

Síntese de catalisadores heterogêneos à base de sílica utilizando Cloreto de N-(4-metilbenzil)triethylamônia como direcionador de estrutura

Caroline Annes Troglio Ibañez^{1*}, Bryan Pereira Fagundes¹, Katiúscia M. Nobre Borba¹ e Katia Bernardo-Gusmão¹.

¹LRC - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15003, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brazil.
*caroline.ibanez@hotmail.com.

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho foi sintetizado um cátion amônio para utilizá-lo como direcionador de estrutura em sínteses hidrotermais com o objetivo de obter catalisadores heterogêneos à base de sílica para uma futura aplicação em reações de hidrogenação seletiva de alcinos a alcenos. As técnicas de caracterização realizadas demonstraram sucesso em uma das sínteses, confirmando uma estrutura de sílica lamelar como resultado.

Palavras-chave: catalisador heterogêneo, cátion amônio, magadiita, sílica lamelar.

ABSTRACT - In this work, an ammonium cation was synthesized to be used as a structure-directing agent in hydrothermal syntheses, aiming to obtain silica-based heterogeneous catalysts for future application in the selective hydrogenation of alkynes to alkenes. The characterization techniques confirmed the success of one of the syntheses, revealing a lamellar silica structure as the final product.

Keywords: heterogeneous catalyst, ammonium cation, magadiite, lamellar silica.

Introdução

Catalisadores à base de silicatos têm sido amplamente estudados devido à sua versatilidade estrutural, elevada estabilidade térmica e capacidade de modificação superficial - características que os tornam atrativos para aplicações em catálise heterogênea. Esses materiais apresentam diferentes organizações estruturais, como arquiteturas lamelares, microporosas e mesoporosas que influenciam diretamente a acessibilidade aos sítios ativos e a difusão dos reagentes. Dentre os diversos tipos de silicatos, destacam-se as zeólitas, argilas modificadas e os silicatos lamelares, como a magadiita, que possuem potencial significativo tanto como catalisadores quanto como suportes funcionalizáveis.(1-2)

A incorporação de grupos ácidos ou básicos nas estruturas desses materiais permite ampliar a seletividade e a eficiência catalítica em reações de interesse industrial, como esterificação, transesterificação, oxidação seletiva e craqueamento de hidrocarbonetos.(1) Assim, o objetivo geral deste trabalho foi sintetizar catalisadores heterogêneos à base de sílica utilizando um cátion orgânico (Cloreto de N-(4-metilbenzil)triethylamônia) e caracterizar estes materiais para, posteriormente, testar em reações de hidrogenação seletiva de alcinos a alcenos.

Experimental

Síntese do direcionador de estrutura: Cloreto de N-(4-metilbenzil)triethylamônia

O cátion amônio foi sintetizado a partir da mistura de 0,1 mol de α -Cloro-p-xileno e 0,1 mol de triethylamina conforme Figura 1. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação magnética durante 4h a 70°C. Em seguida, o sólido resultante foi lavado com acetato de etila, seco sob pressão reduzida e armazenado sob argônio.(3)

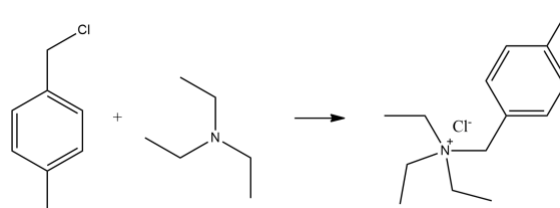


Figura 1. Representação da síntese do direcionador de estrutura Cloreto de N-(4-metilbenzil)triethylamônia.

A estrutura do sal de amônio quaternário foi confirmada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H). Além disso, foi determinado o ponto de fusão do sal sintetizado.

Síntese de catalisadores heterogêneos à base de sílica

Na síntese dos catalisadores heterogêneos à base de sílica foi utilizado Aerosil como fonte de silício, Cloreto de N-(4-metilbenzil)triethylamônia como direcionador de estrutura (OSDA), NaOH como agente mineralizante e água deionizada. Essa mistura foi submetida a agitação mecânica a temperatura ambiente por 30 min.

A composição final do gel de síntese foi:

1 SiO₂:0,04 OSDA:0,4 NaOH:40 H₂O

O gel de síntese foi dividido em três autoclaves de aço inox, revestidas internamente com teflon. As autoclaves foram mantidas em estufa em modo estático a 150°C por períodos que variaram entre 7, 11 e 14 dias.

Após as sínteses, os materiais foram retirados da estufa, filtrados sob pressão reduzida, lavados com água deionizada e secos na estufa a 60°C.

Os materiais foram caracterizados através de Difração de Raios X (DRX).

Resultados e Discussão

O OSDA sintetizado (Cloreto de N-(4-metilbenzil) trietilamônia) foi submetido à análise de RMN em fase líquida. O espectro obtido (¹H RMN: 400 MHz, D₂O) apresentou os seguintes sinais: δ (ppm): 7,25-7,32(dd, 4H), 4,24 (s, 2H), 3,10 (q, 6H), 2,28 (s, 3H), 1,29 (t, 9H), os quais demonstraram a formação do sólido esperado. Também foi realizada a análise de ponto de fusão, no equipamento Stuart Scientific Melting Point Apparatus SMP3, onde o sólido fundiu-se a uma temperatura de 171°C.

Os sólidos obtidos nas três reações foram submetidos à análise de Difração de Raios X e os resultados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados das sínteses realizadas.

Tempo	7 dias	11 dias	14 dias
Fase	Magadiita	Amorfo	Quartzo

Dentre os resultados da análise de DRX o difratograma da síntese de 7 dias (figura 2) corresponde ao silicato lamelar Magadiita.(4)

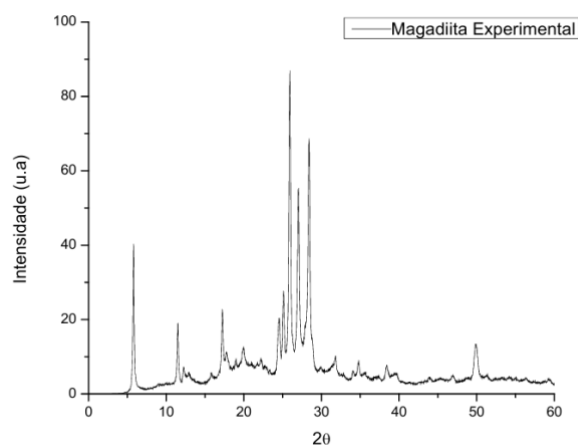


Figura 2. Difratograma de raios X da síntese com período de 7 dias - Magadiita.

Conclusões

Foi possível sintetizar com sucesso o cátion amônio Cloreto de N-(4-metilbenzil) trietilamônia, que atuou como direcionador de estrutura (OSDA) na preparação de materiais à base de sílica. Três diferentes condições de síntese hidrotermal foram testadas e, entre elas, apenas a reação conduzida por 7 dias resultou em uma fase cristalina identificada como magadiita, um silicato lamelar promissor para aplicações em catálise heterogênea. A confirmação estrutural do OSDA por RMN e a identificação da fase lamelar por DRX indicam que a abordagem empregada é viável e poderá ser aprimorada para obtenção de materiais com propriedades catalíticas ajustadas. Como perspectiva, os materiais sintetizados poderão ser funcionalizados e avaliados em reações de hidrogenação seletiva de alcinos a alcenos, contribuindo para o desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS), à Agência Nacional de Petróleo (ANP) e ao Programa de Iniciação Científica da UFRGS (BIC UFRGS).

Referências

1. L.E.M. Ferreira; R.S.A. Ribeiro; V.G.C. Madriaga, et al. *Química Nova* **2022**, 45, 194-206.
2. R.B. Vieira; P.A. Moura, E. Vilarrasa-García, D.C. Azevedo, H.O. Pastore, *J. of CO₂ Util.* **2018**, 23, 29-41.
3. Y. Chai; L. Wang, H. Sun; C. Guo; Y. Pan, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2012**, 23, 823-833.
4. Y. Krysiak, M. Maslyk, B.N. Silva, S. Plana-Ruiz, H.M. Moura, E.O. Munsignatti, H.O. Pastore, *Chem. Mater.* **2021**, 33, 3207-3219.