L.; Wang, L. *Journal of Coordination Chemistry* **2019**, *72*, 814.
- (2) Chen, L.; Huo, H.; Wang, L.; Kuang, Q.; Shi, W.; Zhang, N.; Li, Z.; Wang, J. *Inorganica Chimica Acta* **2019**, *491*, 67.
- (3) Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3589.
- (4) Li, Y.; Wang, L.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q. *Applied Organometallic Chemistry* **2006**, *20*, 436.
- (5) Zhang, J.; Gao, H.; Ke, Z.; Bao, F.; Zhu, F.; Wu, Q. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *231*, 27.
- (6) Bluhm, M. E.; Folli, C.; Pufky, D.; Kröger, M.; Walter, O.; Döring, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 4139.
- (7) Mignoni, M. L.; de Souza, M. O.; Pergher, S. B. C.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *374*, 26.
- (8) Busatta, C. A.; Mignoni, M. L.; De Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K. *Applied Sciences* **2018**, *8*, 717.
- (9) Rossetto, E.; Caovilla, M.; Thiele, D.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *454*, 152.
- (10) Rossetto, E.; Nicola, B. P.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C. *Journal of Catalysis* **2015**, *323*, 45.
- (11) Rossetto, E.; Nicola, B. P.; de Souza, R. F.; Pergher, S. B. C.; Bernardo-Gusmão, K. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *502*, 221.
- (12) Rossetto, E.; Zanette, T.; Silva da Rocha, R.; Nicola, B. P.; Pergher, S. B. C.; Bernardo-Gusmão, K. *Molecular Catalysis* **2018**, *458*, 287.
- (13) Caminade, A.-M.; Beraa, A.; Laurent, R.; Delavaux-Nicot, B.; Hajjaji, M. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 19634.

- (14) Keim, W. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1983**, 415, 191.
- (15) Wyrvalski, C. d. S., M. O.; de Souza, R. F.; *Química Nova* **1996**, 19.
- (16) Parks, J. E.; Holm, R. H. *Inorganic Chemistry* **1968**, 7, 1408.
- (17) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3031.
- (18) Brownstein, S.; Gabe, E. J.; Prasad, L. *Canadian Journal of Chemistry* **1983**, 61, 1410.
- (19) Webster, R. L. *Dalton Transactions* **2017**, 46, 4483.
- (20) Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, 16, 1514.
- (21) Zhang, J.; Ke, Z.; Bao, F.; Long, J.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 249, 31.
- (22) Borba, K. M. N.; de Souza, M. O.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K. *Applied Catalysis A: General* **2017**, 538, 51.
- (23) 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. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10834.
- (24) Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 125, 170.
- (25) Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B.; Maesen, T. L. M.; Buglass, J. G. *Nature* **1998**, 396, 353.
- (26) Zaia, D. A. M. *Química Nova* **2003**, 26, 260.
- (27) Cecilia, J. A.; García-Sancho, C.; Vilarrasa-García, E.; Jiménez-Jiménez, J.; Rodríguez-Castellón, E. *The Chemical Record* **2018**, 18, 1085.
- (28) Tournassat, C.; Bourg, I. C.; Steefel, C. I.; Bergaya, F. In *Developments in Clay Science*; Elsevier: 2015; Vol. 6, p 5.
- (29) Bergaya, F. T., B. K. G.; Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*; 1st ed. Amsterdam, 2006; Vol. 1.
- (30) Auerbach, S. M., Carrado, Kathleen A., Dutta, Prabir K. *Handbook of Layered Materials* New York, 2004.

- (31) Schwanke, A. d. S., A., Santos, A. G.; Bieski, L.; Di Souza, L.; Campos, P.; Pergher, S. B. C.; *Materiais Mesoporosos - um caminho acessível*; EDUFRN: Natal, 2016.
- (32) Bergaya, F. J., M.; Lamber, J. F. *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology and Applications*; 1st ed.; John Wiley and Sons, 2011.
- (33) Barrer, R. M.; MacLeod, D. M. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, *51*, 1290.
- (34) David E. W. Vaughan, R. J. L., John S. Magee Jr. U. S., 1979; Vol. 4176090.
- (35) Keggin, J. P. *R. Soc. Lond. A-Conta.* **1934**, *144*, 75.
- (36) Keggin, J. F.; Bragg, W. L. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1934**, *144*, 75.
- (37) Abeysinghe, S.; Unruh, D. K.; Forbes, T. Z. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 5991.
- (38) Zhu, J.; Wen, K.; Zhang, P.; Wang, Y.; Ma, L.; Xi, Y.; Zhu, R.; Liu, H.; He, H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *242*, 256.
- (39) Wen, K.; Wei, J.; He, H.; Zhu, J.; Xi, Y. *Applied Clay Science* **2019**, *180*, 105203.
- (40) Gil, A.; Gandía, L. M.; Vicente, M. A. *Catalysis Reviews* **2000**, *42*, 145.
- (41) Klopogge, J. T. *Journal of Porous Materials* **1998**, *5*, 5.
- (42) Barakan, S.; Aghazadeh, V. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, *378*, 120779.
- (43) Marosz, M.; Kowalczyk, A.; Chmielarz, L. *Catalysis Today* **2019**.
- (44) Galarneau, A.; Barodawalla, A.; Pinnavaia, T. J. *Nature* **1995**, *374*, 529.
- (45) Chmielarz, L.; Kuśtrowski, P.; Drozdek, M.; Dziembaj, R.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Catalysis Today* **2006**, *114*, 319.
- (46) Gârea, S. A.; Mihai, A. I.; Vasile, E.; Nistor, C.; Sârbu, A.; Mitran, R. *Materials Chemistry and Physics* **2016**, *179*, 17.
- (47) Letaief, S.; Ruiz-Hitzky, E. *Chemical Communications* **2003**, 2996.
- (48) de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R. *Applied Clay Science* **2008**, *42*, 8.

- (49) Thomas J. Pinnavaia, A. H. G., Anis F. Barodawalla; Michigan State University: 1996; Vol. US5834391A.
- (50) Cecilia, J. A.; García-Sancho, C.; Franco, F. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, 176, 95.
- (51) Hao, Q.-Q.; Liu, Z.-W.; Zhang, B.; Wang, G.-W.; Ma, C.; Frandsen, W.; Li, J.; Liu, Z.-T.; Hao, Z.; Su, D. S. *Chemistry of Materials* **2012**, 24, 972.
- (52) Polverejan, M.; Liu, Y.; Pinnavaia, T. J. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 2283.
- (53) Galarneau, A.; Barodawalla, A.; J. Pinnavaia, T. *Chemical Communications* **1997**, 1661.
- (54) Vansant, E. F.; Cool, P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 179, 145.
- (55) Belver, C.; Aranda, P.; Martín-Luengo, M. A.; Ruiz-Hitzky, E. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 147, 157.
- (56) Pinto, M. L.; Saini, V. K.; Guil, J. M.; Pires, J. *Applied Clay Science* **2014**, 101, 497.
- (57) Belver, C.; Bedia, J.; Rodriguez, J. J. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, 322, 233.
- (58) Pinto, M. L.; Marques, J.; Pires, J. *Separation and Purification Technology* **2012**, 98, 337.
- (59) Chmielarz, L.; Gil, B.; Kuśtrowski, P.; Piwowarska, Z.; Dudek, B.; Michalik, M. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, 182, 1094.
- (60) Belver, C.; Bedia, J.; Rodriguez, J. J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 176-177, 278.
- (61) Chmielarz, L.; Kowalczyk, A.; Wojciechowska, M.; Boroń, P.; Dudek, B.; Michalik, M. *Chemical Papers* **2014**, 68, 1219.
- (62) Zimowska, M.; Pálková, H.; Madejová, J.; Dula, R.; Pamin, K.; Olejniczak, Z.; Gil, B.; Serwicka, E. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, 175, 67.
- (63) Pálková, H.; Madejová, J.; Zimowska, M.; Bielańska, E.; Olejniczak, Z.; Lityńska-Dobrzyńska, L.; Serwicka, E. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 127, 228.

- (64) Chmielarz, L.; Piwowarska, Z.; Kuśtrowski, P.; Węgrzyn, A.; Gil, B.; Kowalczyk, A.; Dudek, B.; Dziembaj, R.; Michalik, M. *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 164.
- (65) Chmielarz, L.; Piwowarska, Z.; Kuśtrowski, P.; Gil, B.; Adamski, A.; Dudek, B.; Michalik, M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *91*, 449.
- (66) Benjelloun, M.; Cool, P.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 2818.
- (67) Cardoso, B.; Pires, J.; Carvalho, A. P.; Kuźniarska-Biernacka, I.; Silva, A. R.; de Castro, B.; Freire, C. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *86*, 295.
- (68) Kuźniarska-Biernacka, I.; Silva, A. R.; Carvalho, A. P.; Pires, J.; Freire, C. *Catalysis Letters* **2010**, *134*, 63.
- (69) Kuźniarska-Biernacka, I.; Pereira, C.; Carvalho, A. P.; Pires, J.; Freire, C. *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 195.
- (70) Gârea, S. A.; Mihai, A. I.; Ghebaur, A.; Nistor, C.; Sârbu, A. *International Journal of Pharmaceutics* **2015**, *491*, 299.
- (71) Sanchis, R.; Cecilia, J. A.; Soriano, M. D.; Vázquez, M. I.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Rodríguez Castellón, E.; Solsona, B. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *334*, 1159.
- (72) Cecilia, J. A.; Soriano, M. D.; Natoli, A.; Rodríguez-Castellón, E.; López Nieto, J. M. *Materials* **2018**, *11*, 1562.
- (73) Chmielarz, L.; Kowalczyk, A.; Skoczek, M.; Rutkowska, M.; Gil, B.; Natkański, P.; Radko, M.; Motak, M.; Dębek, R.; Ryczkowski, J. *Applied Clay Science* **2018**, *160*, 116.
- (74) Yuan, M.; Deng, W.; Dong, S.; Li, Q.; Zhao, B.; Su, Y. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *353*, 839.
- (75) Charradi, K.; Ahmed, Z.; Aranda, P.; Chtourou, R. *Applied Clay Science* **2019**, *174*, 77.
- (76) Yang, P.; Song, M.; Kim, D.; Jung, S. P.; Hwang, Y. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2019**, *36*, 1806.
- (77) Sohrabnezhad, S.; Takas, M. E. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2019**, *16*, 45.
- (78) Kashif, M.; Yuan, M.; Abdulllah, M.; Su, Y. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, 103524.

- (79) Mallakpour, S.; Dinari, M. *Applied Clay Science* **2011**, *51*, 353.
- (80) Tang, L.-M.; Duan, Y.-Q.; Li, X.-F.; Li, Y.-S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 2023.
- (81) Hathaway, B. J.; Holah, D. G. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 2400.
- (82) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309.
- (83) de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; van den Heuvel, A.; Osinga, T. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, *21*, 405.
- (84) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373.
- (85) Reinholdt, X. M.; Brendlé, J.; Tuilier, M.-H.; Kaliaguine, S.; Ambroise, E. *Nanomaterials* **2013**, *3*.
- (86) Edgington, P. R.; McCabe, P.; Macrae, C. F.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van De Streek, J. *Journal of Applied Crystallography* **2006**, *39*, 453.
- (87) Ocelli, M. L. *Catalysis Today* **1988**, *2*, 339.
- (88) Madejová, J. *Vibrational Spectroscopy* **2003**, *31*, 1.
- (89) Ramadan, A. R.; Esawi, A. M. K.; Gawad, A. A. *Applied Clay Science* **2010**, *47*, 196.
- (90) Wang, Y.; Zhang, P.; Wen, K.; Su, X.; Zhu, J.; He, H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *224*, 285.
- (91) Matthias Thommes, K. K., Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, Kenneth S. W. Sing *Pure Appl. Chem.* **2015**, *89*, 1051.
- (92) Galimberti, M.; Giudice, S.; Cipolletti, V.; Guerra, G. *Polymers for Advanced Technologies* **2010**, *21*, 679.
- (93) Chen, S.; Borrmann, H.; Huang, Y.-X.; Zhang, Z.-J.; Chen, H.-H.; Zhao, J.-T. *Langmuir* **2008**, *24*, 9323.
- (94) Wang, Y.; Lin, X.; Wen, K.; Zhu, J.; He, H. *Journal of Porous Materials* **2015**, *22*, 219.
- (95) Wang, Y.; Su, X.; Lin, X.; Zhang, P.; Wen, K.; Zhu, J.; He, H. *Applied Clay Science* **2015**, *116-117*, 102.