



Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Química



Acetoxilação de α -Pinoeno com catalisadores heterogéneos

Por:

Joana Inês Santos Machado

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção de grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador

Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro (UÉ)

Co-Orientadora

Professora Doutora Isabel Maria F. Ligeiro da Fonseca (FCT-UNL)

Monte de Caparica

2010

A presente Dissertação teve a duração de 6 meses na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa no grupo de engenharia das reacções (Departamento de Química REQUIMTE)

*Dedico este trabalho à minha querida família,
pelo amor, carinho, compreensão e pelos
valiosos ensinamentos de vida.*

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar ao Professor Doutor José Eduardo Castanheiro, por todos os ensinamentos, pela ajuda, paciência, simpatia e confiança que depositou no meu trabalho. Agradeço-lhe também toda a disponibilidade e esforço que fez para me orientar.

À Professora Doutora Isabel Fonseca, todo o apoio e disponibilidade que demonstrou no decorrer do meu trabalho, e principalmente toda a simpatia que sempre a caracterizou. Agradeço-lhe todos os conhecimentos transmitidos ao longo da minha vida académica, sem eles certamente esta etapa seria mais difícil.

À Professora Doutora Ana Ramos e Professor Doutor Joaquim Vital, pela simpatia, apoio e disponibilidade e pelo exemplo de profissionalismo que sempre demonstraram.

Agradeço a toda a minha família, em especial aos meus pais, Maria da Anunciação e Vítor João, pelo exemplo de vida, pelo amor que nunca me faltou, pelo sacrifício, pela confiança que têm depositado em mim, pelo apoio e pela força que me deram nas horas em que mais precisei, tornando assim possível a finalização dos meus estudos.

Ao meu irmão, pelo qual possuo grande carinho e admiração, que é mais do que um irmão, é um verdadeiro amigo, que guardo no coração, agradeço-te por tudo, pela coragem, amizade e força que me deste, tu que sabes o meu esforço, tu que presenciaste de perto o desenvolvimento do meu trabalho, e que foste essencial para o meu sucesso.

A ti, Bruno, agradeço-te também, por estares sempre ao meu lado, por me teres dado forças suficientes para concluir mais esta etapa da minha vida, por me

apoiar nos momentos mais difíceis, e tentares alegrar-me nos momentos de tristeza, partilhando comigo cada conquista, agradeço-te principalmente a tua amizade, companheirismo, cumplicidade e o teu infinito amor.

Aos meus amigos de sempre, de todas as horas, que sempre me apoiaram ao longo da minha vida, em vocês deposito a minha confiança, vocês são o meu suporte, a luz que ilumina o meu caminho.

Agradeço também aos meus queridos colegas do Laboratório 517, Carolina, Maria Alexandra, Paulina e Paulo, pela amizade, companheirismo, atenção e por terem estado lá quando mais precisei.

Não poderia deixar de agradecer à D. Joaquina, à D. Palminha e à D. Maria José, pelas conversas, pelo apoio incondicional, pela amizade e pela disponibilidade que sempre demonstraram.

Às pessoas maravilhosas que conheci no decorrer da minha vida universitária, e que em muito contribuíram para me tornar na pessoa que hoje sou. Em especial quero agradecer as minhas queridas amigas Ana Rodrigues, Andreia Ferreira e Raquel Viveiros, obrigado pelo apoio, pelas risadas, pelos momentos de desabafo e descontração, por terem sido a minha família ao longo destes anos, por terem sido o meu pilar, sem vocês esta experiência não teria sido a mesma coisa.

Por fim quero agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o meu sucesso. Deixo-vos aqui o meu muito obrigado!

Resumo

Este trabalho teve como objectivo estudar a acetoxilação de α -pino a acetato de α -terpino, na presença de catalisadores heterogéneos. Os catalisadores seleccionados consistem em sílica mesoestruturada - SBA-15, funcionalizada com grupos sulfónicos.

Os produtos da acetoxilação do α -pino são acetatos (acetato de α -terpino, acetato de bornilo e acetato β -fenchilo) e hidrocarbonetos (canfeno, limoneno, triciclono, γ -terpino, terpinoleno e α -terpino).

Numa primeira fase do trabalho, foram preparados quatro catalisadores SBA-15 (C1, C2, C3 e C4), com diferentes quantidades de grupos ácido sulfónico. Estes materiais foram caracterizados recorrendo a diferentes técnicas, sendo estas difracção de Raios X, isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K, microscopia electrónica de transmissão e análise elementar.

Após a caracterização dos materiais, os catalisadores foram utilizados na acetoxilação de α -pino. Observou-se que a actividade aumenta com o aumento da área superficial e volume de poros. Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, foram estudados o efeito de diferentes parâmetros, tais como, massa de catalisador, temperatura, concentração inicial de α -pino, na conversão de α -pino e na selectividade para o produto desejado.

No sentido de estudar a estabilidade catalítica do catalisador C1, o qual mostrou a actividade mais elevada, foram efectuados ensaios consecutivos com a mesma amostra e nas mesmas condições. Após cinco ensaios, o catalisador mostrou ainda uma boa actividade inicial.

Do presente trabalho resultou um artigo, que será publicado numa revista científica da especialidade.

Abstract

The acetoxylation of α -pinene to α -terpinyl acetate was carried out over heterogeneous catalysts. The catalysts selected were mesostructure silica, SBA-15, functionalized with sulfonic groups.

The products of acetoxylation of α -pinene are acetates (α -terpinyl acetate, bornyl acetate and β -fenchyl acetate) and hydrocarbons (camphene, tricyclene, limonene, γ -terpinene, terpinolene and α -terpinene).

In the first part of this work, four catalysts were prepared, consisting in SBA-15 with different amounts of acid sulfonic groups (C1, C2, C3 and C4). These materials were characterized using different techniques, such as X-ray diffraction, isothermal adsorption-desorption of nitrogen at 77 K, transmission electron microscopy and elemental analysis.

After characterization, the catalysts were used in acetoxylation of α -pinene. It was observed that the activity increased with the increase of surface area and porous volume.

In order to optimize the reaction conditions, the effect of different parameters, such as catalyst loading, temperature, initial concentration of α -pinene in the conversion of α -pinene and selectivity for the desired product, was studied.

Catalytic stability of C1 catalyst was evaluated by performing consecutive batch runs with the same sample and under the same reaction conditions. After fifth batch, the catalyst exhibited a good initial activity.

This work will be submitted to an international journal of catalysis.

Simbologia e Notações

Sigla	Nome Completo
p.e.	Ponto de ebulição
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
B.E.T.	Brunauer-Emmet-Teller
P	Pressão de equilíbrio
P^0	Pressão de saturação
P/P^0	Pressão relativa
n^a	Quantidade adsorvida à pressão P
n_m^a	Capacidade da monocamada
C	constante de B.E.T.
A_{BET}	Área específica determinada pelo modelo de B.E.T.
a_m	Área ocupada pela molécula de adsorvido
N	Número de Avogadro
d	Distância interplanar
θ	Ângulo de incidência do feixe
n	Número de comprimento de onda
λ	Comprimento de onda
FID	<i>Flame ionization detector</i>
GC	Cromatografia gasosa
HCl	Ácido clorídrico

SO ₃ H	Grupos de ácido sulfónico
SBA-15	Sílica mesoporosa
TEOS	tetraetilortosilicato
MPTMS	3-mercaptopropiltrimetoxisilano
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogénio
CH ₃ OH	Metanol
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
DRX	Difracção de Raios X

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Simbologia e Notações	vii
Índice	ix
Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xiv
Objectivos gerais do trabalho efectuado	xv
Capítulo 1 - Introdução	1
1. α -Pineno como matéria-prima renovável.....	2
2. Reacção de acetoxilação de α -pineno	5
3. Catalisadores heterogéneos vs. Catalisadores homogéneos	7
4. Catalisadores	9
4.1. Sílica mesoporosa com grupos ácido sulfónico (SBA-15-SO ₃ H)	10
5. Métodos de caracterização do catalisador	16
5.1. Caracterização dos catalisadores	17
5.1.1. Adsorção	18
Adsorção física	19
Adsorção química	19
5.2. Isotérmicas de adsorção para sistemas gás-sólido	20
5.3. Caracterização.....	26
5.3.1. Adsorção de N ₂ a 77K – Determinação da área de B.E.T.	26
Determinação da área de B.E.T.	26
Determinação do volume poroso, V_p	28

5.3.2. Difracção de Raio	29
5.3.3. T.E.M.....	30
5.3.4. Análise elementar	31
6. Cromatografia gasosa (GC)	31
Capítulo 2 - Procedimento Experimental	33
1. Reagentes e materiais	34
2. Condições experimentais	34
2.1. Preparação dos catalisadores.....	34
2.2. Caracterização dos catalisadores	35
2.2.1.Caracterização textural: Adsorção de N ₂ a 77K (área de B.E.T. e volume poroso)	35
2.2.2. Análise elementar.....	36
2.2.3. Titulação ácido - base	36
2.2.4. Difracção de Raios X.....	36
2.2.5. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)	37
2.3. Ensaio catalítico	37
Capítulo 3 - Apresentação e Discussão de Resultados.....	41
1. Caracterização do catalisador	42
2. Ensaio catalítico	45
Efeito da carga do catalisador.....	48
Efeito da concentração inicial de α -pineno.....	49
Efeito da temperatura.....	50
Reutilização e estabilidade catalítica	51
Capítulo 4 - Conclusões gerais e Perspectivas de trabalho futuro.....	53
Capítulo 5 - Bibliografia.....	59
Capítulo 6 - Anexos	65
Anexo A.....	66

Anexo B: Artigo Científico	71
Acetoxylation of α -pinene over SBA-15 with sulfonic acid groups.....	71

Índice de Figuras

Figura 1.1: Fórmula de estrutura do α -pineno (2-pineno, ou 2,2,6-trimetilbicyclo [3.1.1] hepta-2-eno).	2
Figura 1.2: Distribuição natural de <i>Pinus pinaster</i> . As áreas assinalada a azul são correspondentes aos pinheiros da espécie <i>Pinus Pinaster</i>	3
Figura 1.3: Constituintes e aplicações da essência de terebentina.	4
Figura 1.4: Reacção de acetoxilação/isomerização de α -pineno	6
Figura 1.5: Desenho ilustrativo das estruturas do grupo de materiais mesoporosos pertencentes à família M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50	10
Figura 1.6: Classificação IUPAC de materiais em função do tamanho de poro.....	10
Figura 1.7: Sílica mesoporosa ordenada (SBA-15); Esquerda: Imagem de alta resolução FESEM da estrutura de poros do SBA-15; Direita: Representação do arranjo dos poros	13
Figura 1.8: Sílica mesoestruturada com grupos de ácido sulfónico	14
Figura 1.9: Preparação do catalisador SBA-15–SO ₃ H.....	16
Figura 1.10: Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC.	18
Figura 1.11: Adsorção monocamada (a); Adsorção multicamada (b).	20
Figura 1.12: Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção.....	22
Figura 1.13: Representação esquemática das isotérmicas de adsorção de sílica mesoporosa.	24
Figura 1.14: Tipos de histereses.....	24
Figura 2.1: ASAP 2010 V1.01B da Micromeritics.	35
Figura 2.2: Montagem da reacção de acetoxilação.	37
Figura 2.3: Cromatógrafo KONIC HRGC 3000-C.	38
Figura 3.1: Isotérmica de adsorção-dessorção de N ₂ do SBA-15, com grupos de ácido sulfónico. (■) SBA-15; (□) C1; (●) C2; (▲) C3; (×) C4.....	42
Figura 3.2: Difractogramas de raios X. (A) SBA-15; (B) C1, (C) C2; (D) C3; (E) C4. .	43

Figura 3.3: Imagens de Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) de SBA-15, com grupos de ácido sulfónico. (A) SBA-15; (B) C1; (C) C2; (D) C3; (E) C4.44

Figura 3.4: Acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico. As actividades iniciais foram tomadas como a máxima taxa de reacção observada, calculada a partir da inclinação máxima da curva cinética de α -pineno. Condições de reacção: concentração inicial de α -pineno = $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$; Temperatura = 60° C ; carga catalisador = $0,12 \text{ g}$46

Figura 3.5: Acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico (Catalisador C1). Efeito da carga de catalisador. Conversão (%) versus Tempo (h): (\blacktriangle) $m = 0,06 \text{ g}$; (\bullet) $m = 0,12 \text{ g}$; (\blacksquare) $m = 0,18 \text{ g}$. Condições da reacção: concentração inicial de α -pineno = $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$; Temperatura = 60° C48

Figura 3.6: Acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico (Catalisador C1). Efeito da concentração inicial de α -pineno. Conversão (%) versus Tempo (h): (\blacksquare) $C = 0,3 \text{ mol.dm}^{-3}$; (\bullet) $C = 0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$; (\blacktriangle) $C = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Condições de reacção: carga de catalisador = $0,12 \text{ g}$; Temperatura = 60° C50

Figura 3.7: Acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico (Catalisador C1). Efeito da temperatura. Conversão (%) versus Tempo (h): (\blacksquare) $T = 120^\circ \text{ C}$, (\bullet) $T = 60^\circ \text{ C}$, (\blacktriangle) $T = 30^\circ \text{ C}$. Condições de reacção: concentração inicial de α -pineno = $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$; quantidade de catalisador = $0,12 \text{ g}$51

Figura 3.8: Estudos de estabilidade no catalisador C1. As actividades iniciais tomadas como a máxima taxa de reacção observada, calculada a partir da inclinação máxima da curva de α -pineno cinética.52

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Principais silicatos mesoporosos com estrutura ordenada	12
Tabela 2.1: Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.....	39
Tabela 3.1: Caracterização físico-química dos catalisadores.	43
Tabela 3.2: Conversão e selectividade dos produtos na reacção de acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico.	47
Tabela 6.1: Resultados experimentais apresentados no gráfico 3.4.	66
Tabela 6.2: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($m_{\text{cat}}=0,06\text{g}$).	66
Tabela 6.3: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($m_{\text{cat}}=0,12\text{g}$)..	67
Tabela 6.4: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($m_{\text{cat}}=0,18\text{g}$)..	67
Tabela 6.5: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($C=0,1\text{ M}$).	68
Tabela 6.6: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($C=0,2\text{ M}$).	68
Tabela 6.7: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($C=0,3\text{ M}$).	68
Tabela 6.8: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($T=30^\circ\text{ C}$).	69
Tabela 6.9: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($T=60^\circ\text{ C}$).	69
Tabela 6.10: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($T=120^\circ\text{ C}$).	70
Tabela 6.11: Resultados experimentais apresentados no gráfico 3.8.	70

Objectivos gerais do trabalho efectuado

Este trabalho teve como objectivo estudar a acetoxilação de α -pineno a acetato de α -terpinilo, na presença de catalisadores heterogéneos. Os catalisadores seleccionados consistem em sílica mesoestruturada (SBA-15) funcionalizados com grupos sulfónicos. Estes catalisadores, quando aplicados em reacções, possuem a grande vantagem de serem facilmente separados do meio reaccional, serem reciclados e permitirem uma manipulação mais segura do que os catalisadores homogéneos.

Os catalisadores preparados foram posteriormente caracterizados recorrendo a diferentes técnicas, tais como difracção de Raios X, isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K, microscopia electrónica de transmissão e análise elemental.

Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, foram estudados o efeito de diferentes parâmetros, tais como, massa de catalisador ($m=0.06\text{g}$, $m=0.12\text{g}$, $m=0.18\text{g}$), temperatura ($T=30^\circ\text{C}$, $T=60^\circ\text{C}$, $T=120^\circ\text{C}$), concentração inicial de α -pineno ($C=0.3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C=0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C=0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), na conversão de α -pineno e na selectividade para o produto desejado.

No sentido de estudar a estabilidade catalítica da amostra com a actividade mais elevada, foram efectuados diferentes ensaios com o mesmo catalisador nas mesmas condições.

Capítulo 1
Introdução

1. α -Pineno como matéria-prima renovável

O α -pineno é considerado como o mais importante membro da família dos hidrocarbonetos terpénicos. Este terpeno encontra-se na maioria dos óleos essenciais, obtidos das coníferas, e é o principal constituinte da essência de terebentina (também designado por aguarrás), sendo geralmente obtido a partir da goma de pinheiro ou como subproduto do processo Kraft [1-4].

Em Portugal, a maior parte da aguarrás produzida é proveniente da destilação fraccionada da goma dos pinheiros da espécie *Pinus Pinaster*, que é particularmente rica em terpenos, contém em média, 78% de α -pineno (p.e. 156), 17% β -pineno (p.e. 165), 1,95% de dipenteno (p.e. 178), 1,2% de canfeno (p.e. 154) e 0,9% de mirceno (p.e. 167).

O α -pineno é um hidrocarboneto bicíclico, cujos principais aspectos estruturais são a ligação dupla C=C e o anel de ciclobutano. Estes dois aspectos estruturais fazem com que o α -pineno quando reage por catálise ácida dê origem a dois tipos de produtos: por um lado, por abertura do anel ciclobutano, formam-se produtos monocíclicos; por outro lado, pode sofrer expansão do anel, formando terpenos bicíclicos. A estrutura molecular do α -pineno (Figura 1.1), bem como a sua designação IUPAC e o nome por que é conhecido, são as seguintes:

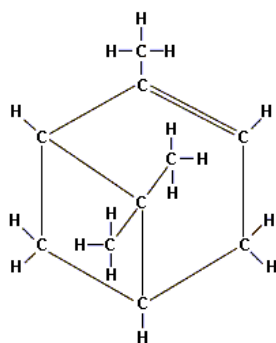


Figura 1.1: Fórmula de estrutura do α -pineno (2-pineno, ou 2,2,6-trimetilbilo [3.1.1] hepta-2-eno).

O α -pineno é uma matéria-prima renovável, de baixo custo, sendo portanto sustentável e versátil, Portugal é um dos principais produtores mundiais, uma vez que apresenta uma vasta área de pinheiros da espécie *Pinus Pinaster*, ricos em terpenos, como é possível observar na Figura 1.2. A aguarrás, bem como os seus componentes têm uma vasta gama de aplicações.

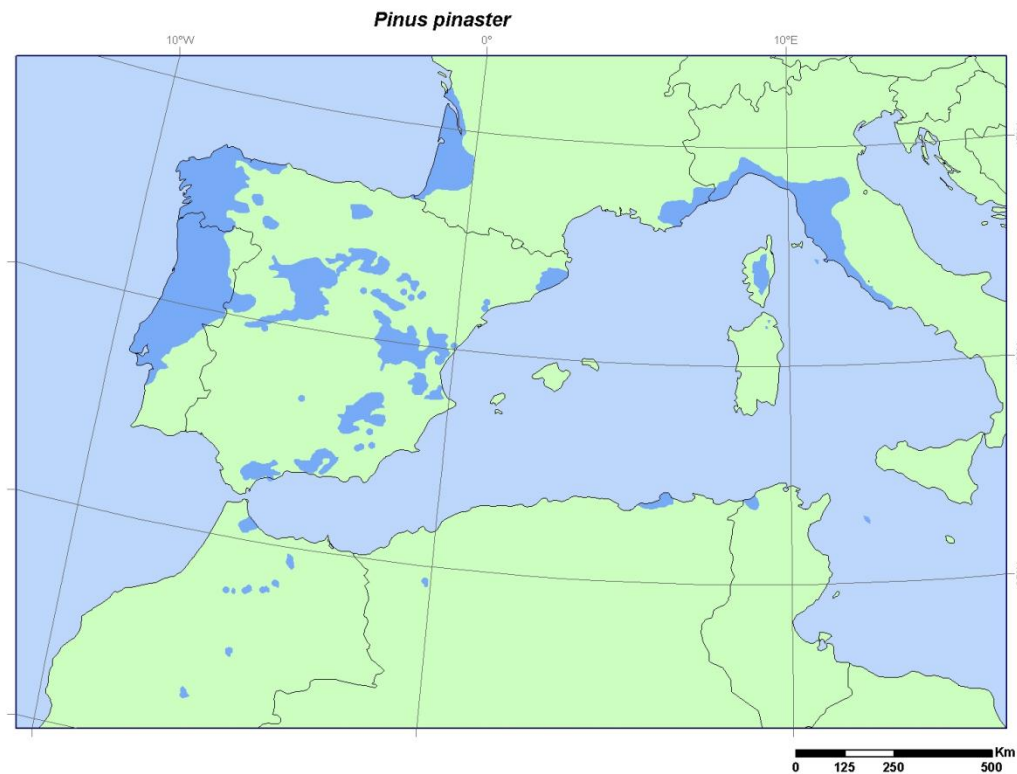


Figura 1.2: Distribuição natural de *Pinus pinaster*[5]. As áreas assinalada a azul são correspondentes aos pinheiros da espécie *Pinus Pinaster*.

O α -pineno é utilizado como solvente. Pode ainda ser transformado noutros terpenos o que aumenta a sua gama de aplicações: terpinos (produtos farmacêuticos), terpineol (perfumes e desinfetantes), terpinoleno (produtos de limpeza) e dipenteno (tintas e vernizes, tintas de impressão). É ainda utilizado no fabrico da essência de pinheiro sintética, utilizada para dar aroma a produtos de limpeza.

O β -pineno é utilizado no fabrico de resinas sintéticas e pode ser transformado em mirceno, o qual é utilizado em perfumaria. É também um dos constituintes da essência de pinheiro sintética.

A Figura 1.3 mostra um esquema das aplicações dos constituintes da essência de terebentina.

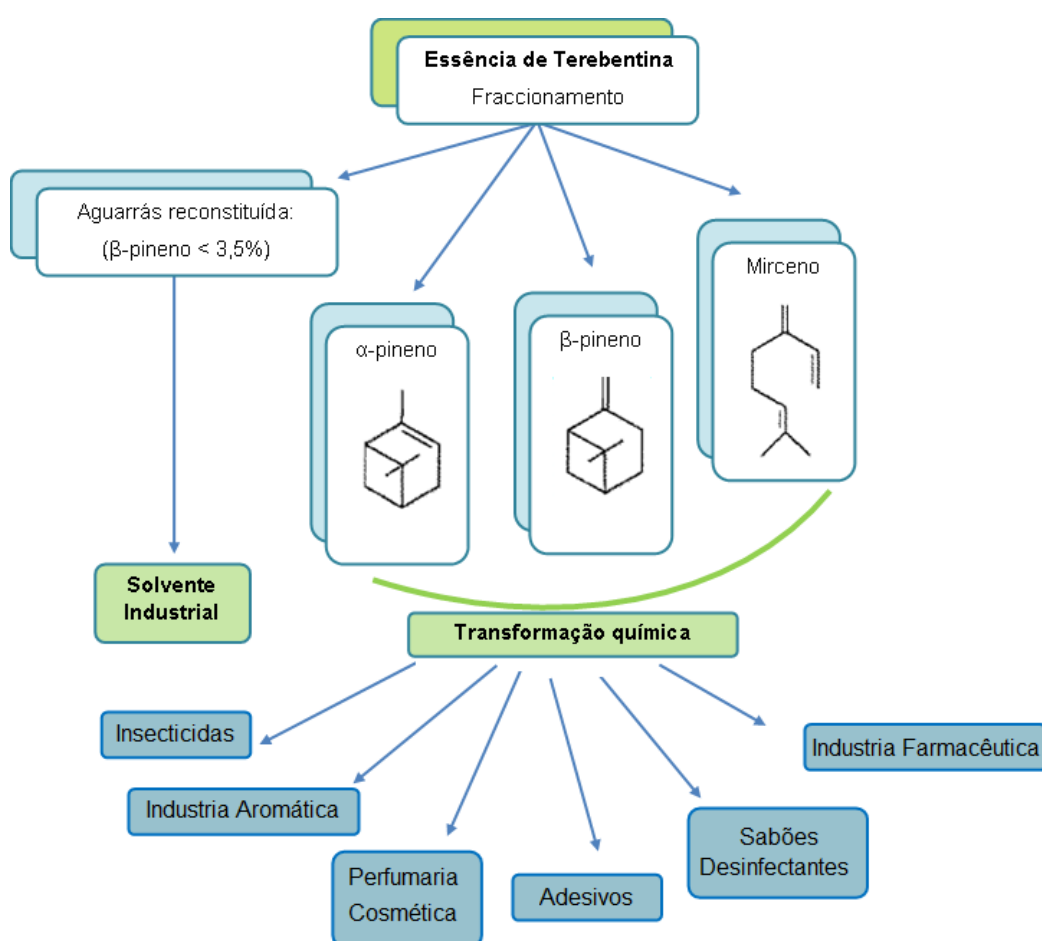


Figura 1.3: Constituintes e aplicações da essência de terebentina.

Com o objectivo de valorizar o α -pineno a compostos com valor acrescentado, diferentes reacções, como hidratação, isomerização, oxidação e acetoxilação, entre outras, têm vindo a ser estudadas por vários autores [1]. A título de exemplo, a

hidratação de α -pineno foi realizada na presença de zeólitos [6] e heteropoliácidos [7-9], enquanto que a isomerização deste terpeno foi estudada com zeólitos [10-11], e com óxidos de lantanídeos suportados em sílica [12]. A oxidação do α -pineno foi levada a cabo na presença de Ti-MCM-41 [13] e porfirinas de manganés [14]. O α -pineno pode ainda sofrer polimerização quando o óxido de vanádio suportado em carvões activados é utilizado como catalisador [15].

2. Reacção de acetoxilação de α -pineno

A acetoxilação de terpenos (α -pineno) está entre as vias de síntese mais importantes e valiosas para produção de compostos com valor acrescentado, uma vez que conduz à formação de ésteres e hidrocarbonetos terpénicos. Os compostos resultantes destas reacções são utilizados na indústria farmacêutica e de perfumes. Tradicionalmente, estas reacções são levadas a cabo na presença de catalisadores homogéneos, como o ácido sulfúrico [9, 16-17].

A acetoxilação de α -pineno conduz à formação de ésteres e hidrocarbonetos terpénicos. Os hidrocarbonetos formados (canfeno (5), triciclano (6), limoneno (7), γ -terpineno (8), terpinoleno (9) e α -terpineno (10)) resultam da isomerização do α -pineno enquanto que o acetato de α -terpinilo (2), acetato de bornilo (3) e acetato de β -fenchilo (4) são os produtos da acetoxilação do α -pineno. A Figura 1.4 mostra os diferentes produtos formados.

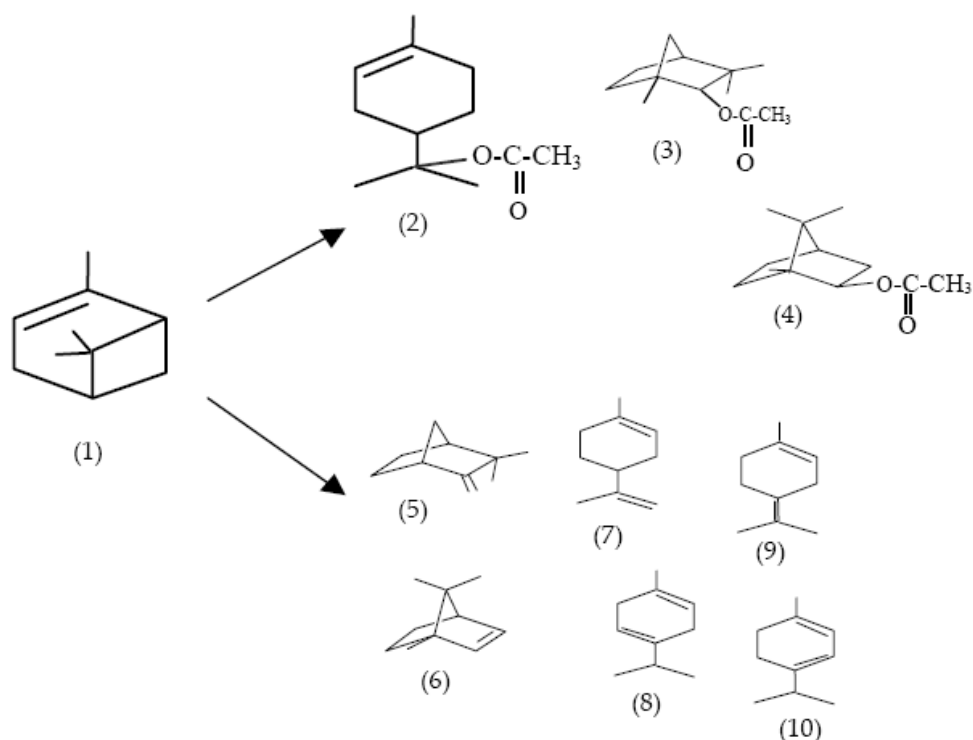


Figura 1.4: Reacção de acetoxilação/isomerização de α -pineno [4, 9].

Nas condições de trabalho, pode ainda ocorrer a polimerização do α -pineno.

Com o objectivo de tornar os processos mais “amigos de ambiente”, os catalisadores homogéneos têm vindo a ser substituídos por catalisadores heterogéneos[18]. Neste sentido, a acetoxilação de α -pineno foi estudada na presença de zeólito beta [18-19] e heteropoliácidos suportados em sílica [9, 20]. Na presença de zeólito beta observou-se que a actividade do catalisador é directamente proporcional à razão Si/Al do zeólito e que o aumento da temperatura conduziu a um decréscimo da selectividade para o acetato de α -terpinilo. Verificou-se ainda que ocorreu a formação de polímero e que este catalisador pode ser reciclado [18]. A acetoxilação de α -pineno foi também levada a cabo na presença de heteropoliácidos suportados em sílica. Também com estes catalisadores verificou-se a formação de polímero. O

aumento da quantidade de heteropoliácido imobilizado em sílica conduziu a um aumento da velocidade da reacção [9].

3. Catalisadores heterogéneos vs. Catalisadores homogéneos

Os processos catalíticos desempenham um papel importante na produção de produtos químicos. Actualmente um dos grandes desafios das indústrias químicas reside na necessidade de recorrer a novos processos catalíticos mais limpos, mais seguros e economicamente mais viáveis. Uma vez que um dos principais problemas causados pelos processos químicos é a grande quantidade de efluentes e resíduos tóxicos gerados pelos processos tradicionais, que não são específicos e selectivos, gerando grandes quantidades de subprodutos indesejáveis, os quais são descartados. A melhoria da eficiência dos processos pode ser realizada pela aplicação de catalisadores [21-22].

Para tal, torna-se essencial o desenvolvimento de novos catalisadores que permitem obter maiores selectividades, maiores rendimentos, que conduzem a um mínimo de resíduos químicos, reduzindo, desta forma, o impacto ambiental da indústria química.

Porém, o uso de catalisadores homogéneos apresenta o inconveniente da separação catalisador/produto na mistura reaccional durante o processo. Mais ainda, os processos de extracção dos catalisadores geralmente destroem-nos. Neste contexto, uma das áreas de pesquisa que tem atraído a atenção é a imobilização de catalisadores num suporte para obter catalisadores sólidos. Os catalisadores são suportados em matrizes poliméricas, tanto orgânicas como inorgânicas. Estes

catalisadores, quando aplicados em reacções, possuem a grande vantagem de serem facilmente separados do meio reaccional e serem reciclados [21-23].

Outra vantagem de imobilizar catalisadores em suportes, quando comparada ao uso em fase homogénea, é a segurança em obter um catalisador na concentração desejada, o que pode ser impossível sob condições homogéneas devido a limitação de solubilidade do mesmo no meio reaccional.

A separação produto/catalisador torna-se mais premente quando passamos da indústria de produção em grande escala para a indústria da química fina, especialmente a indústria farmacêutica e de aromas, onde a quantidade de subprodutos por quilo de produto principal é, na generalidade, significativamente maior [23]. Isto deve-se essencialmente aos numerosos passos reaccionais envolvidos na síntese de produtos da química fina.

Tradicionalmente, são utilizados catalisadores homogéneos, como por exemplo, ácido sulfúrico e o ácido fluorídrico. Contudo, estes catalisadores levantam problemas ambientais e inconvenientes económicos, uma vez que obrigam a que haja a separação dos produtos de reacção e ao tratamento subsequente do efluente [24].

A necessidade de tecnologias de produção mais limpas e mais selectivas tem obrigado à substituição de processos homogéneos (processos que representam a maior fonte de produção de resíduos) por processos heterogéneos. Estes geralmente apresentam como vantagem a elevada actividade e selectividade, uma maior eficiência global do processo, pois são facilmente separados (por centrifugação, filtração) do meio reaccional e podem ser regenerados e reutilizados diversas vezes. Estes catalisadores têm longa vida catalítica e elevada estabilidade

térmica, assim como podem ser aplicados em operações quer em fase líquida quer em fase gasosa [22, 25-26], no entanto tem área superficial pouco elevada, havendo assim necessidade de usar maiores quantidades de catalisador e durante mais tempo [27].

4. Catalisadores

No início da década de 90, os investigadores da Mobil desenvolveram materiais mesoporosos (diâmetro de poros entre 2 e 50 nm). Estes consistem em silicatos ou aluminossilicatos, os quais constituíram a família M41S [28]. Os materiais M41S foram obtidos durante uma síntese hidrotérmica, em que foram usados surfactantes (agentes de estrutura) de cadeia longa. Dependendo da matéria-prima inicial (fonte de silício) e variando as condições de síntese, foram obtidos diferentes óxidos de sílica mesoporosa com estruturas ordenadas em forma hexagonal (denominada MCM-41), cúbica (denominada MCM-48) e lamelar (denominada MCM-50), como se apresenta na Figura 1.5. Estes materiais apresentaram características texturais pouco comuns como: diâmetro de poros bem definidos e áreas específicas elevadas. A partir dessa descoberta, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, sendo estes usados nos mais diversos domínios como a catálise e adsorção. Um exemplo destes novos catalisadores é o SBA-15. É uma sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada, possuindo uma rede com poros unidireccionais e com empacotamento hexagonal de mesoporos e área de superfície elevada [29].

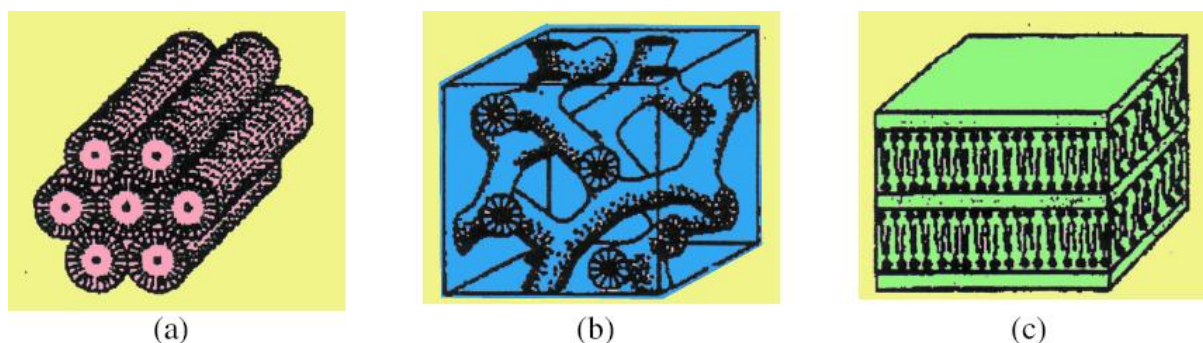


Figura 1.5: Desenho ilustrativo das estruturas do grupo de materiais mesoporosos pertencentes à família M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.

Estes materiais possuem características interessantes pois adsorvem moléculas volumosas, possuem tamanho de poros de 2 a 10 nm e um elevado volume poroso ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Além disso, possuem uma área superficial bastante elevada ($500 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$). A Figura 1.6 representa a classificação de tamanho de poro.

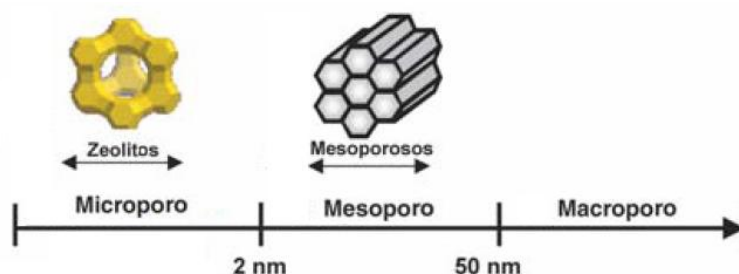


Figura 1.6: Classificação IUPAC de materiais em função do tamanho de poro.

4.1. Sílica mesoporosa com grupos ácido sulfônico (SBA-15-SO₃H)

A preparação de materiais poliméricos com superfícies quimicamente modificadas tem crescido muito nos últimos anos, visto que uma das propriedades mais importantes está relacionada com as características do polímero (grupos funcionais).

Dos materiais poliméricos mais usados destacam-se os compostos orgânicos, como o poliuretano, celulose, poliamida, dextrana. Estes polímeros podem ser usados como catalisadores ou como suportes. No entanto os materiais inorgânicos tais como as sílicas, zeólitos, aluminas e argilas são também usados como suportes ou como catalisadores desde que a superfície seja funcionalizada [30].

A sílica é amplamente utilizada como suporte, devido à estabilidade química da matriz inorgânica e por manter as propriedades químicas da molécula que é imobilizada no suporte.

Na escolha de um material como suporte, deve ter-se em conta a estabilidade térmica e química na mistura reaccional; a estrutura do suporte deve apresentar centros activos bem distribuídos e facilmente acessíveis; o suporte deve ter uma área superficial razoável (tipicamente maior que $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), e apresentar uma estrutura mesoporosa (maior que 2 nm) permitindo fácil difusão dos reagentes até aos centros activos.

Os materiais mesoporosos com uma estrutura bem ordenada têm vindo a ser objecto de um número crescente de estudo visando aplicações distintas, como a adsorção de moléculas e a catálise [31-33].

Materiais como MCM-41 e SBA-15 têm sido usados em catálise heterogénea como suportes de catalisadores, devido a uma combinação de áreas superficiais elevadas e tamanhos de poros controlados. A funcionalização da superfície destes materiais com grupos orgânicos pode ser realizada por ancoragem (grafting) ou por co-condensação. Estas sílicas mesoporosas modificadas têm sido utilizados como catalisadores numa ampla gama de reacções químicas [26, 34-36].

Na Tabela 1.1 encontram-se descritos os principais silicatos mesoporosos com estrutura ordenada.

Tabela 1.1: Principais silicatos mesoporosos com estrutura ordenada

Abreviatura	Nome completo	Tamanho
FSM	“Folded Sheet Material”	2-4 nm
HMS	“Hexagonal Mesoporous Silica”	2-4 nm
MCM	“Mobil Composition of Matter”	2-4 nm
MSU	“Michigan State University”	2-4 nm
MTS	“Micelle Templated Silica”	≤10 nm
PMO	“Periodic Mesoporous Organosilica”	≤10 nm
PMS	“Periodic Mesoporous Silica”	≤10 nm
SBA	“Santa BAbara”	≤10 nm

O SBA-15 é um material mesoporoso com poros ordenados hexagonais que apresenta propriedades de superfície e de estrutura promissoras [37]. A estrutura do SBA-15 possui poros unidireccionais, com aproximadamente 6 nm de diâmetro e área superficial da ordem dos $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Este material possui empacotamento hexagonal e poros longitudinais, o que possibilita a utilização do SBA-15 como um nanoreactor [38-39]. Devido à elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, o SBA-15 representar uma alternativa à utilização do MCM-41, que apresenta espessura de parede de poros menor que 1 nm [40].

Na Figura 1.7 é possível observar-se a estrutura da sílica mesoporosa ordenada, bem como a estrutura dos seus poros usando microscopia de alta resolução (FESEM).

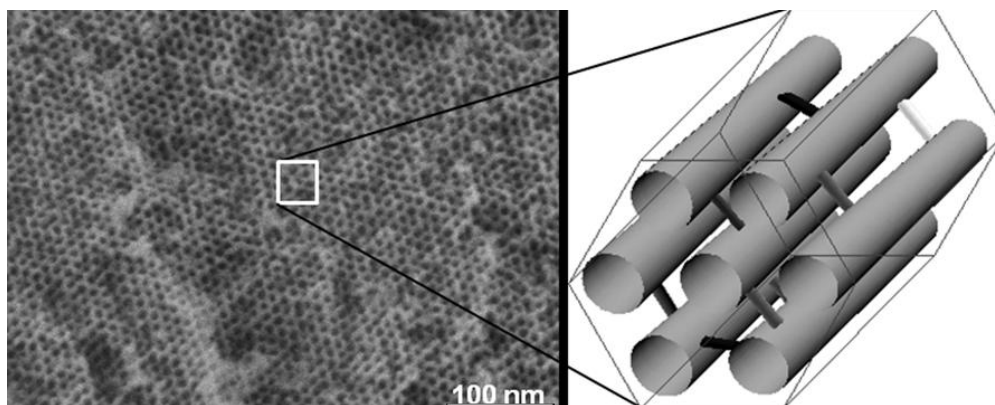


Figura 1.7: Sílica mesoporosa ordenada (SBA-15); Esquerda: Imagem de alta resolução FESEM da estrutura de poros do SBA-15; Direita: Representação do arranjo dos poros[41].

A sílica apresenta na sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) e no seu interior possui uma grande quantidade de grupos silanóis livres ($\equiv\text{Si-OH}$) que cobrem toda a sua superfície. A distribuição desigual de densidade electrónica dos últimos grupos, confere à sílica um carácter ácido fraco com características de ácido de Bronsted [42].

Aliadas às propriedades estruturais e texturais que o SBA-15 possui, é ainda possível funcionalizar a sua superfície, tornando o material mais eficiente e selectivo, quer como adsorvente quer como catalisador. O SBA-15, como catalisador, permite uma fácil separação do meio reaccional, bem como a possibilidade de regeneração e reutilização [26, 40].

A funcionalização de materiais mesoporosos com grupos orgânicos tem grande importância na área da catálise heterogénea e da química verde [40].

Os materiais mesoestruturados ordenados são melhores suportes para ancorar grupos orgânicos, em comparação com sólidos amorfos desordenados. A Figura 1.8 representa a superfície de sílica mesoestruturada com grupos ácido sulfónico. Na Figura 1.8 também se observa duas imagens da estrutura do SBA-15, obtidas por microscopia electrónica de transmissão, onde se pode ver os poros com a forma de hexágonos.

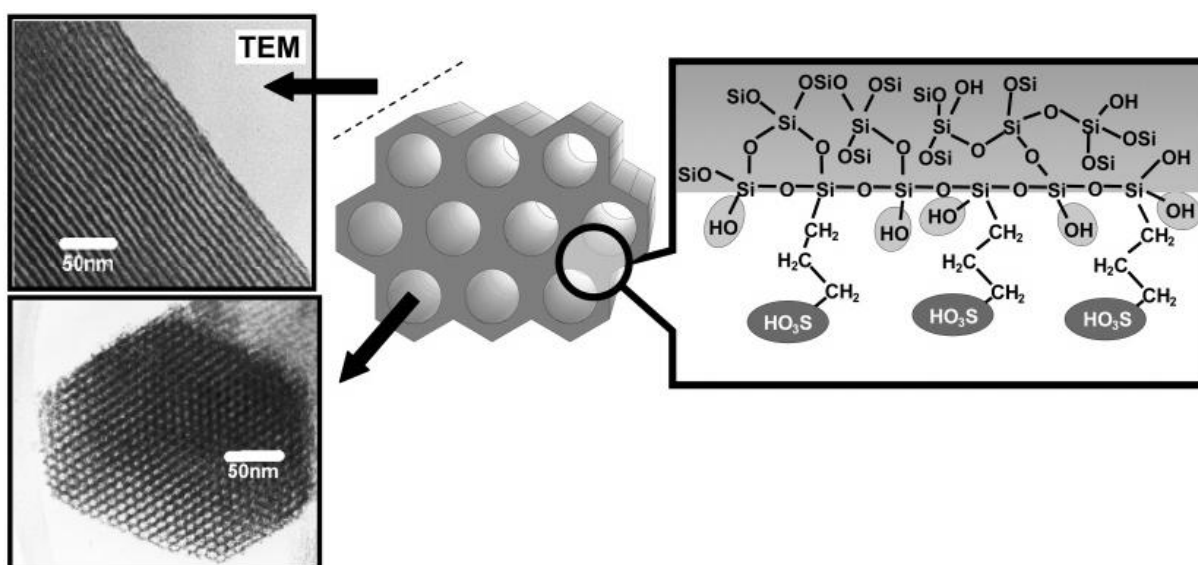


Figura 1.8: Sílica mesoestruturada com grupos de ácido sulfónico[40].

Existem duas estratégias para a funcionalização da superfície de silicatos mesoestruturados com grupos orgânicos:

- Via formação de ligações covalentes (ancoragem);
- Síntese directa.

O procedimento de funcionalização da superfície de sílica mesoporosa por ancoragem é baseado na modificação da superfície de sílica com grupos orgânicos

através de reacções silanização que ocorrem entre grupos silanol isolados ($\equiv\text{Si-OH}$) ou geminados ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) com precursores orgânicos, como o tricloro ou trialcoxiorganosilano e silaminas.

Em contraste com o método de ancoragem, a síntese directa consiste na co-condensação de precursores de silano e organosilano na presença do agente de estrutura (template), da fonte de silício e do ácido (HCl) utilizados na síntese de SBA-15.

Os diferentes métodos apresentam algumas vantagens. O método directo conduz a um material com os grupos orgânicos uniformemente dispersos na superfície e permite um melhor controlo sobre a quantidade de grupos orgânicos incorporados na estrutura. No entanto, os materiais obtidos por ancoragem são, muitas vezes, estruturalmente mais bem definidos e hidroliticamente mais estáveis do que os materiais obtidos pelo método de síntese directa.

Neste trabalho, a sílica mesoestruturada (SBA-15) com grupos ácido sulfónico foi preparada por síntese directa. Este procedimento envolveu a co-condensação do TEOS (como fonte de silício) e MPTMS (como precursor dos grupos ácido sulfónico) na presença de Pluronic 123 (agente de estrutura) e H_2O_2 em solução aquosas de HCl. A Figura 1.9 representa o procedimento experimental envolvido na preparação destes materiais [26].

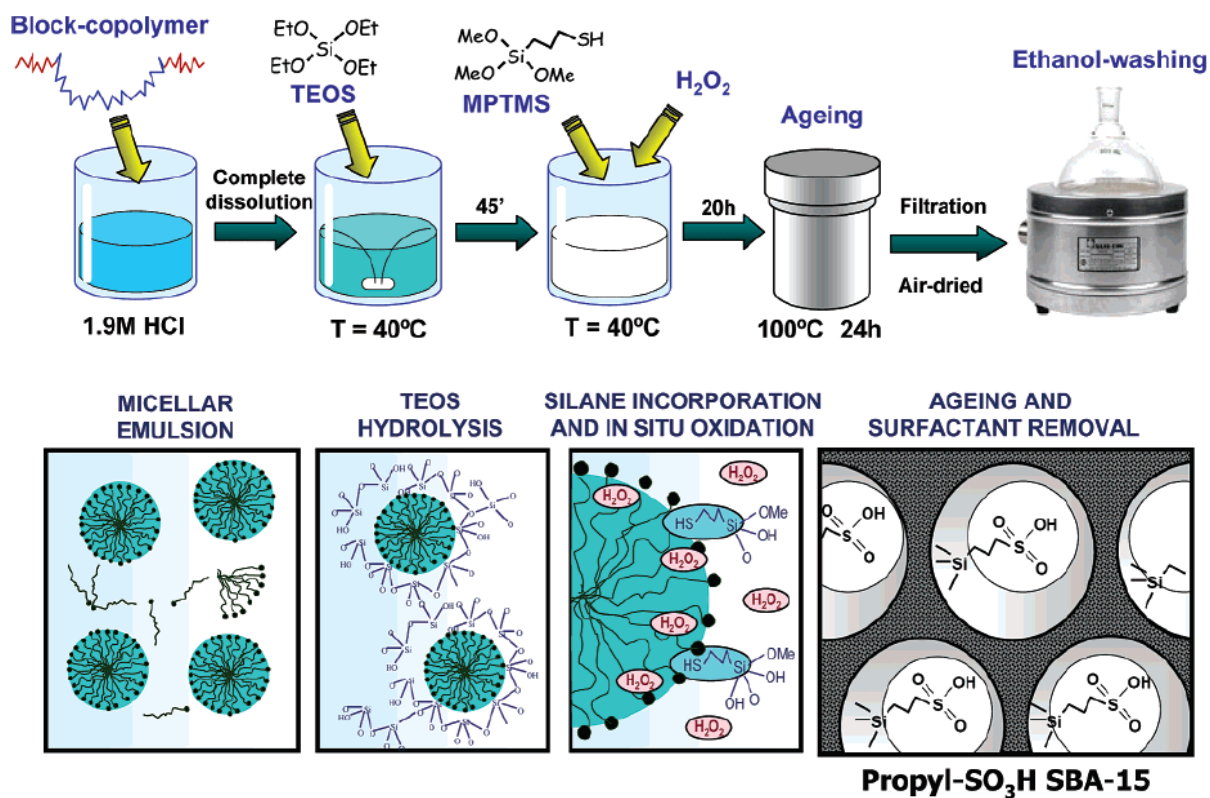


Figura 1.9: Preparação do catalisador SBA-15–SO₃H [26].

A síntese directa de SBA-15 com grupos sulfónicos permite obter elevada eficiência no processo de oxidação (100% contra 25-75% obtida no método por ancoragem). Os catalisadores preparados por síntese directa têm poros maiores (até 70 Å), mais uniforme e apresentam áreas superficiais mais altas (700-800 m²/g) do que os catalisadores preparados pelo método de ancoragem [26].

5. Métodos de caracterização do catalisador

Os métodos de caracterização da sílica mesoestruturada com grupos de ácido sulfónico têm como objectivo determinar as características texturais e químicas da superfície do material. Para a caracterização textural do SBA-15 determinou-se a área superficial e o volume poroso. Na caracterização das propriedades químicas

determina-se a composição química da superfície, identificando e quantificando os grupos de superfície.

5.1. Caracterização dos catalisadores

Devido à importância da distribuição do tamanho de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do SBA-15, existindo para isso várias técnicas, sendo a adsorção física de gases, uma das mais utilizadas.

A caracterização textural é fundamental para compreender-se o comportamento cinético do catalisador, ou seja a actividade catalítica, e exige a determinação dos seguintes parâmetros:

- Área específica;
- Volume específico de poros;
- Porosidade e distribuição do tamanho de poros.

Segundo a IUPAC (1982), os poros são classificados em função do seu diâmetro, sendo possível distinguir três grupos[43-45]:

- Macroporos (>50 nm);
- Mesoporos (2 a 50 nm);
- Microporos (<2 nm)

Na Figura 1.10 é possível observar a classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC.

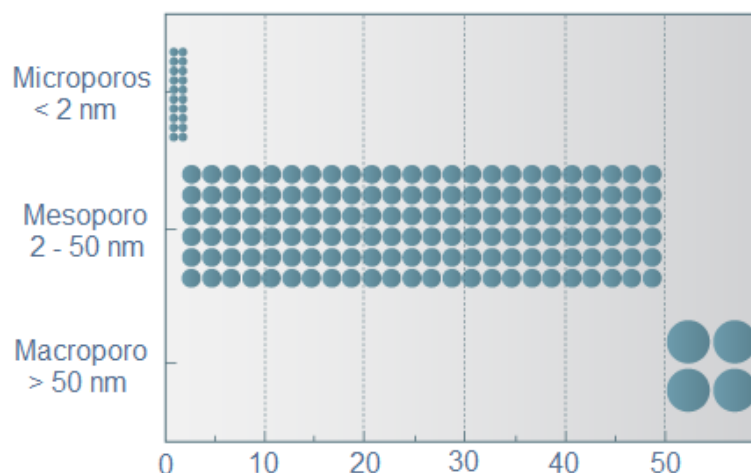


Figura 1.10: Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC.

5.1.1. Adsorção

Adsorção é um termo utilizado para descrever o fenômeno pelo qual as moléculas de um fluido, líquido ou gás, se fixam sobre uma superfície sólida, tomando a forma de uma ou mais camadas na superfície. A dessorção é o fenômeno inverso da adsorção, isto é, remove as moléculas da superfície. Desta forma, a adsorção está ligada à tensão superficial e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, concentração da substância adsorvida (adsorvato), estado de agregação do adsorvente, etc. Considerando-se que a tensão superficial é um fenômeno superficial, então a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor concentração deste soluto na superfície da solução[46].

A adsorção de moléculas ou átomos por uma superfície pode dar-se de duas formas: adsorção física e adsorção química.

➤ **Adsorção física**

A adsorção física pode ser considerada como um fenómeno reversível. Ocorrem interações de Van der Waals, sendo a quantidade de energia envolvida da ordem da entalpia de condensação [24]. Estas energias são insuficientes para provocar quebras de ligações nas moléculas, verificando-se que estas mantêm a sua identidade na adsorção física:

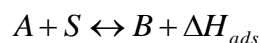


Equação 1

Em que A é a molécula da espécie gasosa, S o ponto de adsorção da superfície, A_{ads} a espécie adsorvida e ΔH_{ads} a energia envolvida.

➤ **Adsorção química**

Na adsorção química as moléculas fixam-se à superfície, formando uma ligação química, em geral covalente. A energia envolvida na adsorção química é muito superior à da adsorção física. Uma molécula que sofra este tipo de adsorção pode perder a sua identidade. Por essa razão a adsorção química pode ser considerada um fenómeno irreversível:



Equação 2

Em que A é a molécula da espécie gasosa, S o ponto de adsorção da superfície, B a espécie formada pela ligação química entre a molécula A e S , e ΔH_{ad} a energia envolvida. A taxa de adsorção de uma molécula, no caso da adsorção física, é em

geral rápida, embora se possa tornar mais lenta se a superfície for porosa. No caso da adsorção química, depende da energia química, e da energia de activação.

Normalmente distingue-se dois tipos de adsorção: a adsorção em monocamada (Figura 1.11.a) quando forma apenas uma camada na superfície do sólido, e a adsorção em multicamada (Figura 1.11.b), onde existem várias camadas do adsorbato na superfície do adsorvente.

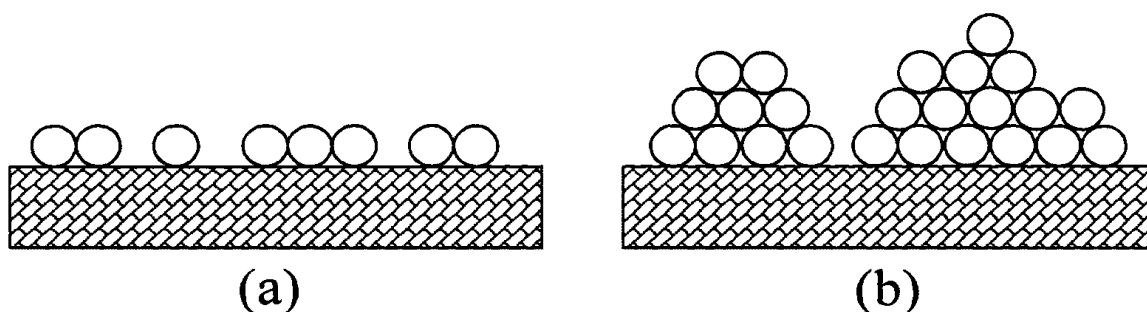


Figura 1.11: Adsorção monocamada (a); Adsorção multicamada (b).

5.2. Isotérmicas de adsorção para sistemas gás-sólido

A caracterização físico-química microestrutural é fundamental para compreender o comportamento adsorvente de um sólido e exige a determinação de parâmetros como a área específica, volume de poro e diâmetro médio de poros. Desta forma a construção de uma isotérmica de adsorção é fundamental, pois esta revela muitos detalhes e características do material.

A isotérmica de adsorção relaciona a quantidade molar de um gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão ou concentração de um gás[43, 47].

Para a determinação de isotérmicas de adsorção é necessário desgaseificar o sólido, por aquecimento com evacuação[43].

As isotérmicas de adsorção de uma substância sobre um adsorvente são a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa. Estas são apresentadas sob a forma gráfica, representando o volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0), onde P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida na temperatura do ensaio.

Quando se atinge o valor de $(P/P_0)=1$, procede-se a obtenção da isotérmica de dessorção, que consiste em eliminar, através de vácuo, certa quantidade do gás do sistema e aguardar que ocorra um novo equilíbrio.

O formato de cada isotérmica depende do tipo de porosidade do sólido. A análise de numerosos resultados experimentais de adsorção, permite classificar as isotérmicas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 1.12 [43]. (A classificação originalmente proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller incluía apenas 5 tipos, de I a V.)

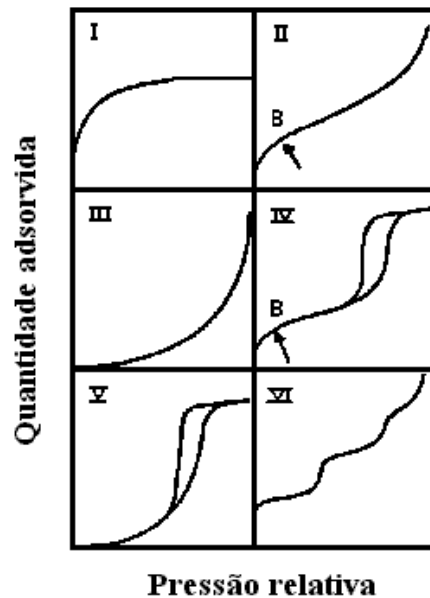


Figura 1.12: Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção[40, 43-44].

Em todos os casos, a quantidade de vapor adsorvido aumenta gradualmente, à medida que a sua pressão parcial aumenta, em que para um dado valor P/P_0 , equivalente à formação de uma monocamada, aumentando em seguida para formação de multicamadas e, de seguida, para a eventual formação de uma fase condensada.

Analisando as isotérmicas de adsorção obtidas experimentalmente, podem tirar-se algumas conclusões sobre a textura porosa do material.

As isotérmicas do tipo I, também designadas por isotérmica de Langmuir, são isotérmicas características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (p. ex. zeólitos e carvão activado). A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $p/p_0 \rightarrow 1$, dependente do volume de microporos, isto é, há um limite de saturação finito que corresponde ao completo preenchimento dos microporos.

Quanto às isotérmicas dos tipos II e III, a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p_0 \rightarrow 1$, isto é, são típicas de adsorventes com uma gama larga de poros, uma vez que a quantidade adsorvida tende para um valor elevado, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos e macroporosos.

As isotérmicas dos tipos IV e V, apresentam um patamar bem definido a pressões relativamente altas, correspondendo respectivamente às isotérmicas II e III quando o sólido apresenta mesoporos, nos quais ocorre o fenómeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito (patamar), ao qual corresponde o enchimento completo de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Assim, o volume total de poros pode ser estimado pela regra de Gurvitsch, convertendo a quantidade máxima adsorvida, n_{sat}^a , lida no patamar, em volume de líquido: $V_P = n_{\text{sat}}^a \cdot V_M^l$, sendo V_M^l o volume molar do adsorvido no estado líquido. Nestas isotérmicas ocorrem histereses, em que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção. Estas isotérmicas observam-se em sólidos com mesoporos.

Por último a isotérmica do tipo VI ocorre em degraus, geralmente em superfícies uniforme e não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura de cada degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotérmicas do tipo III e V são pouco frequentes e são características de interações gás-sólido fracas[43].

De um modo geral, a isotérmica de adsorção característica da sílica mesoporosa é apresentada na figura 1.13:

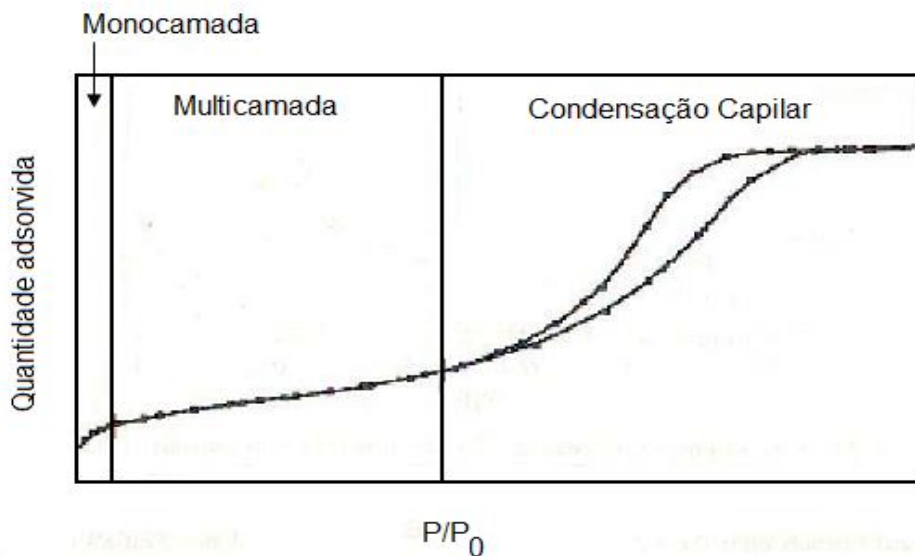


Figura 1.13: Representação esquemática das isotérmicas de adsorção de sílica mesoporosa. Adaptado de [48].

Segundo a classificação da IUPAC podem identificar-se quatro tipos principais de histereses e que correspondem a diferentes estruturas de poros.

A Figura 1.14 mostra os tipos de histereses que são assim definidas:

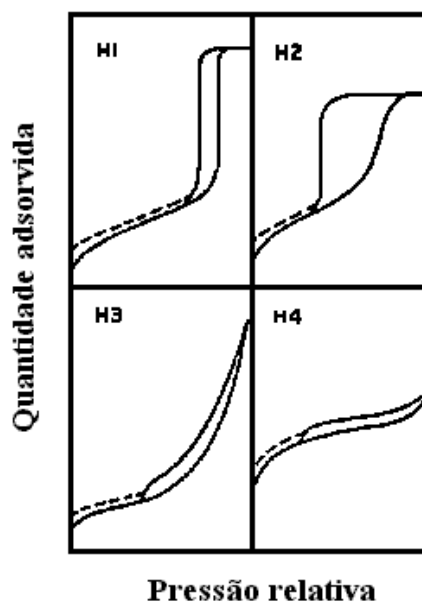


Figura 1.14: Tipos de histereses. Adaptado de [43].

A histerese do tipo H1 é caracterizada por dois ramos da isotérmica quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada. Normalmente está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, ordenadas regularmente. Isto resulta de uma distribuição de tamanhos de poros praticamente uniforme. Sendo assim é aceitável usar um modelo de cilíndricos capilares para o cálculo da distribuição do tamanho de poros.

A histerese do tipo H2 é definida por um só ramo de dessorção e praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). Neste caso não deve usar-se o ramo de dessorção no cálculo da distribuição de poros.

Quanto a histerese do tipo H3, caracteriza-se por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical, em que, $p/p_0=1$. Está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição de tamanho de poros pode usar-se um modelo de fendas entre placas paralelas.

Finalmente apresenta-se as histereses do tipo H4, sendo estas caracterizadas por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda; o carácter tipo (I) da isotérmica, é indicativo de microporos [43].

5.3. Caracterização

5.3.1. Adsorção de N₂ a 77K – Determinação da área de B.E.T.

Uma das técnicas de caracterização textural baseia-se na obtenção da isotérmica de adsorção de N₂ a 77K (-196°C), utilizada para a determinação de determinados parâmetros quantitativos que caracterizam a estrutura porosa de um adsorvente. Um dos parâmetros é a área específica ou área de B.E.T. e volume poroso. A adsorção de azoto a 77K é recomendada excepto para sólidos de área específica muito baixa ($< 5\text{m}^2\text{g}^{-1}$), obtendo-se geralmente uma isotérmica do tipo II ou IV, à qual se pode aplicar a equação de B.E.T.[43].

➤ Determinação da área de B.E.T.

O método B.E.T. (Brunauer- Emmet-Teller) consiste na adsorção física de um gás inerte (neste caso o N₂) a baixas temperaturas. Deste modo, obtém-se, através da isotérmica de B.E.T., a área superficial específica do catalisador, que é uma informação importante no que refere-se à actividade e à selectividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, deste modo, a área acessível à impregnação dos sais precursores.

A aplicação da equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) é muito comum para analisar isotérmica de sólidos mesoporosos, como é o caso do SBA-15, permitindo a determinação da área superficial, A_{BET} .

A isotérmica de B.E.T. utiliza a seguinte equação para representar os dados experimentais como encontrado na literatura[43]:

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{n^a \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{\frac{P}{P^0}}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \frac{P}{P^0}$$

Equação 3

Em que:

P – pressão de equilíbrio

P^0 – pressão de saturação

n^a – Quantidade adsorvida à pressão P

n_m^a - Capacidade da monocamada (quantidade adsorvida necessária para cobrir a superfície com uma camada monomolecular)

C – Constante de B.E.T.

Esta equação descreve bem as isotérmicas experimentais numa gama restrita de pressões relativas que deve ser determinada caso a caso, mas tipicamente no intervalo $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,3$. As isotérmicas do tipo IV estão associadas ao fenómeno de

condensação capilar nos mesoporos. Como este fenómeno ocorre apenas a pressões relativas maiores do que o limite superior da gama de validade da equação de BET, conclui-se que ela também pode ser aplicada às isotérmicas do tipo IV, desde que se respeite a gama de validade.

Representando graficamente a equação de B.E.T., pode determinar-se o número de moles adsorvidas na monocamada, n_m e a constante de B.E.T., C, pelos valores do declive e da ordenada na origem, da recta ajustada aos valores experimentais.

Então a área específica ou área de B.E.T. será obtida pela seguinte equação:

$$A_{BET} = n_m^a \times N_A \times a_m$$

Equação 4

Onde:

N_A - Número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m - Área ocupada pela molécula de adsorvido (para o azoto $a_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)

n_m^a - Capacidade da monocamada ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

As áreas de B.E.T. podem servir apenas para comparar diferentes amostras do mesmo material (A_{BET} aparente), enquanto que uma caracterização textural mais rigorosa exige a análise da isotérmica por métodos baseados na isotérmica padrão.

➤ **Determinação do volume poroso, V_p**

O volume poroso é outro parâmetro que permite caracterizar os adsorventes. Como já referido anteriormente, a sílica SBA-15 apresenta mesoporos.

✓ **Regra de Gurvitsch**

O volume dos poros pode ser estimado pela regra de Gurvitsch.

As isotérmicas do tipo IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido.

Assim convertendo a quantidade máxima adsorvida, n_{sat}^a , lida no patamar em volume líquido.

$$V_p = n_{sat}^a \cdot V_M^L$$

Sendo, V_M^L , o volume molar do líquido adsorvido no estado líquido.

Estas isotérmicas observam-se em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas de inferiores à unidade (por ex: poros cilíndricos, cónicos, forma de tinteiro, etc.).

5.3.2. Difracção de Raios X

A natureza e estrutura dos compostos químicos são determinadas através do método baseado na utilização de um feixe de raios X, isto é, utilizando o método de difracção de raios X, que permite a determinação de estruturas cristalinas, nos casos de compostos simples e de simetria elevada[43].

A técnica de difracção de raios X parte do principio que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados, podendo actuar como centros de difracção, e que os raios X são ondas electromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distancia interatómica nos cristais.

A relação que estabelece a condição essencial para que haja o fenómeno da difracção, formulada por W.L. Bragg, é conhecida como Lei de Bragg, sendo dada por:

$$2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda$$

Equação 6

Onde:

d = Distância interplanar (Å);

θ = Ângulo de incidência do feixe;

n = Número de comprimentos de onda;

λ = Comprimento de onda (Å).

Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares da sua estrutura cristalina.

O difractograma é obtido fazendo-se o varrimento da amostra, com variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios X, observando-se a intensidade do sinal reflectido pela amostra versus o ângulo de incidência dos raios X. Os picos observados correspondem à combinação de ângulos de incidência com distâncias interplanares, para as quais houve interferência construtiva das ondas reflectidas, aumentando a intensidade do sinal emitido.

5.3.3. T.E.M.

O microscópio electrónico de transmissão é um dos principais instrumentos de investigação na área de caracterização de materiais, devido ao seu grande poder de resolução que hoje atinge a faixa de resolução atómica, na ordem de 0,2 nm, podendo chegar a 0,1 nm em equipamentos especiais. É por este facto que a caracterização de catalisadores por microscopia electrónica de transmissão (TEM) é uma das principais técnicas utilizadas.

O microscópio electrónico é muito similar ao microscópio de luz visível convencional em termos de princípios ópticos. A principal diferença é a utilização de um feixe de electrões que interagem com a amostra e, conseqüentemente, pela utilização de lentes magnéticas. O feixe de electrões está associado a um comprimento de onda seis vezes inferior ao da luz visível. Esta característica explica o alto poder de resolução deste equipamento[49].

Implementou-se esta técnica, de forma a obter imagem com alta resolução, que permite uma medida objectiva de variações da composição química. Esta medida é

feita com base nas variações da distribuição de intensidades de uma imagem e fornece um mapa da sua composição química.

5.3.4. Análise elementar

A análise elementar permite determinar o teor de determinados elementos químicos que constituem o catalisador. A análise elementar baseia-se na oxidação a alta temperatura dos compostos orgânicos, convertendo os elementos de interesse em moléculas gasosas.

Neste trabalho efectuou-se para a determinação do teor de enxofre e carbono. Sendo assim para a análise deste componente, a amostra sofre combustão numa atmosfera de oxigénio num tubo empacotado com óxido de tungsténio (VI) ou óxido de cobre. A água é removida por um reagente desidratante localizado na zona fria do mesmo tubo. O dióxido de enxofre seco é então separado e determinado pelo sinal diferencial na mesma ponte na qual se efectua a detecção de hidrogénio. Desta vez, entretanto, o dióxido de enxofre é absorvido por um reagente de óxido de prata [50].

6. Método de análise da mistura reaccional: Cromatografia gasosa (GC)

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária, e a fase móvel.

A amostra é transportada por uma corrente de gás através de uma coluna empacotada com um sólido recoberto com uma película de um líquido. Devido a sua

simplicidade, sensibilidade e efectividade para separar os componentes de misturas, a cromatografia de gás é uma das ferramentas mais importantes em química[51].

Todas as amostras deste trabalho foram analisadas em GC, de forma a separar os diversos componentes da mistura reaccional.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

1. Reagentes e materiais

Os catalisadores C1, C2, C3, C4, foram preparados utilizando os seguintes reagentes: Ácido clorídrico (HCl, 37%, Riedel-de-Haen), Pluronic P123 (BASF Co., E.U.A.), tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS, 85%, Acros) e H₂O₂ (30% p/p, Merck).

Os reagentes utilizados para realizar a reacção de acetoxilação foram o α -pineno, com 97% de pureza (socidestila) e ácido acético (99,8% Riedel-de-Haen).

2. Condições experimentais

2.1. Preparação dos catalisadores

As amostras de catalisador foram preparadas de acordo com o procedimento descrito em R. van Grieken *et al.* [52]. Foram dissolvidas 4 g de Pluronic 123 em 125 g de uma solução de HCl 1,9 M. A mistura resultante foi mantida sob agitação suave, à temperatura ambiente, até se obter uma mistura homogénea. Posteriormente, a solução foi aquecida a 40° C e em seguida adicionou-se 4,4 g de tetraetilortosilicato (TEOS), gota-a-gota. Foram considerados 45 minutos, como o tempo necessário para a pré-hidrólise do TEOS. Após a fase inicial de hidrólise do TEOS, adicionou-se de uma só vez os reagentes 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS – 0,004 mol, 0,008 mol, 0,010 mol e 0,012 mol de C1, C2, C3 e C4, respectivamente) e a solução aquosa de péroxido de hidrogénio (H₂O₂ – 0,037 mol, 0,074 mol, 0,092 mol e 0,111 mol de C1, C2, C3 e C4, respectivamente). A mistura resultante foi agitada a 40° C durante 20h. Terminado esse tempo, colocou-se a solução num autoclave a 100° C por um período adicional de 24h em condições estáticas, de forma a promover a reacção de síntese. Após a síntese, o produto

sólido é recuperado por filtração e seco ao ar durante a noite. Os materiais sintetizados foram lavados com etanol sob condições de refluxo (2g de material sintetizado com 200 mL de etanol), durante 24h.

2.2. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi efectuada recorrendo a diferentes técnicas como caracterização textural por adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, análise elementar, titulação ácido-base, difracção de Raios-X e TEM.

2.2.1. Caracterização textural: Adsorção de N₂ a 77K (área de B.E.T. e volume poroso)

A caracterização textural dos catalisadores foi realizada através da determinação de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K. O instrumento utilizado para a obtenção das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, foi o ASAP 2010 V1.01B da Micromeritics, como mostra a figura 2.1. As referidas amostras foram previamente degaseificadas a 150° C durante cerca de 24h.



Figura 2.1: ASAP 2010 V1.01B da Micromeritics.

2.2.2. Análise elementar

Com o objectivo de determinar a quantidade de enxofre presente nas amostras, os catalisadores foram caracterizados por análise elementar num analisador Thermo Finning – CE Instruments, modelo Elemental Analyser 1112 CHNS series, no Laboratório de Análises do REQUIMTE.

2.2.3. Titulação ácido - base

A capacidade de troca de cátions correspondente à sílica mesoestruturada com grupos de ácido sulfónico foi determinada utilizando soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl, 2M) como agente de troca catiónica. A titulação ácido-base foi efectuada utilizando 0,05 g de catalisador, adicionado em 15 mL de solução aquosa contendo de NaCl, 2M. A suspensão resultante após estabilizar (1 hora), foi posteriormente titulada com NaOH(aq) 0,01M.

2.2.4. Difracção de Raios X

As amostras de SBA-15 foram caracterizadas por difracção de raios X (DRX). Os difractogramas de DRX foram realizados num difractómetro *Rigaku*, modelo *Miniflex* – *Rigaku/Bench-top X-ray Diffractometer*, utilizando a radiação Cu K α , filtro de níquel, 30 mA e 40kV na fonte de alta tensão e com um ângulo de varrimento entre 0,7-5° de 2 θ , a uma velocidade de 1°/min.

2.2.5. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

As análises de Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM), foram realizadas no instrumento Hitachi S-2400 de microscopia electrónica de varredura, com uma tensão de corrente de 25 kV, no Instituto Superior Técnico.

2.3. Ensaio catalíticos

A reacção de acetoxilação de α -pineno foi efectuada, num reactor descontínuo (balão de 3 tubuladuras) de 100 ml, com um condensador de refluxo, a 60° C. O reactor foi colocado num banho de óleo, com agitação magnética constante de 500 rpm.

Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 30 mL de ácido acético e 0,12 g de catalisador (SBA-15; C1; C2; C3 e C4). Assim que a temperatura desejada foi alcançada, a reacção de acetoxilação foi iniciada com a adição de 6,3 mmol de α -pineno. A figura 2.2 mostra a montagem utilizada para levar a cabo as reacções.



Figura 2.2: Montagem da reacção de acetoxilação.

Os testes de estabilidade do C1 foram efectuados através da realização de quatro ensaios consecutivos, utilizando as mesmas condições da reacção. Entre os ensaios catalíticos, o catalisador foi separado da mistura reaccional por filtração, foi lavado com acetona e seco a 100° C durante a noite.

No sentido de determinar a concentração do reagente e dos produtos na mistura reaccional, foram recolhidas amostras periodicamente ao longo do tempo. Posteriormente, a fase líquida das amostras é separada da fase sólida, por centrifugação. Da fase líquida das amostras é recolhido um volume de 400µL ao qual é adicionado um volume de 200 µL de uma solução de n-nonano de concentração 0,21 M. O n-nonano foi utilizado como padrão interno. Posteriormente as amostras são analisadas por cromatografia gás-líquido (GC), utilizando-se um cromatógrafo KONIC HRGC-3000C equipado com uma coluna 30 m x 0.25 milímetros DB-1, representado na Figura 2.3.



Figura 2.3: Cromatógrafo KONIC HRGC 3000-C.

O balanço de massa do GC foi baseado na carga de substracto. A diferença foi atribuída à formação de oligómeros, que não foram detectados em GC. Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS)

utilizando o instrumento FISIONS MD800 (Leicestershire, UK), equipamento equipado com uma coluna de 30 m x 0,25 milímetros DB-1.

A tabela 2.4 mostra o programa utilizado, sendo as temperaturas do injector e do detector são 180° C e 300° C, respectivamente.

Tabela 2.1: Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	80° C
Isotérmica 1	6 min
Velocidade de aquecimento	6° C/min
Temperatura intermédia	128° C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento	10° C/min
Temperatura final	300° C

Capítulo 3
Apresentação e
Discussão de Resultados

1. Caracterização do catalisador

A Figura 3.1 mostra as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K dos catalisadores. Estes materiais apresentam isotérmicas de adsorção do tipo IV, com histerese do tipo H1 (de acordo com a classificação IUPAC), as quais são características de materiais mesoporosos, preparados com agentes de estrutura (*template*) não-iônicos [53-54]. As características texturais do SBA-15 e do SBA-15 funcionalizado com grupos ácido sulfónico são apresentadas na Tabela 3.1. A incorporação dos grupos sulfónicos na matriz de SBA-15 conduziu a uma diminuição da área de superfície (S_{BET}) e do volume de poros. Resultados similares foram também observados por L.M. Yang et al. [55].

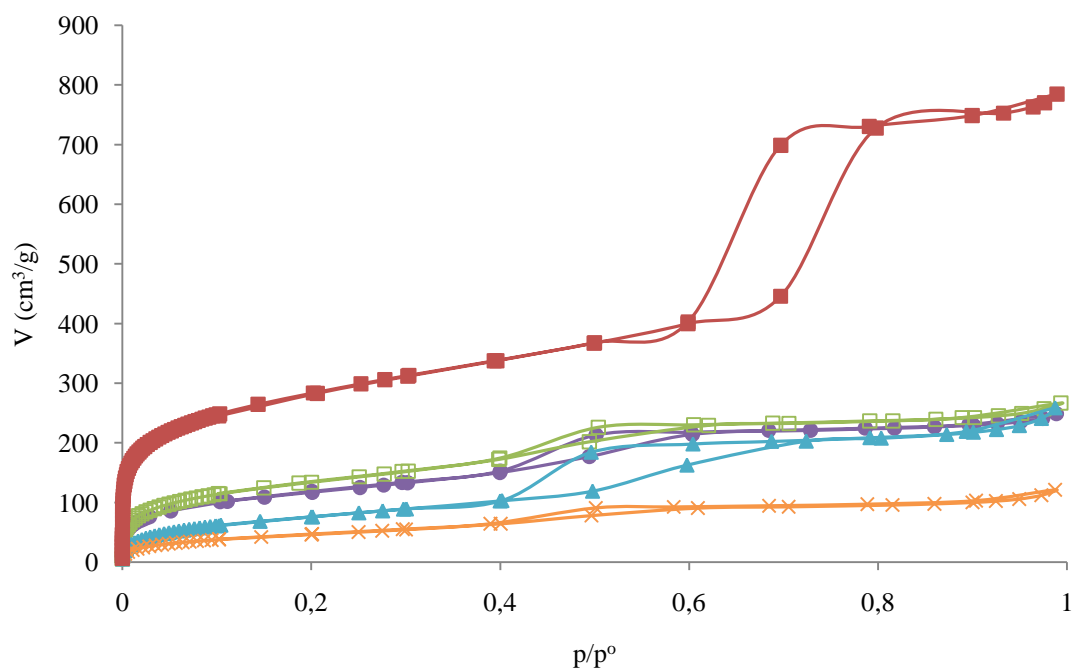


Figura 3.1: Isotérmica de adsorção-dessorção de N₂ do SBA-15, com grupos de ácido sulfónico. (■) SBA-15; (□) C1; (●) C2; (▲) C3; (×) C4.

Tabela 3.1: Caracterização físico-química dos catalisadores.

Catalisador	Teor de S (mmol/g)	C/S (mol/mol)	H ⁺ (m _{eq} /g)	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)
SBA-15	-	-	-	744	0,91
C1	0,04	23,8	0,52	467	0,41
C2	0,14	10,9	0,16	413	0,38
C3	0,21	6,8	0,18	274	0,39
C4	0,25	5,8	0,18	168	0,19

^aBET;^bp/p⁰=0,98

Na Figura 3.2 estão apresentados os difratogramas de raios X (DRX) de pós dos materiais preparados, SBA-15 com grupos sulfônicos e do suporte SBA-15. Os DRX das amostras sugerem um tipo de material com estrutura de mesoporos ordenada. Resultados similares foram também observados por Siril et al. [56].

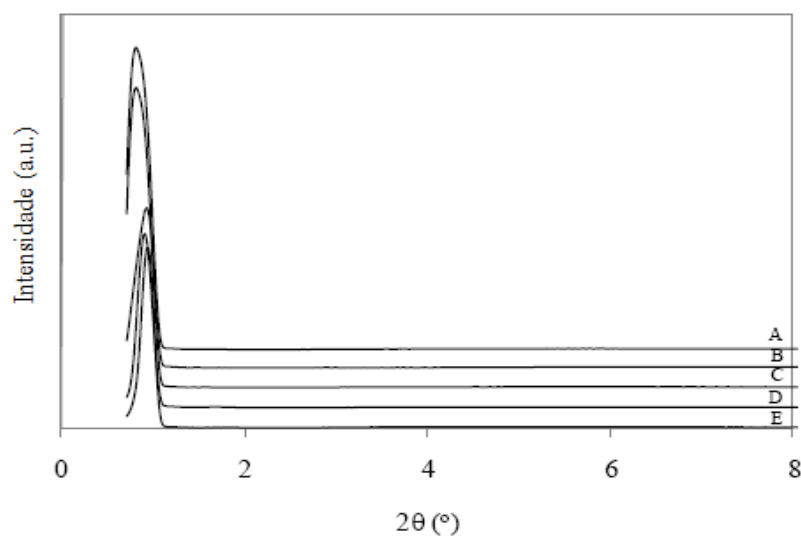


Figura 3.2: Difratogramas de raios X. (A) SBA-15; (B) C1, (C) C2; (D) C3; (E) C4.

As imagens TEM (Figura 3.3) dos catalisadores apresentam a existência de canais bem ordenados, os quais estão dispostos em 2D, com a estrutura hexagonal. Esta imagens são características de materiais mesoestruturados do tipo SBA-15.

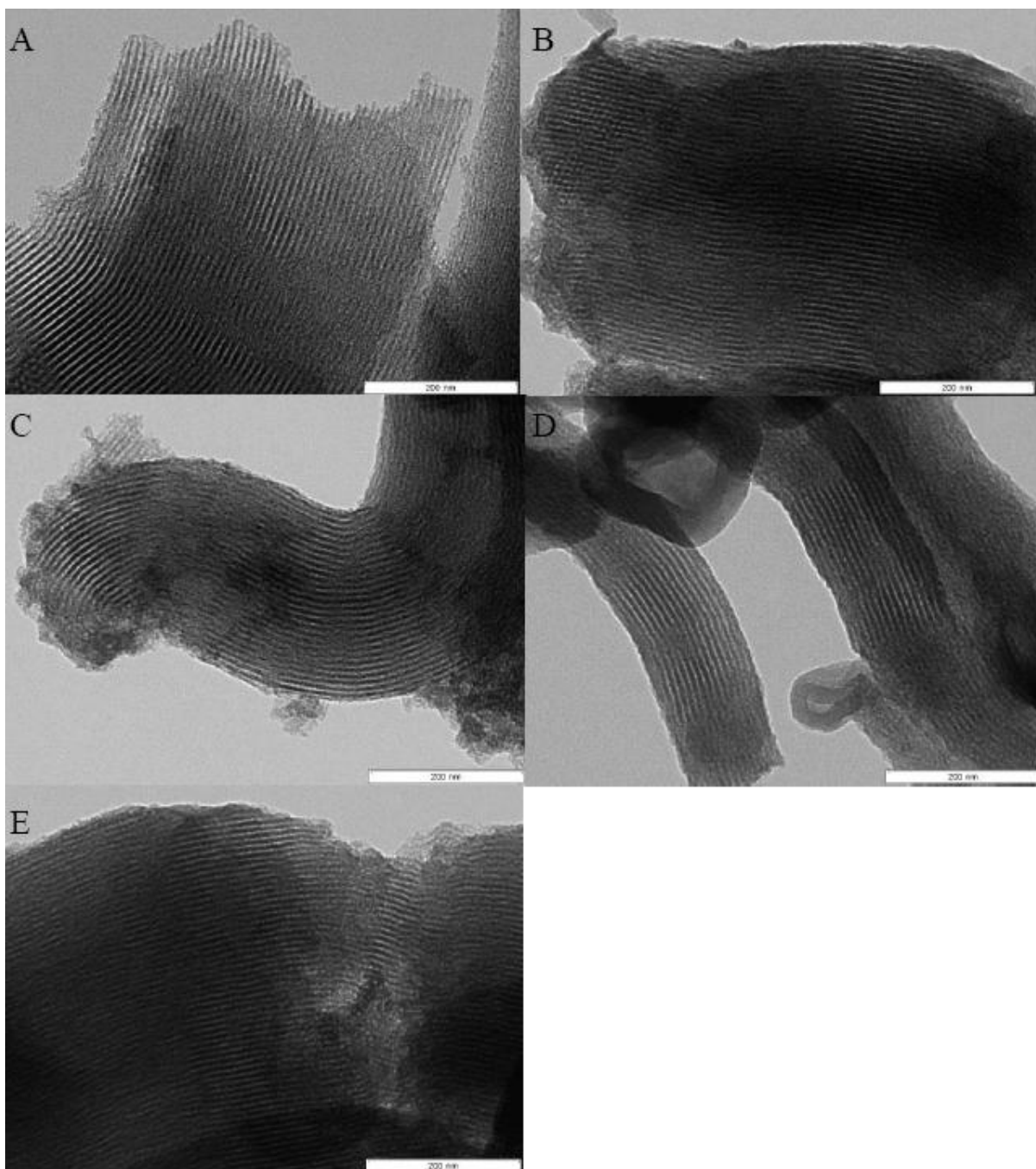


Figura 3.3: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de SBA-15, com grupos de ácido sulfônico. (A) SBA-15; (B) C1; (C) C2; (D) C3; (E) C4.

O teor em enxofre presente nas amostras de SBA-15 funcionalizado com grupos ácido sulfónico foi determinado por análise elementar e o número de grupos ácidos organosulfónicos da sílica mesoporosa foi determinado quantitativamente por titulação ácido-base. Os resultados são apresentados na Tabela 3.1. São também apresentados os valores de C/S de todos os catalisadores. Na ausência de outras espécies que contenham carbono, a razão molar de C/S do SBA-15 funcionalizado com ácido propilsulfónico é igual a 3.

No entanto os valores apresentados na Tabela 3.1 da razão molar C/S são sempre superiores a 3, o que significa que o agente de estrutura não foi completamente removido do SBA-15 pela extracção com etanol, sob condições de refluxo. Resultados semelhantes foram também obtidos por S. Miao et al. [57] e I.K. Mbaraka et al. [58].

A partir da comparação da capacidade ácida e teor de enxofre, pode concluir-se que a incorporação dos grupos tióis não foi totalmente convertida em grupos de ácido sulfónico, após a oxidação. Este comportamento pode ser explicado devido à elevada quantidade de grupos sulfónicos imobilizados no SBA-15. Durante o processo de oxidação, grupos tiol adjacentes poderão oxidar a di-sulfuretos, não ocorrendo, desta forma, a formação de centros ácidos [58-59].

2. Ensaio catalítico

A figura 1.4 mostra os produtos obtidos na acetoxilação de α -pineno. Os produtos resultantes da reacção de acetoxilação de α -pineno (1) são o acetato de α -terpinilo (2), acetato de bornilo (3) e acetato de β -fenchilo (4), enquanto que o canfeno (5),

triciclano (6), limoneno (7), γ -terpineno (8), terpinoleno (9) e α -terpineno (10) são produtos resultantes da isomerização do α -pineno [4].

A Figura 3.4 (Tabela 6.1, Anexo A) mostra a actividade inicial dos catalisadores na reacção de acetoxilação de α -pineno. Observa-se que o aumento de actividade catalítica da série é: $C4 < C3 < C2 < C1$. A explicação para este comportamento pode dever-se ao facto do catalisador C1 apresentar maior área de superfície e maior volume total de poros, como é possível observar-se na Tabela 3.1.

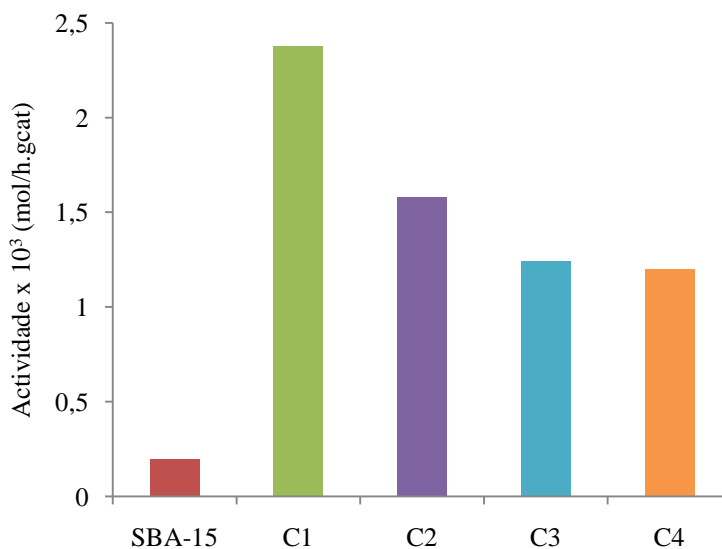


Figura 3.4: Acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico. As actividades iniciais foram tomadas como a máxima taxa de reacção observada, calculada a partir da inclinação máxima da curva cinética de α -pineno. Condições de reacção: concentração inicial de α -pineno = 0,2 mol.dm⁻³; Temperatura = 60° C; carga catalisador = 0,12 g.

Observa-se também que a actividade catalítica diminui com o aumento da quantidade de grupos ácido sulfónico (Tabela 3.1). Este comportamento pode ser explicado, provavelmente, devido a uma diminuição da acessibilidade aos centros

activos. Verifica-se uma diminuição de S_{BET} e volume total de poros com o aumento da quantidade de grupos de ácido sulfónico (Tabela 3.1).

A Tabela 3.2 apresenta os valores da conversão do α -pineno e da selectividade dos catalisadores para os diferentes produtos, obtidos na reacção de α -pineno com ácido acético, após 30 horas de reacção. Observa-se que a amostra de C1 apresenta a conversão mais elevada. Após 30 horas do início da reacção, verifica-se que a conversão de α -pineno é de 83%, com selectividade de 20% para o acetato de α -terpinilo. Resultados similares foram também obtidos por Gainsford et al [18]. Contudo, quando a acetoxilação de α -pineno foi realizada na presença de zeólito beta permutado, observa-se que a selectividade para o acetato de α -terpinilo encontra-se entre 2-12%, para valores de conversão de α -pineno entre 70-100% [19]. Este comportamento poderá ser explicado considerando a ocorrência de reacções secundárias à reacção de acetoxilação, como é o caso das reacções de isomerização e polimerização.

Tabela 3.2: Conversão e selectividade dos produtos na reacção de acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico.

Catalisador	Conversão (%) ¹	Selectividade (%)						
		(5)	(7)	(9)	(3)	(2)	Outros	Polímero
SBA-15	15	12	12	6	6	18	3	43
C1	83	12	14	5	5	18	5	41
C2	60	10	15	6	5	21	9	34
C3	50	11	16	5	7	23	7	31
C4	45	12	15	6	6	24	8	29

¹Conversão do α -pineno, após 30h de reacção.

Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, estudou-se o efeito de diferentes parâmetros (carga do catalisador, concentração inicial de α -pineno e temperatura), na reacção de acetoxilação de α -pineno com o catalisador C1.

➤ Efeito da carga do catalisador

Com o objectivo de estudar o efeito da carga do catalisador C1 na conversão de α -pineno, foram realizados diferentes ensaios catalíticos a 60° C. A concentração inicial de α -pineno (0,2 mol.dm⁻³) foi mantida constante. A Figura 3.5 (Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4, Anexo A) mostra a conversão do α -pineno *versus* tempo. Observou-se que o aumento da carga de catalisador permite atingir mais rapidamente a conversão de equilíbrio, o que poderá ser explicado devido ao aumento do número total de centros activos. Contudo, quando a quantidade de catalisador aumenta de 0,12 a 0,18 g, verifica-se apenas um ligeiro aumento na conversão de α -pineno.

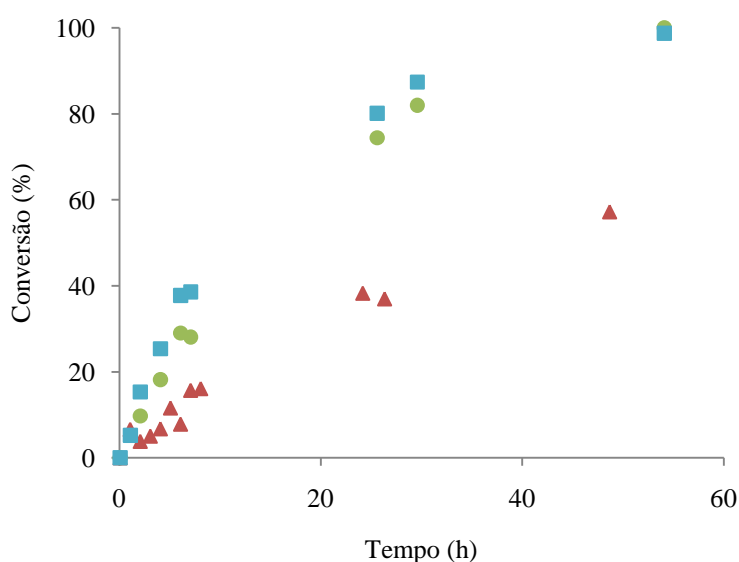


Figura 3.5: Acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico (Catalisador C1). Efeito da carga de catalisador. Conversão (%) versus Tempo (h): (▲) m = 0,06 g; (●) m = 0,12 g; (■) m = 0,18 g. Condições da reacção: concentração inicial de α -pineno = 0,2 mol.dm⁻³; Temperatura = 60 ° C.

É também possível observar que o aumento da carga de catalisador não tem qualquer efeito sobre a conversão de equilíbrio (Figura 3.5).

O efeito da quantidade de catalisador C1 na selectividade para o acetato de α -terpinilo foi também estudado. Observou-se, em todos os ensaios catalíticos com a amostra C1, valores semelhantes de selectividade para acetato de α -terpinilo (cerca de 18%, a 80% de conversão do α -pineno).

➤ Efeito da concentração inicial de α -pineno

A concentração inicial de α -pineno variou entre 0,1 e 0,3 mol.dm⁻³, enquanto que a temperatura da reacção (T=60° C) e a carga de catalisador (m=0,12g) foram mantidos constantes. A reacção de acetoxilação de α -pineno foi realizada com o catalisador C1. Os resultados são apresentados na Figura 3.6 (Tabela 6.5, 6.6 e 6.7, Anexo A). A período de tempo fixo, verificou-se que a conversão de α -pineno aumenta com o aumento da concentração inicial de α -pineno, em condições de reacção idênticas. Este comportamento poderá ser explicado devido ao aumento da velocidade de reacção com a concentração de α -pineno.

O efeito da concentração inicial de α -pineno na selectividade de C1 para o acetato de α -terpinilo, também foi estudado. Após 30h de reacção, observou-se um aumento da selectividade com a concentração inicial de α -pineno (cerca de 15%, 18% e 23% a 41%, 83% e 95% de conversão de α -pineno, para C=0,1 mol.dm⁻³, C=0,2 mol.dm⁻³ e C=0,3 mol.dm⁻³, respectivamente).

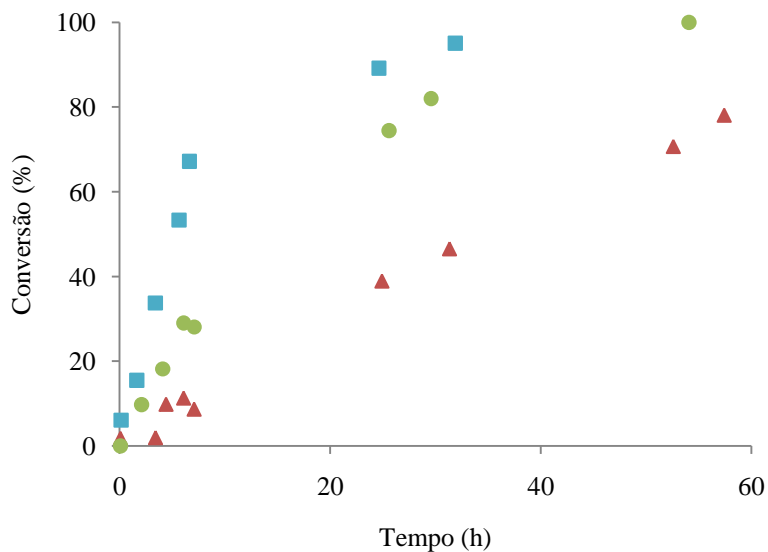


Figura 3.6: Acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico (Catalisador C1). Efeito da concentração inicial de α -pineno. Conversão (%) versus Tempo (h): (■) $C = 0,3 \text{ mol.dm}^{-3}$; (●) $C = 0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$; (▲) $C = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Condições de reacção: carga de catalisador = 0,12g; Temperatura = 60° C.

➤ Efeito da temperatura

Neste trabalho foi também estudado o efeito da temperatura na acetoxilação de α -pineno. Os ensaios catalíticos com o catalisador C1 foram realizados com diferentes temperaturas, enquanto que a concentração inicial de α -pineno ($0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$) e a carga de catalisador ($m=0,12\text{g}$) foram mantidas constantes. Na Figura 3.7 (Tabela 6.8, 6.9 e 6.10, Anexo A), observa-se o efeito da temperatura na reacção de acetoxilação de α -pineno. É possível observar que a conversão de α -pineno aumenta com a temperatura, para um mesmo tempo de contacto e condições experimentais idênticas.

O efeito da temperatura na selectividade do catalisador C1 para o acetato de α -terpinilo, também foi estudado. Para as diferentes temperaturas consideradas, após 5 h, observou-se que ocorreu uma diminuição da selectividade com o aumento da

temperatura (cerca de 17%, 11% 7% a 10%, 20% e 99% de conversão de α -pineno, para $T=30^{\circ}\text{C}$, $T=60^{\circ}\text{C}$ e $T=120^{\circ}\text{C}$, respectivamente).

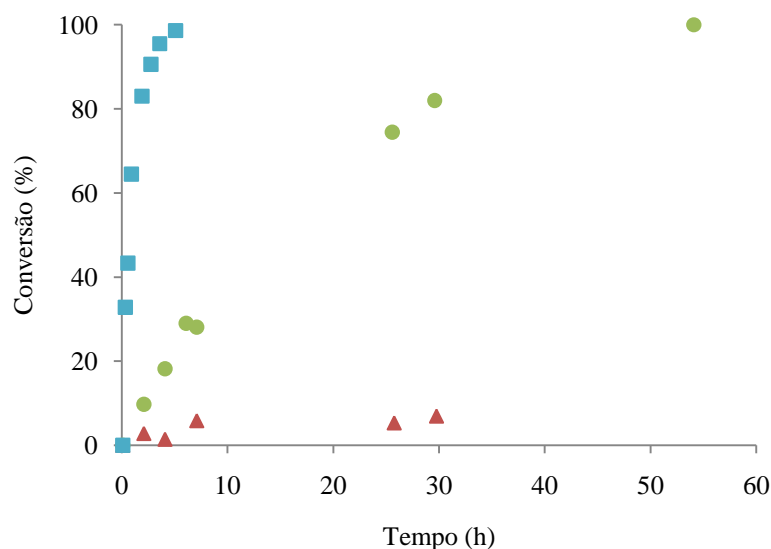


Figura 3.7: Acetoxilação de α -pineno com SBA-15, com grupos de ácido sulfónico (Catalisador C1). Efeito da temperatura. Conversão (%) versus Tempo (h): (■) $T = 120^{\circ}\text{C}$, (●) $T = 60^{\circ}\text{C}$, (▲) $T = 30^{\circ}\text{C}$. Condições de reacção: concentração inicial de α -pineno = $0,2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; quantidade de catalisador = $0,12\text{ g}$.

➤ Reutilização e estabilidade catalítica

Com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica do C1, foram efectuados diferentes ensaios com o mesmo catalisador, nas mesmas condições. Na Figura 3.8, observa-se que a actividade catalítica é semelhante para todos os testes.

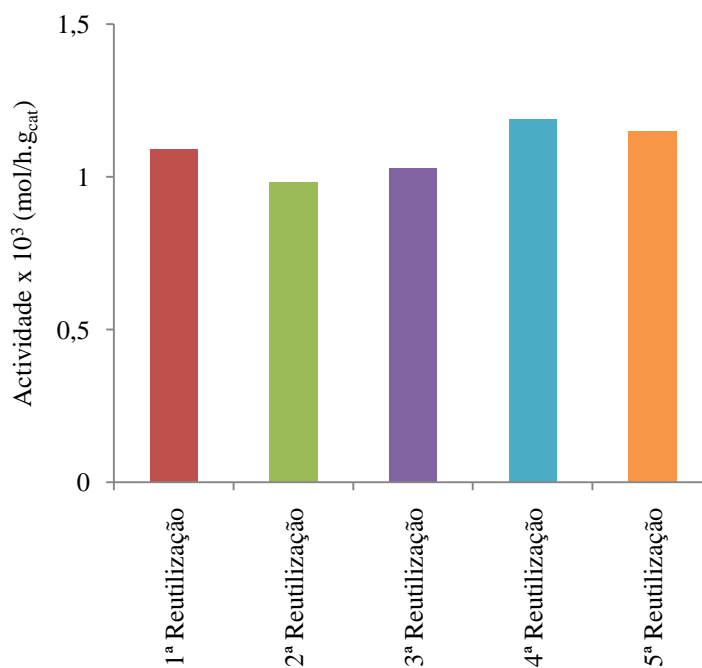


Figura 3.8: Estudos de estabilidade no catalisador C1. As actividades iniciais tomadas como a máxima taxa de reacção observada, calculada a partir da inclinação máxima da curva de α -pineno cinética.

Após cinco reutilizações, a selectividade da amostra C1 ao acetato de α -terpinilo foi de 18% e obteve-se 80% de conversão de α -pineno.

Capítulo 4

Conclusões gerais e Perspectivas de trabalho futuro

O objectivo deste trabalho consistiu na optimização da reacção de acetoxilação de α -pineno com ácido acético, na presença de um catalisador do tipo SBA-15, funcionalizado com grupos sulfónicos. Os produtos resultantes da reacção de acetoxilação de α -pineno são o acetato de α -terpinilo, acetato de bornilo e acetato de β -fenchilo, enquanto que o canfeno, triciclono, limoneno, γ -terpineno, terpinoleno e α -terpineno são produtos resultantes da isomerização do α -pineno.

Este esforço de pesquisa é justificado pela necessidade de tecnologias mais limpas e mais selectivas que apresentam vantagens quer económicas quer ambientais, uma vez que a utilização de catalisadores heterogéneos permite eliminar operações unitárias envolvidas na recuperação e separação do solvente, aumentando assim a eficiência global do processo, bem como favorece o aumento da actividade e selectividade catalítica. Os catalisadores podem ainda ser regenerados e reutilizados diversas vezes, e possuem elevada estabilidade térmica.

Neste trabalho, a sílica mesoestruturada (SBA-15) com grupos ácido sulfónico foi preparada por síntese directa. Este procedimento envolveu a co-condensação do TEOS (como fonte de silício) e MPTMS (como precursor dos grupos ácido sulfónico) na presença de Pluronic 123 (agente de estrutura) e H_2O_2 em solução aquosas de HCl.

Na ausência de outras espécies que contenham carbono, a razão molar de C/S do SBA-15 funcionalizado com ácido propilsulfónico é igual a 3. No entanto, os valores da razão molar C/S são sempre superiores a 3, o que significa que o agente de estrutura não foi completamente removido do SBA-15 pela extracção com etanol, sob condições de refluxo.

A partir da comparação da capacidade ácida e teor de enxofre, pode concluir-se que a incorporação dos grupos tióis não foi totalmente convertida em grupos de ácido sulfónico, após a oxidação. Este comportamento pode ser explicado devido à elevada quantidade de grupos sulfónicos imobilizados no SBA-15. Durante o processo de oxidação, grupos tiol adjacentes poderão oxidar a di-sulfuretos, não ocorrendo, desta forma, a formação de centros ácidos.

Numa primeira fase do trabalho procedeu-se ao teste dos catalisadores preparados na acetoxilação do α -pineno, de forma a escolher o melhor catalisador. O catalisador que apresentou maior actividade catalítica inicial foi o catalisador C1. Este comportamento pode ser explicado devido ao facto do catalisador C1 apresentar maior área de superfície e maior volume de poro total, permitindo provavelmente uma maior acessibilidade aos centros activos.

A actividade catalítica diminui com o aumento da quantidade de grupos ácido sulfónico. Este comportamento pode ser explicado, provavelmente, devido a uma diminuição da acessibilidade aos centros activos. Verificou-se ainda que a incorporação dos grupos sulfónicos na matriz de SBA-15 conduziu a uma diminuição da área de superfície (S_{BET}) bem como do volume de poros, levando assim à diminuição da conversão de α -pineno.

No presente trabalho estudou-se ainda a influência das propriedades texturais e químicas para a amostra de catalisador C1, que foi o que apresentou maior actividade inicial. Sendo assim, com o objectivo de otimizar as condições da reacção, foram estudados diferentes parâmetros, tais como a carga de catalisador C1, a concentração inicial de α -pineno e a temperatura da reacção.

Concluiu-se que o aumento da carga de catalisador permite atingir mais rapidamente a conversão de equilíbrio, o que poderá ser explicado devido ao aumento do número total de centros activos. Contudo, quando a quantidade de catalisador aumenta de 0,12 a 0,18 g, verifica-se apenas um ligeiro aumento na conversão de α -pineno.

É também possível observar que o aumento da carga de catalisador não tem qualquer efeito sobre a conversão de equilíbrio.

É possível concluir que a conversão de α -pineno aumenta com o aumento da concentração inicial de α -pineno. Este comportamento poderá ser explicado devido ao aumento da velocidade de reacção com a concentração de α -pineno.

Por fim, observou-se que a conversão de α -pineno aumenta com a temperatura.

A estabilidade catalítica da amostra C1 também foi estudada. Observou-se que o catalisador não desactiva.

Perspectiva de trabalho futuro

O trabalho realizado deixou em aberto alguns aspectos que deveriam, ainda ser aprofundados, como a introdução de grupos ácido sulfónico por outras estratégias, uma vez que neste trabalho a funcionalização da superfície da sílica mesoestruturada com os grupos orgânicos foi apenas por síntese directa, podendo ainda ser testado a funcionalização por via de formação de ligações covalente (ancoragem).

Seria também interessante, preparar e estudar a actividade catalítica e a selectividade para o acetato de α -terpinilo de diferentes sílicas mesoestruturadas (como por exemplo, MCM-41 e PMS) e de carvões mesoporosos com grupos sulfónicos.

Capítulo 5
Bibliografía

1. Corma, A., S. Iborra, and A. Velty, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews, 2007. 107: p. 2411-2502.
2. Mäki-Arvelaa, P., B. Holmboma, T. Salmia, and D.Y. Murzina, *Recent Progress in Synthesis of Fine and Specialty Chemicals from Wood and Other Biomass by Heterogeneous Catalytic Processes*. Catalysis Reviews, 2007. 49(3): p. 197-340.
3. Monteiro, J.L.F. and C.O. Veloso, *Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals*. Topics in Catalysis, 2004. 27: p. 169-180.
4. Traynor, R.M., S.G. Traynor, and R.L. Webb, *Naval Stores, Pulp Chemical Association*, ed. D.F. Zinkel and J. Russels. 1989, New York. Chap.12, p. 479.
5. http://dendrome.ucdavis.edu/treegenes/species/species_detail.php?id=71.
6. Waal, J.C.v.d., H.v. Bekkum, and J.M. Vital, *The hydration and isomerization of α -pinene over zeolite beta. A new coupling reaction between α -pinene and ketones*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996. 105: p. 185-192.
7. Castanheiro, J.E., A.M. Ramos, I. Fonseca, and J. Vital, *The acid-catalysed reaction of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes*. Catalysis Today, 2003. 82 p. 187-193.
8. Castanheiro, J.E., I.M. Fonseca, A.M. Ramos, R. Oliveira, and J. Vital, *Hydration of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes*. Catalysis Today, 2005. 104: p. 296-304.
9. Robles-Dutenhefner, P.A., K.A.d. Silva, M.R.H. Siddiqui, I.V. Kozhevnikov, and E.V. Gusevskaya, *Hydration and acetoxylation of monoterpenes catalyzed by heteropoly acid*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. 175: p. 33–42.
10. López, C.M., F.J. Machado, K. Rodríguez, B. Méndez, M. Hasegawa, and S. Pekerar, *Selective liquid-phase transformation of α -pinene over dealuminated mordenites and Y-zeolites*. Applied Catalysis A: General, 1998. 173: p. 75-85.
11. Severino, A., A. Esculcas, Rocha, J. Vital, and L.S. Lobo, *Effect of extra-lattice aluminium species on the activity, selectivity and stability of acid zeolites in the liquid phase isomerisation of *o*L-pinene*. Applied Catalysis A: General, 1996. 142: p. 255-278.
12. Yamamoto, T., T. Matsuyama, T. Tanaka, T. Funabiki, and S. Yoshida, *Generation of acid sites on silica-supported rare earth oxide catalysts: Structural characterization and catalysis for α -pinene isomerization*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999(1): p. 2841 - 2849.
13. D.Trong, O., M.P.Kapoor, P.N.Joshi, L.Bonneviot, and S.Kaliaguine, *Catalytic epoxidation of α -pinene over bifunctional mesoporous molecular sieves*. Catalysis Letters, 1997. 44: p. 171-176.
14. Raja, R., G. Sankar, and J.M. Thomas, *New catalysts for the aerobic selective oxidation of hydrocarbons: Mn(iii)- and Co(iii)-containing molecular sieves for the epoxidation of alkenes*. Chemical Communications, 1999. 9: p. 829-830.
15. Encarnação, A.C., A. Flores, S.I. Mota, C. Palma, A.M. Ramos, J. Vital, and I.M. Fonseca, *Polymerisation of pinenes using vanadium oxide supported on activated carbon*. Catalysis Today, 2003. 78: p. 197-201.

16. Kare, M.R., *Symposium on importance of nonvolatile compounds in flavor - Some Functions of the Sense of Taste*. Journal Agricultural and Food Chemistry, 1969. 17: p. 677.
17. Castanheiro, J.E., I.M. Fonseca, A.M. Ramos, and J.V. b, *Acetoxylation of camphene catalysed by beta zeolite*. Catalysis Communications, 2008. 9(13): p. 2205-2208.
18. Gainsford, G.J., C.F. Hosie, and R.J. Weston, *Conversion of α -pinene to terpinyl acetate over H-beta zeolites*. Applied Catalysis A: General, 2001. 209: p. 269–277.
19. Yadav, M.K., M.V. Patil, and R.V. Jasra, *Acetoxylation and hydration of limonene and α -pinene using cation-exchanged zeolite beta*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. 297(2): p. 101-109.
20. Avila, M.C., N.A. Comelli, N.H. Firpo, E.N. Ponzi, and M.I. Ponzi, *Hydration and acetylation of limonene. Supported heteropolyacids*. Journal of the Chilean Chemical Society, 2008. 53(1).
21. Prado, A.G.S., *Química verde, os desafios da química do novo milênio*. Química Nova, 2003. 26: p. 738-744.
22. Sheldon, R.A. and R.S. Downing, *Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production*. Applied Catalysis A: General, 1999. 189: p. 163-183.
23. Sheldon, R.A., *Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996. 107: p. 75-83.
24. Williams, C.M. and D. Whittaker, *Rearrangements of Pinane Derivatives. Part 112 Products of Acidcatalysed Rearrangement of α -Pinene and p -Pinene in Acetic Acid*. Journal of Chemical Society B, 1971: p. 672.
25. Wolke, S.I. and R. Buffon, *Química organometálica de superfície aplicada à preparação de catalisadores heterogêneos bem definidos*. Química Nova, 2002. 25: p. 985-994.
26. Melero, J.A., R.v. Grieken, and G. Morales, *Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials*. Chem. Rev., 2006. 106: p. 3790-3812.
27. Shylesh, S., S. Sharma, S.P. Mirajkar, and A.P. Singh, *Silica functionalised sulphonic acid groups: synthesis, characterization and catalytic activity in acetalization and acetylation reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2004. 212 p. 219-228.
28. Zhao, D., Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, and G.D. Stucky, *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*. Journal of the American Chemical Society, 1998. 120: p. 6024-6036.
29. Taguchi, A. and F. Schuth, *Ordered mesoporous materials in catalysis* Microporous and Mesoporous Materials, 2005. 77: p. 1-45.
30. Oliveira, E.d., *Sílicas hexagonais mesoporosas modificadas com aminas para a adição nitrometano em ciclopentenona*, in Departamento de Química. 2006, Universidade de Brasília - Instituto de Química: Brasília-DF. p. 76.

31. Doadrio, A.L., E.M.B. Sousa, J.C. Doadrio, J.P.r. Pariente, I. Izquierdo-Barba, and M. Vallet-Regí, *Mesoporous SBA-15 HPLC evaluation for controlled gentamicin drug delivery*. *Journal of Controlled Release*, 2004 97 p. 125- 132.
32. Ciesla, U. and F. Schuth, *Ordered mesoporous materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999 27: p. 131-149.
33. Galarneau, A., H. Cambon, F.D. Renzo, R. Ryoo, M. Choib, and F. Fajula, *Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis*. *New J. Chem*, 2003. 27: p. 73 - 79.
34. Dubé, D., M. Rat, F. Béland, and S. Kaliaguine, *Sulfonic acid functionalized periodic mesostructured organosilica as heterogeneous catalyst*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 111: p. 596-603.
35. Sow, B., S. Hamoudi, M.H. Zahedi-Niaki, and S. Kaliaguine, *1-Butanol etherification over sulfonated mesostructured silica and organo-silica*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. 79: p. 129-136.
36. Martín-Aranda, R.M. and J. Cejka, *Recent Advances in Catalysis Over Mesoporous Molecular Sieves*. *Topics in Catalysis*, 2010. 53: p. 141-153.
37. Silva, F.A.d., E.M. Filho, L.P. Mercuri, and J.d.R. Matos, *Avaliação físico-química e termoanalítica de material mesoporoso ordenado, SBA-15, funcionalizado com Ácido Húmico*. *Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*.
38. Souza, K.C.d. and E.M.B.d. Sousa, *Síntese de sílica mesoporosa com nanopartículas magnéticas para bioaplicações*, in *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 2006: Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
39. Aburto, J., M. Ayala, I. Bustos-Jaimes, C. Montiel, E. Terre's, J.M. Domínguez, and E. Torres, *Stability and catalytic properties of chloroperoxidase immobilized on SBA-16 mesoporous materials*. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005. 83: p. 193–200.
40. Borges, I.C., R. Mendonça, W.A.A. Macedo, and E.M.B. Sousa, *Funcionalização superficial da sílica mesoporosa: Efeito do solvente no comportamento de adsorção*, in *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 2006: Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
41. <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>. Consultado a 12 de Abril 2010.
42. Airoidi, C. and R.F.d. Farias, *O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais*. *Química Nova*, 2000. 23(4): p. 496-503.
43. Ribeiro, F.R. and J.L. Figueiredo, *Catalise Heterogénea*. 2ª edição ed. 2007, Lisboa Fundação Calouste Gulbenkian. Capítulo 1.
44. Brunauer, S., L.S. Deming, W.E. Deming, and E. Teller, *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940. 62(7): p. 1723-1732.
45. http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view. Consultado a 23 de Abril 2010.
46. Hansson, P., *The Sink-Effect in Indoor Materials: Mathematical Modelling and Experimental Studies*, in *Tese Doutorado*. 2003, Centre for Built Environment KTH, Royal Institute of Technology Sweden.

47. Teixeira, V.G., F.M.B. Coutinho, and A.S. Gomes, *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno*. Química Nova, 2001. 24 p. 808-818.
48. Amgarten, D.R., *Determinação do volume específico de poros de sílica cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso*, in *Química*. 2006, Universidade Estadual de Campinas: Campinas. p. 80.
49. Morais, R.F.d., in *Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão do aço SA5115 microligado ao nióbio para cementação em altas temperaturas*. 2002, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Escola de Engenharia: Porto Alegre. p. 79.
50. Skoog, D.A., F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Princípios de análise instrumental*, ed. Bookman. 2006, São Paulo: 5ª Edição.
51. http://www.linde.com/international/web/ig/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/glosary_cromatografia_gas. Consultado a 5 de Maio 2010.
52. Grieken, R.v., J.A. Melero, and G. Morales, *Etherification of benzyl alcohols with 1-hexanol over organosulfonic acid mesostructured materials*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. 256: p. 29-36.
53. Zhang, W., B. Glomski, T.R. Pauly, and T.J. Pinnavaia, *A new nonionic surfactant pathway to mesoporous molecular sieve silicas with long range framework order*. Chemical Communications, 1999: p. 1803-1804.
54. Mbaraka, I.K. and B.H. Shanks, *Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid*. Journal of Catalysis, 2005. 229: p. 365-373.
55. Yang, L.M., Y.J. Wang, G.S. Luo, and Y.Y. Dai, *Functionalization of SBA-15 mesoporous silica with thiol or sulfonic acid groups under the crystallization conditions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. 84: p. 275-282.
56. Siril, P.F., N.R. Shiju, D.R. Brown, and K. Wilson, *Optimising catalytic properties of supported sulfonic acid catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2009. 364: p. 95-100.
57. Miao, S. and B.H. Shanks, *Esterification of biomass pyrolysis model acids over sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas*. Applied Catalysis A: General, 2009. 359: p. 113-120.
58. Mbaraka, I.K. and B.H. Shanks, *Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid*. Journal of Catalysis 229 2005. 229(2): p. 365–373.
59. Evans, B.J., J.T. Doi, and W.K. Musker, *Fluorine-19 NMR study of the reaction of p-fluorobenzenethiol and disulfide with periodate and other selected oxidizing agents*. The Journal of Organic Chemistry 1990. 55: p. 2337-2344.

Capítulo 6

Anexos

Anexo A

Tabela 6.1: Resultados experimentais apresentados no gráfico 3.4.

Catalisador	Actividade x 10 ³ (mol.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
SBA-15	0,20
C1	2,38
C2	1,58
C3	1,24
C4	1,22

✓ **Efeito da carga de catalisador**

Nas Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4 estão representados os valores experimentais obtidos para a determinação da conversão do α -pineno, tendo em conta o efeito da carga de catalisador na reacção de acetoxilação de α -pineno.

Tabela 6.2: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($m_{\text{cat}}=0,06\text{g}$).

Tempo (h)	X (%)
0,08	0,00
1,08	6,61
2,08	3,82
3,08	5,04
4,08	6,75
5,08	11,59
6,08	7,83
7,08	15,69
8,08	16,09
24,17	38,28
26,33	36,97
48,67	57,21
80,33	74,76
105,17	86,00
126,58	89,97

Tabela 6.3: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($m_{\text{cat}}=0,12\text{g}$)..

Tempo (h)	X (%)
0,08	0,00
2,08	9,75
4,08	18,17
6,08	29,01
7,08	28,08
25,58	74,43
29,58	81,98
54,08	100,00

Tabela 6.4: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($m_{\text{cat}}=0,18\text{g}$)..

Tempo (h)	X (%)
0,08	0,00
1,08	5,24
2,08	15,33
4,08	25,36
6,08	37,76
7,08	38,58
25,58	80,13
29,58	87,38
54,08	98,75

✓ **Efeito da concentração inicial de α -pineno**

Nas Tabelas 6.5, 6.6 e 6.7 estão representados os valores experimentais obtidos para a determinação da conversão do α -pineno, tendo em conta o efeito da concentração inicial de α -pineno na reacção de acetoxilação de α -pineno.

Tabela 6.5: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno (C=0,1 M).

Tempo (h)	X (%)
0,08	1,83
3,42	1,99
4,42	9,87
6,08	11,33
7,08	8,71
24,92	38,95
31,33	46,56
52,58	70,71
57,42	78,09
105,17	99,99
125,75	99,89
144,42	100,00

Tabela 6.6: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno (C=0,2 M).

Tempo (h)	X (%)
0,08	0,00
2,08	9,75
4,08	18,17
6,08	29,01
7,08	28,08
25,58	74,43
29,58	81,98
54,08	100,00

Tabela 6.7: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno (C=0,3 M).

Tempo (h)	X (%)
0,13	6,09
1,63	15,50
3,38	33,74
5,63	53,33
6,63	67,20
24,63	89,20
31,88	95,06

✓ **Efeito da temperatura**

Nas Tabelas 6.8, 6.9 e 6.10 estão representados os valores experimentais obtidos para a determinação da conversão do α -pineno, tendo em conta o efeito da temperatura na reacção de acetoxilação de α -pineno.

Tabela 6.8: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($T=30^\circ\text{C}$).

Tempo (h)	X (%)
0,08	0,00
2,08	2,83
4,08	1,45
7,08	5,88
25,75	5,36
29,75	6,97

Tabela 6.9: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($T=60^\circ\text{C}$).

Tempo (h)	X (%)
0,08	0,00
2,08	9,75
4,08	18,17
6,08	29,01
7,08	28,08
25,58	74,43
29,58	81,98
54,08	100,00

Tabela 6.10: Valores experimentais obtidos para a determinação da conversão de α -pineno ($T=120^{\circ}$ C).

Tempo (h)	X (%)
0,08	0,00
0,33	32,82
0,58	43,34
0,92	64,47
1,92	83,01
2,75	90,61
3,58	95,50
5,08	98,61

Tabela 6.11: Resultados experimentais apresentados no gráfico 3.8.

	Actividade x 10^3 (mol/h.g _{cat})
1 ^a utilização	1,09
2 ^a utilização	0,98
3 ^a utilização	1,03
4 ^a utilização	1,19
5 ^a utilização	1,15

Anexo B: Artigo Científico

Acetoxylation of α -pinene over SBA-15 with sulfonic acid groups

J. Machado^a, J.E. Castanheiro^{b*}, I. Matos^a, A.M. Ramos^a, J. Vital^a, I.M. Fonseca^{a,**}

^a*REQUIMTE/CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal*

^b*Centro de Química de Évora, Departamento de Química, Universidade de Évora, 7000-671 Évora, Portugal*

Abstract

The acetoxylation of α -pinene was carried out over SBA-15 with sulfonic acid groups. The products of acetoxylation of α -pinene are acetates (α -terpinyl acetate, bornyl acetate and α -fenchyl acetate) and hydrocarbons (camphene, tricyclene, limonene, α -terpinene, terpinolene and α -terpinene).

Catalysts (C1, C2, C3 and C4) with different amount of sulfonic acid groups were prepared. It was observed that the activity increases with increase of the surface area and porous volume.

Catalytic stability of C1 was evaluated by performing consecutive batch runs with the same catalyst sample. After the fifth batch, the catalyst exhibited a good initial activity.

Keywords: Acethoxylation, alpha-Pinene, SBA-15, Sulfonic groups.

* Corresponding author. Tel.: +351 266745311; Fax.: +351 266744971; E-mail address: jefc@uevora.pt

1. Introduction

α -Pinene is a renewable raw material usually obtained from pine gum or as a waste from the Kraft process [1,2,3,4]. Acid acetoxylation of terpenes are among the important synthesis routes to valuable terpenic esters which find applications in perfumery and pharmaceutical industry [5,6]. Traditionally, strong homogeneous acid catalysts, e.g sulphuric acid, have been used [7], but the effluent disposal leads to environmental problems and economical inconveniences. These problems can be overcome by the use of solid acid catalysts. Beta zeolite [8,9] and heteropolyacids [10] have been used for the α -pinene acetoxylation.

Mesoporous materials, such as MCM-41 and SBA-15, have been used in heterogeneous catalysis as catalyst supports, due to a combination of high surface areas and controlled pore sizes. The functionalization of organic groups onto the surface of these materials can be performed either by grafting on the surface or by co-condensation. These modified mesoporous silicas have been used as catalyst in a wide range of chemical reactions [11,12,13,14].

Recently, sulfonic-modified mesoporous silica was used as catalysts in the α -pinene methoxylation [15].

In the present work, we report the α -pinene acetoxylation over SBA-15 with sulfonic acid groups. The influence of various reaction parameters, such as temperature, initial concentration of α -pinene and catalyst loading, on the activity of the most active catalyst, is also studied.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

The catalysts samples were prepared according to R. van Grieken *et al.* [16]. 4 g of Pluronic 123 were dissolved under gentle stirring in 125 g of 1.9M HCl at room temperature. The solutions were heated to 40°C and then tetraethylorthosilicate (TEOS) was added. A prehydrolysis time for TEOS species of 45 min was considered. Following this TEOS initial hydrolysis stage, mercaptopropyltrimethoxysilane (0.004 mol, 0.008 mol, 0.010 and 0.012 mol for C1, C2, C3 and C4, respectively) and an aqueous solution of H₂O₂ (30 wt%, Merck) were added at once. The resulting mixtures were stirred at 40°C for 20 h and aged at 100°C for an additional time of 24 h under static conditions. After synthesis, the solid products were recovered by filtration and air-dried overnight. Template molecules were removed from as-synthesized materials by washing with ethanol under reflux for 24 h (2 g of as-synthesized material per 200 mL of ethanol).

2.2 Catalysts characterization

The textural characterization of the catalysts was based on the nitrogen adsorption isotherm, determined at 77 K with a Micromeritics ASAP 2010 apparatus.

Sulphur content was determined on CHNS Elemental Analyser 1112 series Thermo Finnigan instrument.

Cation-exchange capacities corresponding to the sulfonic acid mesostructured materials were determined using aqueous solutions of sodium chloride (NaCl, 2M) as cationic-exchange agent. In a typical experiment, 0.05 g of solid was added to 15 g of

aqueous solution containing the sodium salt. The resulting suspension was allowed to equilibrate and thereafter was titrated potentiometrically by dropwise addition of 0.01M NaOH (aq).

FTIR spectra were recorded in a Bio-Rad FTS 155 instrument.

X-ray diffraction (XRD) patterns of the catalysts were obtained by using a Bruker powder diffractometer with built-in recorder, using Cu K α radiation, nickel filter, 30 mA and 40 kV in the high voltage source, and scanning angle between 0.7 $^{\circ}$ and 8 $^{\circ}$ of 2 θ at a scanning rate of 1 $^{\circ}$ /min.

Transmission electron microscopy (TEM) analyses were performed on a Hitachi S-2400 scanning electron microscope, at a current voltage of 25 kV.

2.3 Catalytic experiments

The catalytic tests were carried out in a batch reactor, at 60 $^{\circ}$ C. In a typical experiment, the reactor was loaded with 30 mL of acetic acid and 0.12 g of catalyst (SBA-15, C1, C2, C3 and C4). Reactions were started by adding 6.3 mmol of terpene.

Stability tests of the C1 were carried out by running four consecutive experiments, using the same reaction conditions. Between the catalytic experiments, the catalyst was separated from the reaction mixture by filtration, washed with acetone and dried at 100 $^{\circ}$ C overnight.

Nonane was used as the internal standard. Samples were taken periodically and analysed by GC, using a KONIC HRGC-3000C instrument equipped with a 30 m x 0.25 mm DB-1 column.

The GC mass balance was based on the substrate charge. The difference was attributed to the formation of oligomers, which were not GC determinable. The products were identified by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) using a FISIONS MD800 (Leicestershire, UK) instrument, equipped with a 30 m x 0.25 mm DB-1 column.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of catalyst

Fig. 1 shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77K of the samples. A typical IV adsorption isotherm with H1 hysteresis loop, as defined by IUPAC, is observed, which are consistent with mesoporous materials tailored by nonionic templates [17,18]. The textural properties of sulfonic acid functionalized SBA-15 are shown in Table 1. Incorporation of sulfonic acid groups onto SBA-15 decreased the measured surface area (S_{BET}) and pore volume. Similar results were also observed by L.M. Yang et al. [19].

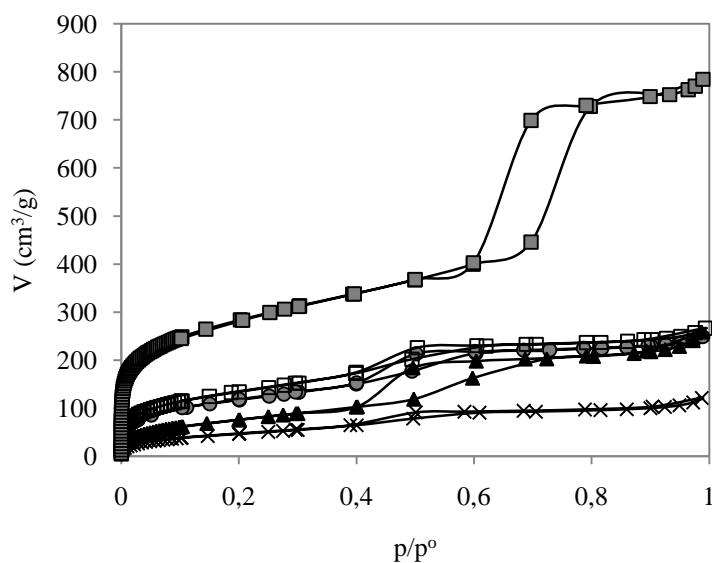


Fig.1: N₂ adsorption-desorption isotherm of the SBA-15 with sulfonic acid groups. (■) SBA-15; (□) C1; (○) C2; (▲) C3; (×) C4.

Table 1: Physicochemical characterization of catalysts.

Sample	S content (mmol/g)	C/S (mol/mol)	H ⁺ (meq/g)	S _{BET} ^a (m ² /g)	Vp ^b (cm ³ /g)
SBA-15	-	-	-	744	0.91
C1	0.04	23.8	0.52	467	0.41
C2	0.14	10.9	0.16	413	0.38
C3	0.21	6.8	0.18	274	0.39
C4	0.25	5.8	0.18	168	0.19

(a) BET;

(b) P/P⁰=0.98

The powder X-ray diffraction patterns (Fig. 2) suggest that all samples exhibit well ordered SBA-15 structure. Comparing with the parent SBA-15, the functionalised samples seem to exhibit broadly similar degrees of long-range order, based on XRD peak widths and intensities. Similar results were also reported by Siril et al. [20].

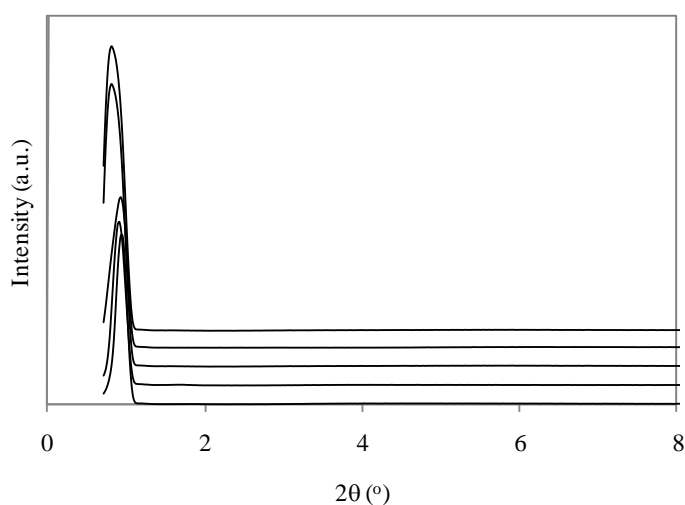


Fig.2: X-ray diffractograms of (A) SBA-15; (B) C1; (C) C2; (D) C3; (E) C4.

TEM images (Fig. 3) of the catalysts exhibit the existence of well-ordered nanochannels, and the nanochannels are arranged on 2D hexagonal structure and appear to be continuous over very large scales.

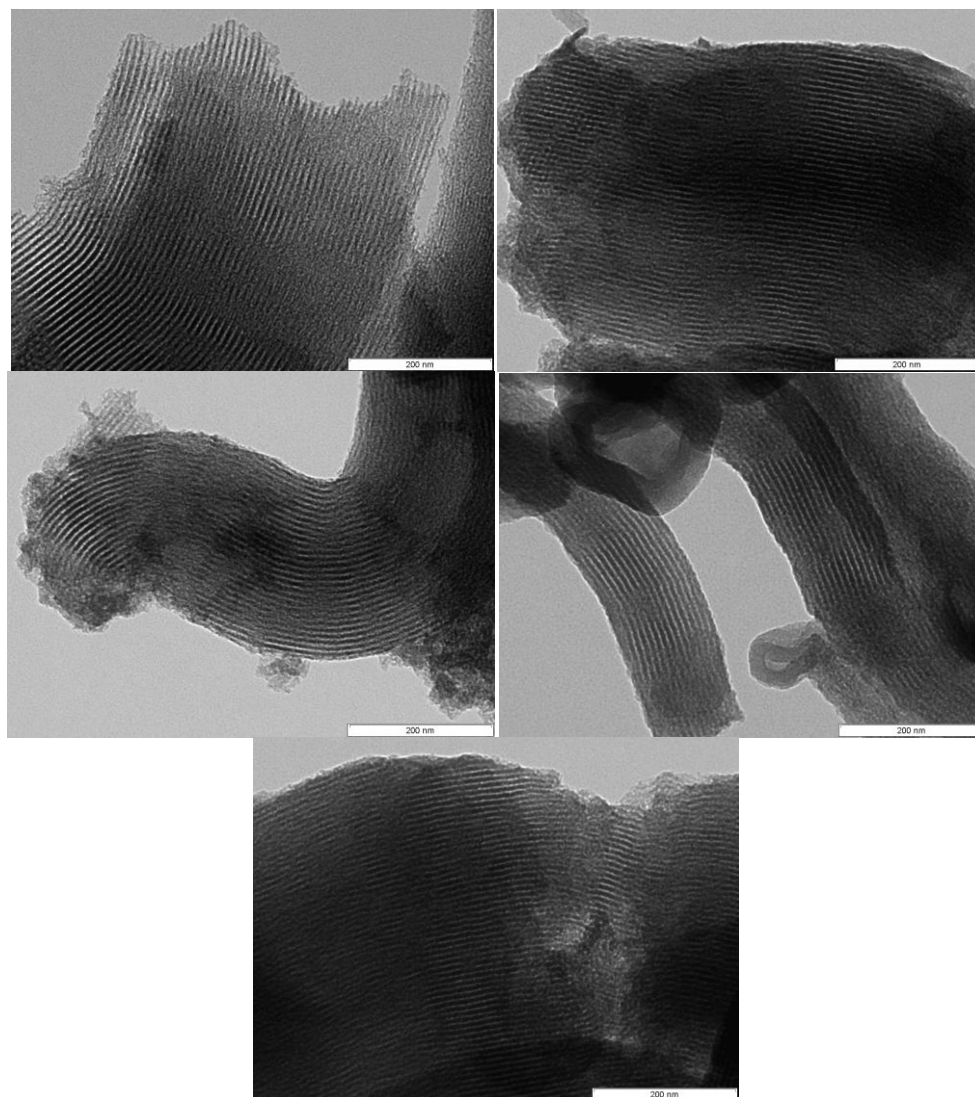
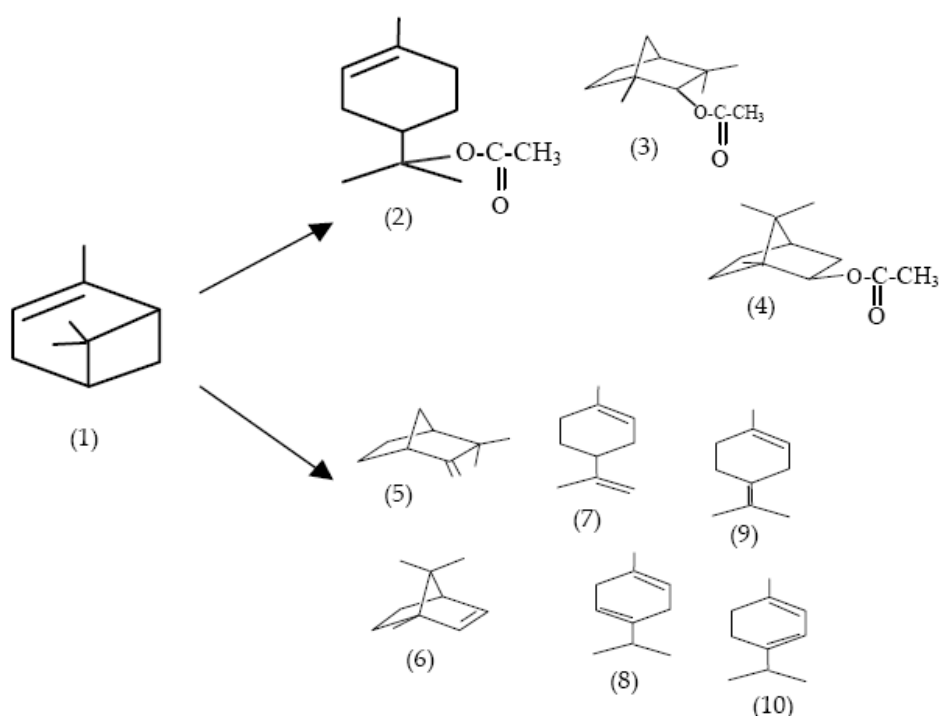


Fig. 3: Transmission electron microscopy (TEM) images of SBA-15 with sulfonic acid groups. (A) SBA-15; (B) C1; (C) C2; (D) C3; (E) C4.

The sulfur content of the sulfonic acid functionalized SBA-15 materials was analyzed by elemental analysis and the number of accessible organosulfonic acid groups in the mesoporous silica was determined quantitatively by acid–base titration. The results are given in Table 1. The values of C/S in all the final materials are also listed in Table 1. In the absence of other carbon containing species, the C/S molar ratio value for propylsulfonic acid functionalized SBA-15 is 3. However, the C/S values as listed in Table 1 were all higher than 3, which means that the template was not

completely removed by extraction with ethanol reflux. Similar results were also obtained by S. Miao et al. [21] and I.K. Mbaraka et al. [22]. From comparing the acid capacity and the sulfur content, it could be concluded that the incorporated thiol groups were not completely converted into sulfonic acid groups, after oxidation process. This behavior could be explained due to the high loading of SBA-15. It can be possible that the oxidation process groups might have oxidized some of the adjacent thiol groups to disulfides, which would not result in acidic sites [22,23].

3.2 Catalytic experiments The products of α -pinene (1) acetoxylation were α -terpinyl acetate (2), bornyl acetate (3), α -fenchyl acetate (4), camphene (5), tricyclene (6), limonene (7), α -terpinene (8), terpinolene (9) and α -terpinene (10) (Scheme 1) [4].



Scheme 1: Products of α -pinene acetoxylation over SBA-15 with sulfonic acid groups.

Fig. 4 shows the initial activity of the catalysts in α -pinene acetoxylation. It was observed that the catalytic activity increases in the series: C4 < C3 < C2 < C1. This behaviour can be explained due to the highest surface area and total porous volume (Table 1) observed for C1 catalyst. It is also observed that the catalytic activity decreases when the sulfonic acid amount increases (Table 1). This behaviour can be explained probably, due to a decrease of the accessibility to the active sites. A decrease of S_{BET} and total porous volume with the amount of sulfonic acid groups was also observed (Table 1).

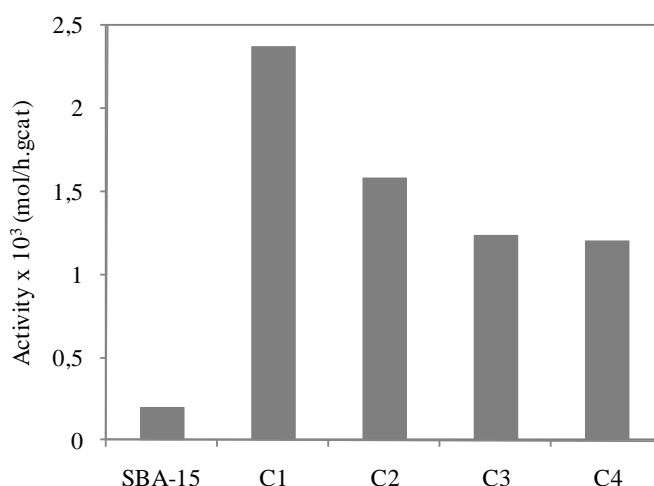


Fig. 4: Acetoxylation of α -pinene over SBA-15 with sulfonic acid groups. Initial activities taken as the maximum observed reaction rate, calculated from the maximum slope of the α -pinene kinetic curve. Reaction conditions: initial concentration of α -pinene = 0.2 mol.dm⁻³; Temperature=60°C; catalyst loading=0.2 g.

Table 2 shows the α -pinene conversion and selectivity to the products obtained by the reaction of α -pinene with acetic acid over SBA-15 with sulfonic acid groups, after 30 hours of the reaction. It can be seen that sample C1 presents the highest

conversion. After 30 hours of reaction time, the α -pinene conversion was 83%, with a selectivity of 20% to α -terpinyl acetate. Similar values of selectivity were also obtained by Gainsford et al [9]. However, when the acetoxylation of α -pinene was carried out over ionic-exchange beta zeolite, it was observed that the the selectivity to α -terpinyl acetate is 2-12%, at 70% of α -pinene conversion [8]. This behaviour can be explained considering the side reaction that occurred under acetoxylation conditions such as, isomerisation and polymerization.

Table 2: Conversion and selectivity to the products of the acetoxylation of α -pinene over SBA-15 with sulfonic acid groups.

Catalyst	Conversion (%) ¹	Selectivity (%)						
		(5)	(7)	(9)	(3)	(2)	Others	Polymer
SBA-15	15	12	12	6	6	18	3	43
C1	83	12	14	5	5	18	5	41
C2	60	10	15	6	5	21	9	34
C3	50	11	16	5	7	23	7	31
C4	45	12	15	6	6	24	8	29

¹ α -pinene conversion after 30 h of reaction

In order to optimise the reaction conditions, the effect of different parameters (catalyst loading, initial concentration of α -pinene and temperature) on the acetoxylation of α -pinene over C1 catalyst was studied.

➤ **Effect of the catalyst loading**

In order to study the effect of the C1 catalyst loading on the α -pinene conversion, different catalytic experiments were carried out, at 60°C. The initial concentration of α -pinene (0.2 mol.dm^{-3}) was kept constant. Fig. 5 shows the conversion of the α -pinene *versus* time. It was observed that when the catalyst loading increases, the equilibrium conversion is achieved more quickly, which can be explained due to the increase of the total number of the active sites. However, when the catalyst amount increases from 0.2 to 0.3g, only a slight increase on the α -pinene conversion was observed. It was also observed that the catalyst loading has not any effect on the equilibrium conversion (Fig. 5).

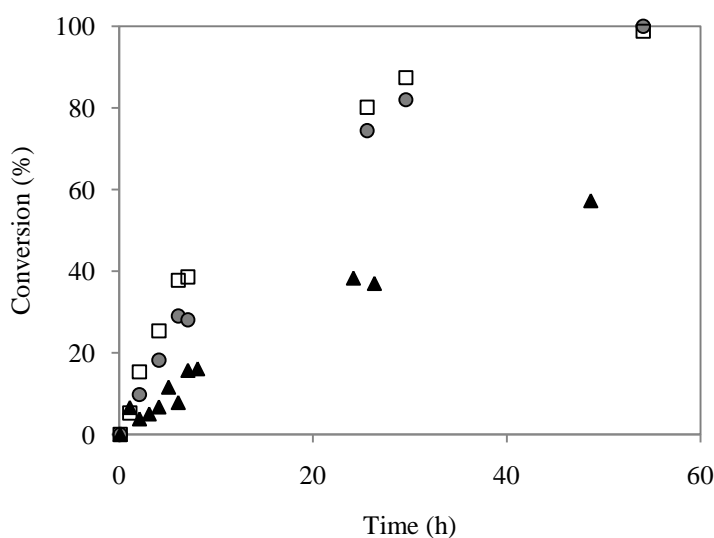


Fig. 5: Acetoxylation of α -pinene over SBA-15 with sulfonic acid groups (C1 catalyst). Effect of catalyst amount. Conversion (%) *versus* time (h): (\blacktriangle) $m=0.06 \text{ g}$; (\circ) $m=0.12 \text{ g}$; (\square) $m=0.18 \text{ g}$. Reaction conditions: initial concentration of α -pinene = 0.2 mol.dm^{-3} ; Temperature=60°C.

The effect of the catalyst amount on the selectivity of C1 to α -terpinyl acetate was also studied. It was observed that all the catalytic experiments over different amount

of C1 yield similar values of α -terpinyl acetate selectivity (about 18%, at 80% of α -pinene conversion).

➤ **Effect of the initial concentration of α -pinene**

The initial concentration of α -pinene was varied from 0.1 to 0.3 mol.dm⁻³, while the reaction temperature (T=60°C) and the catalyst loading (m=0.12 g) were kept constant. The α -pinene acetoxylation was carried out over C1. The results are shown in Fig. 6. At a fixed contact time, it was observed that the α -pinene conversion increases when the initial concentration of α -pinene increases, under otherwise identical conditions. This behaviour can be explained due to the increase of the reaction rate with α -pinene concentration.

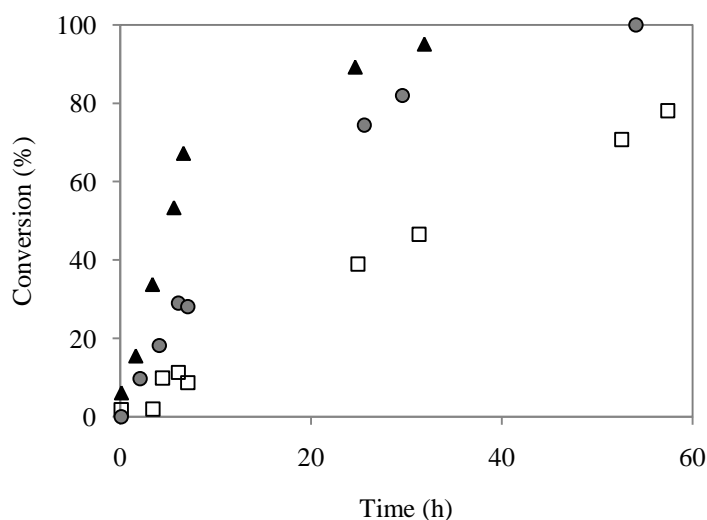


Fig. 6: Acetoxylation of α -pinene over SBA-15 with sulfonic acid groups (C1 catalyst). Effect of initial concentration of α -pinene. Conversion (%) versus time (h): (\blacktriangle) C=0.3 mol.dm⁻³; (\bullet) C=0.2 mol.dm⁻³; (\square) C=0.1 mol.dm⁻³. Reaction conditions: catalyst amount =0.12g; Temperature=60°C.

The effect of the initial concentration of α -pinene on the selectivity of C1 to α -terpinyl acetate was also studied. After 30 h, it was observed an increase of the selectivity with the initial concentration of α -pinene (about 15%, 18% and 23%, at 41 %, 83% and 95 % of α -pinene conversion, for $C=0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $C=0.2 \text{ mol.dm}^{-3}$ and $C=0.3 \text{ mol.dm}^{-3}$, respectively).

➤ **Effect of the temperature**

The effect of the temperature on the α -pinene acetoxylation was also studied. The catalytic experiments were carried out at different temperature over C1 catalyst, while the initial concentration of α -pinene (0.2 mol.dm^{-3}) and the catalysts loading ($m=0.12 \text{ g}$) were kept constant. Fig. 7 shows the influence of the temperature on the α -pinene acetoxylation. It was observed that the α -pinene conversion increases with the temperature, at a fixed contact time under otherwise identical conditions.

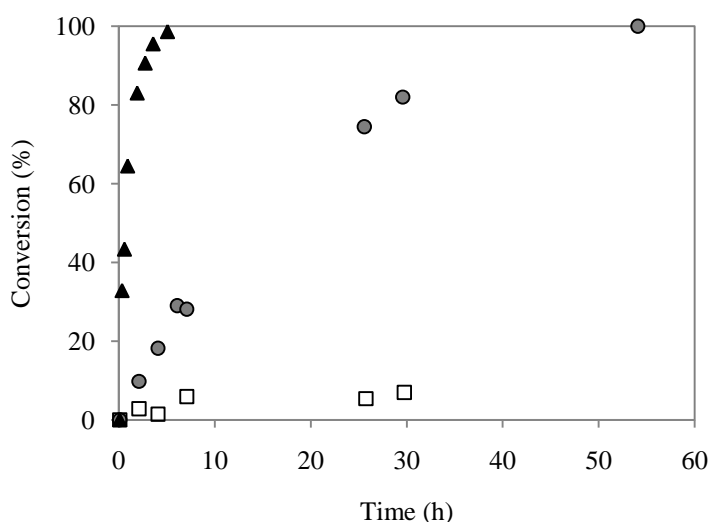


Fig. 7: Acetoxylation of α -pinene over SBA-15 with sulfonic acid groups (C1 catalyst). Effect of temperature. Conversion (%) versus time (h): (▲) $T=120^{\circ}\text{C}$; (●) $T=60^{\circ}\text{C}$; (□) $T=30^{\circ}\text{C}$. Reaction conditions: initial concentration of α -pinene = 0.2 mol.dm^{-3} ; catalyst amount = 0.12 g.

The effect of the temperature on the selectivity to α -terpinyl acetate was also studied. At the different temperatures considered, after 5 h, a decrease of the selectivity with increases of temperature (about 17%, 11% and 7%, at 10 %, 83% and 99 % of α -pinene conversion, for $T=30^{\circ}\text{C}$, $T=60^{\circ}\text{C}$ and $T=120^{\circ}\text{C}$, respectively) were obtained.

➤ **Catalyst stability and reusability**

In order to study the catalytic stability of the C1, different batch runs with the same catalyst sample, at same conditions were carried out. It was observed similar catalytic activity for all the tests (Fig 8).

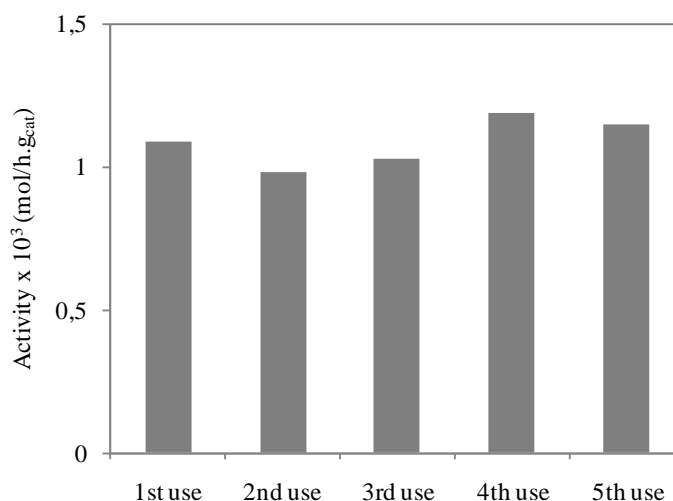


Fig. 8: Stability studies on C1 catalyst sample. Initial activities taken as the maximum observed reaction rate, calculated from the maximum slope of the α -pinene kinetic curve.

After five uses, the selectivity of C1 sample to α -terpinyl acetate was 18%, at 80% of α -pinene conversion.

4. Conclusions

The products of α -pinene acetoxylation were α -terpinyl acetate, bornyl acetate, fenchyl acetate, limonene, terpinolene and camphene.

SBA-15 containing sulfonic acid groups were used, as catalysts, in the acetoxylation of α -pinene. The conversion increased with the increase of surface area and porous volume of the catalysts, probably due to the increases of α -pinene accessibility to the active sites.

In order to optimize the reaction conditions, different parameters, such as catalyst amount, initial concentration of α -pinene and temperature were studied.

The catalytic stability of C1 sample was also studied. It was observed that the catalyst did not deactivate.

References

- ¹ A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- ² P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi and D. Y. Murzin, *Catal. Rev.*, 49 (2007) 197 – 340.
- ³ J.L. Monteiro and C.O. Veloso, *Topics Catal.*, 27 (2004) 169–180.
- ⁴ R.M. Traynor, et al., in D.F. Zinkel and J. Russels (Editors), *Naval Stores*, Pulp Chemical Association, New York, 1989, Chap.12, p. 479.
- ⁵ M.R. Kare, *J. Agric. Food Chem.*, 17 (1969) 677.
- ⁶ J.E. Castanheiro, I.M. Fonseca, A.M. Ramos and J. Vital, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2205-2208.
- ⁷ C.M. Williams and D.J. Whittaker, *J.Chem. Soc. B* (1971) 672.
- ⁸ M. Kr. Yadav, M.V. Patil and R.V. Jasra, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 297 (2009) 101-109.
- ⁹ G.J. Gainsford, C.F. Hosie and R.J. Weston, *Appl. Catal. A:Gen.* 209 (2001) 269-277.
- ¹⁰ P.A. Robles-Dutenhefner, K.A. da Silva, M.R.H. Siddiqui, I.V. Kozhevnikov and E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem* 175 (2001) 33-42.
- ¹¹ D. Dubé, M. Rat, F. Béland and S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 111 (2008) 596–603.
- ¹² B. Sow, S. Hamoudi, M.H. Zahedi-Niaki and S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 79 (2005) 129–136.
- ¹³ J.A. Melero, R. van Grieken and G. Morales, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 3790-3812.
- ¹⁴ R. M. Martín-Aranda and J. Čejka, *Top. Catal.*, 53 (2010) 141–153
- ¹⁵ J.E. Castanheiro, L. Guerreiro, I.M. Fonseca, A.M. Ramos and J. Vital, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 1319-1322.

-
- ¹⁶ R. van Grieken, J.A. Melero and G. Morales, *J. Mol. Catal. A: Chem* 256 (2006) 29-36.
- ¹⁷ W. Zhang, B. Glomski, T.R. Pauly and T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1999) 1803-1804.
- ¹⁸ I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 79–91.
- ¹⁹ L.M. Yang, Y.J. Wang, G.S. Luo and Y.Y. Dai, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 275–282.
- ²⁰ P.F. Siril, N.R. Shiju, D.R. Brown and K. Wilson, *Appl. Catal. A:Gen.* 364 (2009) 95–100.
- ²¹ S. Miao and B.H. Shanks, *Appl. Catal. A:Gen.* 359 (2009) 113–120.
- ²² I.K. Mbaraka and B.H. Shanks, *J. Catal.* 229 (2005) 365–373.
- ²³ B.J. Evans, J.T. Doi, W.K. Musker, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2337–2344.