CATÁLISE BÁSICA USANDO SÍLICA MESOPOROSA ESTABILIZADA POR ACRILATOS ENCAPSULADOS

Fernanda Tátia Cruz e Dilson Cardoso*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 03/07/2013; aceito em 02/12/2013; publicado na web em 08/05/2014

BASE CATALYSIS USING MESOPOROUS SILICA STABILIZED BY ENCAPSULATED ACRYLATES. The synthesis of new type of silicas, with structures akin to that of MCM-41, containing polyacrylate-encapsulated micelles in their mesopores is reported. Initially, the monomers were inserted in the aqueous micelles of cetyltrimethylammonium cations. MCM-41 was then prepared in this microemulsion. Finally, the polymerization of the acrylates was initiated by UVC radiation. The presence of monomers and polymers in the interior of micelles in aqueous media were characterized by IR spectroscopy and small-angle X-ray scattering. The presence of this polymer increased the stability of these new materials in catalytic transesterification.

Keywords: mesoporous silicas; encapsulation of polymers; base catalysis.

INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais microporosos largamente utilizadas como catalisadores na indústria do petróleo. No entanto, devido à extração de petróleo em profundidades cada vez maiores, a massa molecular média dessa matéria prima é crescente. Isso significa que, para processar essas moléculas maiores, futuramente serão necessários catalisadores com diâmetro de poros na faixa de mesoporos. Foi nesse sentido que pesquisadores da Mobil anunciaram a descoberta das sílicas mesoporosas do tipo MCM-41.¹ Desde então, vários pesquisadores têm se dedicado na modificação da estrutura dos canais dessas sílicas, como por exemplo, provocando expansão² ou produzindo compósitos híbridos.³ A síntese de materiais com composição híbrida orgânica e inorgânica tem sido frequentemente reportada pela literatura, abrindo um campo de pesquisa bastante amplo,^{4,5} com destaque para a inserção de monômeros nos canais da matriz inorgânica calcinada e posterior polimerização.⁶ Essas pesquisas têm por objetivo fazer com que a presença da fase polimérica inserida melhore a estabilidade mecânica e térmica do material final ou mesmo a preparação de fibras de polímeros moldados na forma da estrutura porosa do sólido hospedeiro.⁷

A sílica MCM-41 obtida logo após a síntese apresenta o surfactante cetiltrimetilamônio no interior dos canais e é designada neste trabalho como CTA-MCM-41 (Figura 1S, material suplementar – on line). Devido à presença de ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) associados aos cátions CTA, este material exibe propriedades catalíticas básicas muito pronunciadas.^{8,9}

O estudo e aplicação dessa sílica era um campo totalmente inexplorado, o primeiro a averiguar essa basicidade foi o Kubota *et al.*,⁸ mas sem muita profundidade em sua publicação. Em seguida, pesquisas⁹⁻¹³ foram realizadas em que se obteve um estudo mais detalhado e sistemático nas reações que necessitam de sítios básicos para ocorrerem. Estas pesquisas abrem novas perspectivas de aplicação dessas sílicas, altamente básicas e de baixo custo.

As reações de interesse industrial nas quais esses sólidos podem ser utilizados são a condensação de Knoevenagel⁹⁻¹¹ e a transesterificação de óleos vegetais visando a produção de biodiesel usando catalisadores heterogêneos.¹² Neste último caso, os autores avaliaram a sílica CTA-MCM-41 como catalisador na transesterificação de óleo

de canola com etanol, alcançando 65% de conversão em condições similares à usada pelo processo industrial, que emprega catálise homogênea. Uma das vantagens do catalisador heterogêneo é que, ao contrário do processo homogêneo, ele pode ser usado repetidas vezes, bastando filtrá-lo do meio reacional líquido. O problema deste catalisador é a diminuição de sua atividade após sucessivos usos. Essa perda tem sido associada à lixiviação dos cátions CTA e à protonação do ânion silóxi, diminuindo assim o número de sítios catalíticos, representada na Equação 1.¹³

Deste modo, o objetivo desse trabalho surge da necessidade de estabilizar a atividade deste catalisador. Para isso, é apresentado um novo tipo de material híbrido, do tipo CTA-MCM-41, o qual, no entanto, juntamente com o tensoativo, contém um polímero no interior de seus canais. Espera-se que esse polímero possa interagir com o surfactante, dificultando a sua lixiviação.

EXPERIMENTAL

Preparação do material

A síntese das sílicas mesoporosas foi baseada no trabalho de Schumacher *et al.*¹⁴ acrescentando-se o acrilato monomérico ou polimérico, quando necessário. O procedimento seguido foi tal como descrito por esses autores, mas sem acrescentar etanol à mistura reacional para evitar a solubilização dos monômeros na fase aquosa, prejudicando sua incorporação às micelas. Assim sendo, a nova composição da mistura reacional usada nas sínteses foi: $\text{SiO}_2:12,5\text{NH}_3:0,4\text{CTABr}:174\text{H}_2\text{O}:4\text{EtOH}:\text{R}:\text{Acr}$, onde $\text{R} \leq 0,5$ é a fração molar do acrilato usado. Os quatro mols de etanol presentes nessa composição são formados a partir da hidrólise da fonte de sílica (ortossilicato de tetraetila, que denominaremos de TEOS). Nas sínteses onde foram utilizados os acrilatos, a MCM-41 formada foi submetida à irradiação ultravioleta visando a sua polimerização. Essas etapas estão sistematizadas na Figura 2S (material suplementar – on line).

As etapas da síntese das sílicas estão representadas no esquema em blocos da Figura 2S e podem ser descritas da seguinte forma: (1) dissolveu-se o surfactante (CTABr, Aldrich), na quantidade de água indicada na composição da mistura reacional anteriormente

*e-mail: dilson@ufscar.br

citada, (2) adicionou-se o monômero (acrilato de 2-etilexila, Aldrich) juntamente com o fotoiniciador (benzoína, Aldrich) solubilizado, (3) acrescentou-se hidróxido de amônio e em seguida (4) a fonte de sílica (ortossilicato de tetraetila-TEOS, Acros), deixando sob agitação por 2h, (5) filtrou-se o precipitado formado e lavou-se com água destilada até pH~7,0; (6) submissão do precipitado à radiação UVC por 5 h e após essa etapa obteve-se um pó branco.

Nas misturas reacionais que continham os monômeros (acrilato de butila ou de 2-etilexila), a razão molar Monômero/surfactante (R) empregada foi 0,2 e 0,50. Neste trabalho não se utilizou razões molares Monômero/CTA inferiores a 0,2 devido à dificuldade na manipulação de quantidades menores do monômero e sua perda por volatilização durante a síntese. Nessa faixa de concentrações, os monômeros usados foram totalmente dispersos na fase aquosa contendo o surfactante (brometo de cetiltrimetilamônio-CTABr), ou seja, sem a formação de duas fases líquidas. Assim, para a preparação dessas misturas reacionais, inicialmente dissolveu-se o fotoiniciador (benzoína, Aldrich) no acrilato. A seguir, adicionou-se essa solução de acrilato lentamente antes da etapa 2, deixando sob agitação até a formação de uma dispersão límpida, ou seja, sem gotas de monômero. O sólido obtido na etapa (4), descrita anteriormente, foi submetido à radiação ultravioleta por 5 h. A secagem do pó ocorreu juntamente com o processo de polimerização.

A faixa da radiação foi do tipo UV-curto (280-100 nm), fornecida por um conjunto de três lâmpadas de mercúrio de 15 W cada. O tempo de exposição à radiação UVC foi determinado a partir de ensaios cinéticos de polimerização das emulsões aquosas dos monômeros.

A Tabela 1 apresenta a simbologia adotada para as sílicas híbridas preparadas neste trabalho. No que se refere ao monômero, o símbolo H, por exemplo, significa que foi usado o acrilato de 2-etilexila. Como sua concentração foi variada, após a letra H, acrescentou-se nesse símbolo o valor da razão molar R, Monômero/surfactante utilizada. Quando se tem R = infinito, significa que o polímero está puro, sem surfactante e o símbolo dessa amostra, HI, representa essa situação.

Tabela 1. Simbologia das amostras sintetizadas

Monômero	Razão (R) Monômero/surfactante			
	0,0	0,2	0,5	∞
H (*)	-	H02	H05	HI
B (**)	-	B02	B05	BI
S (***)	S00	-	-	-

(*) H = acrilato de 2-etilexila, (**) B = acrilato de butila e (***) S representa a sílica híbrida sem a presença do monômero.

Caracterização

As emulsões aquosas de CTA e as sílicas sintetizadas, com ou sem monômero ou polímero, foram caracterizadas por espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS). As curvas de espalhamento foram coletadas usando a linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O comprimento de onda da radiação e a distância amostra detector foram $\lambda=0,1549$ nm e 562,5 nm respectivamente.

A partir da equação de espalhamento (q) (Equação 2) e da equação de Bragg (Equação 3) foi possível determinar a distância intermicelar (Equação 4). Nestas equações, 2θ é o ângulo de espalhamento em relação à direção da radiação incidente e λ o comprimento da radiação utilizada:

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (3)$$

$$d_{intermicelar} = \frac{2 \cdot \pi}{q} \quad (4)$$

A cinética da polimerização em fase aquosa foi acompanhada por meio da análise turbidimétrica, em um colorímetro fotoelétrico Micronal modelo B340, utilizando um comprimento de onda igual a $\lambda=520$ nm. Essa técnica foi empregada na determinação do tempo necessário de exposição à radiação ultravioleta da emulsão preparada na presença de monômero e iniciador. Para isso, acompanhou-se a mudança da turbidez com o tempo, apresentada pela fase líquida submetida à radiação. O tempo de submissão à radiação ficou estabelecido como sendo aquele em que a polimerização cessou, identificada quando a turbidez ficou constante ao longo do tempo. Esse tempo foi 90 min para o acrilato de 2-etilexila e de 180 min para o acrilato de butila.

Considerando-se que nas sílicas híbridas o monômero encontra-se no interior das micelas contidas nos poros da sílica, decidiu-se que nesse caso as amostras sólidas deveriam ser submetidas à radiação UVC por um período de 5 horas. Assim, o tempo de submissão à radiação UVC padronizado para todas as sínteses foi bem superior ao mínimo necessário para garantir a polimerização dos monômeros ocluídos nas sílicas híbridas.

As sílicas foram caracterizadas também por difratometria de raios X. Essa técnica foi utilizada na identificação da fase característica da CTA-MCM-41 e também do grau de organização do sólido em relação ao ordenamento hexagonal típico apresentado por esses materiais. Foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV. A radiação usada foi do K α do Cu e os dados foram coletados em uma variação angular 2θ de 1,0 a 10°.

A qualidade do material mesoporoso foi estimada através do grau de organização (GO), determinado por difração de raios X. Para isso foi adicionado um padrão interno na proporção mássica de 25% constituída por zeólita com estrutura MFI. O grau de organização (GO) foi determinado a partir da Equação 5. Seu cálculo levou em consideração a altura do pico no plano (100) da sílica sintetizada (H_s^{100}) e a altura do pico do padrão interno adicionado a essa amostra ($h_{s(MFI)}$). As alturas (H_p^{100}) e ($h_{p(MFI)}$) referem-se à amostra padrão, ou seja, aquela em que se obteve 100% de organização.

$$GO = \left(\frac{H_s^{100} / h_{s(MFI)}}{H_p^{100} / h_{p(MFI)}} \right) \quad (5)$$

A fim de confirmar a presença dos acrilatos nas sílicas híbridas, estas foram caracterizadas também por espectroscopia de absorção na região do infravermelho usando pastilhas de KBr em um instrumento fabricado pela Bomem, modelo MB Series. Os espectros foram obtidos na faixa de frequência de 1000 a 2500 cm⁻¹.

O teor de acrilato presente na sílica híbrida foi estimado por análise química elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Para isso, foi empregado um analisador CHNS/O Analyser 2400, Série II da Perkin Elmer.

A reação modelo utilizada para avaliar a estabilidade catalítica das sílicas híbridas foi a transesterificação do acetato de etila com metanol. Essa reação foi realizada em um reator com capacidade volumétrica de 200 mL, a 50 °C, usando 4% (mássica) de catalisador, tempo de reação 30 min e uma razão molar álcool/éster igual a 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1S (material suplementar – on line) apresenta (a) a dispersibilidade dos acrilatos na fase aquosa de CTABr (v/v %) e (b) a solubilidade do fotoiniciador no monômero (m/m %). Vale ressaltar que a solubilidade dessas substâncias em água pura é próxima a zero. As fases aquosas preparadas com esses monômeros apresentaram turbidez após submissão à radiação UVC, decorrente da polimerização dos acrilatos.

A Figura 1 apresenta as curvas de SAXS das fases aquosas com diferentes razões molares do acrilato de 2-etilexila/CTABr, as quais apresentam dois máximos. Comportamento similar foi observado nas dispersões contendo acrilato de butila. Segundo Aswal *et al.*¹⁵ a banda mais intensa, próxima a $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$, refere-se ao espalhamento de raios X no núcleo das micelas, as quais possuem caráter catiônico. A segunda banda, próxima a $q = 1.0 \text{ nm}^{-1}$, deve-se ao espalhamento na estrutura dos ânions brometo, organizados em torno das micelas.

Analisando a Figura 1 observa-se que, com o aumento da quantidade de acrilato inserido nas micelas, o espalhamento q de ambas as bandas se desloca para valores menores. Segundo a Equação 4, isso indica que está havendo um aumento da distância entre as micelas e esse comportamento está indicado na Figura 3S (material suplementar – on line).

A partir dessas curvas verifica-se também um pronunciado aumento na intensidade dos sinais com o aumento da razão Monômero/surfactante, mantendo-se sempre as duas bandas características. Observa-se também que a intensidade do sinal referente ao núcleo das micelas ($q \sim 0.6 \text{ nm}^{-1}$) aumenta mais pronunciadamente que o referente aos ânions brometo ($q \sim 1.0 \text{ nm}^{-1}$). Isso indica que o monômero encontra-se no núcleo das micelas.

Figura 1. Curvas de SAXS das soluções aquosas com diferentes concentrações de acrilato de 2-etilexila

A Figura 2 apresenta as curvas de SAXS das soluções aquosas de CTABr com os *poli*(acrilato de 2-etilexila), ou seja, após a submissão das suspensões anteriores à radiação ultravioleta (radiação UVC na Etapa 2 da Figura 2S). Nessa Figura 2 podemos observar que o perfil de espalhamento é similar ao das soluções micelares de CTABr (Figura 1). No entanto, a intensidade espalhada referente ao núcleo das micelas é bem menor que a relativa ao monômero, indicando que após a etapa de polimerização, possivelmente parte do polímero migrou para fora das micelas.

Os resultados das Figuras 1 e 2 estão correlacionados na Figura 3S, a qual apresenta a distância média entre as micelas calculada a partir da Equação 4. Podemos observar que, para as emulsões contendo monômero, ocorre um aumento da distância com a razão Monômero/surfactante, confirmando a expansão das micelas devido ao aumento da concentração do monômero no seu interior, também

Figura 2. Curvas de SAXS das dispersões aquosas com diferentes concentrações de poli(acrilato de 2-etilexila)

observado por Desai *et al.*¹⁶ A curva da distância intermicelar referente às dispersões do polímero tem um comportamento bem diferente, atingindo um valor máximo bem inferior ao monômero. Isso pode ser devido a que parte do polímero formado não permaneceu no interior das micelas por não apresentar interação química com o surfactante.

Na Figura 3 estão os difratogramas de raios X das sílicas híbridas contendo diferentes teores de acrilato de 2-etilexila e submetidas à radiação UVC. Nessa figura, os números indicados no parâmetro (H) representam a razão molar Monômero/surfactante utilizada nas sínteses (Tabela 1). A título de comparação, nessa figura está incluída a amostra H05(o), a qual não foi submetida à radiação UVC. Os picos formados em torno de $2\theta = 7,9^\circ$ ou maiores se referem à zeólita com estrutura MFI, adicionada nas amostras como padrão interno. A análise dos difratogramas permite concluir que essas sílicas apresentam as bandas características da MCM-41, com os picos referentes aos planos de difração (100), (110), (200) e (210). A linha vertical localizada em $2\theta \sim 2^\circ$ mostra que, em relação ao material que foi sintetizado sem acrilato (S00), nos sólidos que o contêm há um deslocamento do pico (100) para ângulos menores. Esse deslocamento aumenta com a concentração de acrilato adicionada à síntese e demonstra que, como comentado nas Figuras 2 e 3S, parte desse composto encontra-se no interior dos canais da MCM-41.

Figura 3. Difratogramas de raios X da CTA-MCM-41 (S00) e das sílicas sintetizadas na presença de acrilato de 2-etilexila submetidas ou não (H05(o)) à radiação UVC

A partir da equação de Bragg (Equação 3) determinou-se a influência da razão (R) Monômero/CTABr na distância interplanar (d_{100}) e, pela Equação 5, estimou-se o grau de organização das sílicas. Esse parâmetro informa o grau de uniformidade e de regularidade do arranjo hexagonal dos canais do material, comparado àquele mais organizado. Ambos os resultados estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros estruturais das sílicas preparadas na presença de acrilato de 2-etilexila, submetidas ou não (H05(o)) à radiação UVC

Amostra (R)	S00	H02	H05	H05(o)
d_{100} (nm)	3,97	4,41	5,38	5,1
GO (%)	100	93,6	84,8	67,5

Analisando-se os resultados da Tabela 2, observa-se que quanto maior a razão (**R**), maior se torna a distância entre os centros dos canais da estrutura da MCM-41, relativos ao plano d_{100} (Figura 4S). Esse comportamento é similar ao aumento da distância intermicelar observado nas dispersões aquosas do cátion CTA (Figura 3S). No caso das sílicas o aumento da distância interplanar pode ser devido a uma maior contribuição espessura da parede *t* e do diâmetro dos poros da MCM-41. Neste último caso, o aumento do diâmetro dos poros seria decorrente do acrilato que se encontra no seu interior.

A Tabela 2 indica também que, a inclusão do acrilato leva a uma perda no grau de organização (GO) da MCM-41, calculado conforme Equação 5, comportamento observado também durante a radiação do acrilato de butila.

Tendo em vista que o catalisador CTA-MCM-41 está com seus mesoporos ocluídos com o cátion orgânico, a caracterização desse material por fisissorção de nitrogênio não irá acrescentar informações relevantes, pois essas sílicas apresentam baixa área específica.¹³ Os sítios básicos, como já mencionado, são identificados como sendo os ânions silóxi associados aos cátions CTA. Assim, a catálise com esse tipo de material ocorre na boca dos poros e na sua superfície externa.

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) contidos nas sílicas sintetizadas na presença de diferentes razões molares (**R**) de acrilato de 2-etilexila e surfactante, submetidas à radiação UVC.

Nessa Tabela nota-se que na amostra S00 (sintetizada sem o acrilato de 2-etilexila) a razão carbono/nitrogênio é aproximadamente igual a 19, o que está de acordo com a composição da molécula de CTABr, que possui dezenove carbonos para cada nitrogênio. Nas demais amostras a razão C/N aumenta à medida que a razão Monômero/CTABr na mistura reacional também aumenta, evidenciando mais uma vez que o acrilato está efetivamente contido no interior dos poros dessa sílica. Portanto, os valores de C/N superiores a 19 indicam o excesso de carbono oriundo do acrilato de 2-etilexila presente nessas sílicas. Dividindo-se esse excesso de carbono por 11 (número de átomos de carbono presentes nesse monômero) obtém-se o número de moles de acrilato por mol de CTABr presente no sólido, mostrados na Tabela como $R_{\text{sólido}}$. Como se observa, os valores de $R_{\text{sólido}}$ são ligeiramente inferiores à razão **R** presente na mistura reacional, sugerindo que nem todo monômero adicionado à mistura reacional foi incorporado aos poros da sílica.

Tabela 3. Razão molar C/N obtida por análise elementar da CTA-MCM-41 sintetizadas na presença de diferentes teores de acrilato de 2-etilexila

Amostra	R	C/N	$R_{\text{sólido}}$
S00	0,0	19,1	0,0
H02	0,2	20,6	0,15
H05	0,5	24,2	0,47

A Figura 5S (material suplementar – on line) apresenta o espectro na região do infravermelho da sílica CTA-MCM-41 sintetizada na presença do acrilato de 2-etilexila, com diferentes razões (**R**) Monômero/CTABr e submetidos à radiação UVC. Nela estão incluídos os

espectros dos materiais obtidos em duas condições extremas, a saber, o polímero sem a sílica (HI) bem como a sílica sem polímero (S00).

Nessa Figura 5S está destacada a banda característica da carbonila¹⁷ (C=O), na frequência 1728 cm^{-1} , a qual está presente em todas as amostras que possuem **R**>0, confirmando a presença do acrilato na matriz inorgânica. A intensidade desse sinal aumenta conforme aumenta a concentração de acrilato adicionado à mistura reacional usada na síntese das sílicas.

A Figura 4 mostra a atividade destes novos materiais após sucessivos usos na transesterificação catalítica do acetato de etila com metanol. Este ensaio tem o objetivo de avaliar a estabilidade destes materiais modificados, ou não (S00), pelo acrilato de 2-etilexila ou pelo acrilato de butila e submetidos à radiação UVC.

Figura 4. Atividade Catalítica, em função dos usos, da sílica CTA-MCM-41 contendo o acrilato de 2-etilexila e acrilato de butila submetidos à radiação UVC

A Figura 4 mostra que a MCM-41, sem a adição dos acrilatos (S00), sofre uma forte desativação durante o curso da transesterificação, comportamento já observado anteriormente.^{11,12} Os catalisadores contendo uma razão Monômero/CTA igual a 0,2 (H02 e B02) apresentaram uma estabilidade catalítica melhorada para ambos os acrilatos. Estes resultados sugerem que os acrilatos presentes no interior da MCM-41 e submetidos à radiação UVC foram responsáveis pela maior estabilidade, provavelmente evitando a lixiviação dos cátions CTA. A Figura 4 mostra também que ao aumentar a relação **R** > 0,2 houve uma diminuição na estabilidade do catalisador. Este resultado deve estar relacionado à diminuição no grau de organização da MCM-41, conforme mostrado na Tabela 2.

A Figura 6S (material suplementar – on line) apresenta a atividade, na transesterificação catalítica, das sílicas CTA-MCM-41 contendo os acrilatos (B02(o) e H02(o)), mas que não foram submetidas à radiação ultravioleta. Observa-se que esses catalisadores apresentam uma desativação ligeiramente maior que a MCM-41 que não contém esses ésteres (S00). Ou seja, ao se colocar os acrilatos à amostra S00, sem submetê-los à radiação UVC, não houve melhoria da estabilidade desse último catalisador. Esse resultado contrasta com os apresentados na Figura 4 onde todas as amostras contendo os acrilatos e submetidas à radiação UVC foram mais estáveis que a aquela que não contém esses ésteres. Isso nos sugere que a submissão das sílicas à radiação ultravioleta promoveu a formação de polímeros no interior dos seus canais. Esses polímeros provavelmente dificultaram a lixiviação dos cátions CTA, os quais compensam os ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$), responsáveis pelos sítios básicos do catalisador. Dessa forma evita-se a protonação destes ânions e sua transformação em silanóis (Equação 1) pois estes últimos são inertes cataliticamente. Consequentemente, há uma melhora na estabilidade catalítica das sílicas que contêm os acrilatos e que foram submetidas à radiação UVC.

CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta a síntese de um novo tipo de sílica mesoporosa, com estrutura MCM-41, contendo acrilatos de 2-etilexila ou de butila encapsulados no interior de seus canais.

O espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) das soluções aquosas do tensoativo CTABr comprova que os acrilatos utilizados são emulsificados pelo surfactante, permanecendo no interior hidrofóbico das micelas.

A aplicação da radiação UVC à MCM-41 contendo acrilatos resultou em uma expansão no diâmetro dos canais, comprovada a partir do deslocamento das bandas de difração de raios X a ângulos menores. Essa metodologia foi aplicada ao acrilato de 2-etilexila e o acrilato de butila com diferentes razões molares (*R*) Monômero/CTA e todos apresentaram comportamentos similares.

As sílicas CTA-MCM-41 que continham esses monômeros e que foram submetidas à radiação UVC apresentaram uma estabilidade catalítica melhorada em relação a aquela que não tinham esses monômeros (S00) ou que os possuíam mas não foram submetidas a UVC. A radiação ultravioleta promoveu a formação de polímeros no interior dos canais dessas sílicas e esses polímeros dificultaram a lixiviação dos cátions CTA, melhorando assim a estabilidade desses catalisadores.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar do presente trabalho está disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>.

AGRADECIMENTOS

Ao PRH-ANP/MCT pelo suporte financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS por permitir o acesso ao espalhamento de raios X a ângulos pequenos-SAXS.

REFERÊNCIAS

1. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* **1992**, 359, 710.
2. Blin, J. L.; Otjacques, C.; Herrier, G.; Su, B. - L.; *Langmuir* **2000**, 16, 4229.
3. Wang, N.; Fang, Q.; Shao, Y.; Zhang, J.; *Mater. Sci. Eng., A* **2009**, 512, 32.
4. Moller, K.; Bein, T.; Fischer, R. X.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1841.
5. Run, M. T.; Wu, S. Z.; Zhang, D. Y.; Wu, G.; *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 105, 341.
6. Kickelbick, G.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83.
7. Ji, X.; Hampsey, J. E.; Hu, Q.; He, J.; Yang, Z.; Lu, Y.; *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3656.
8. Kubota, Y.; Nishizaki, Y.; Ikeya, H.; Saeki, M.; Hida, T.; Kawazu, S.; Yoshida, M.; Fujii, H.; Sugi, Y.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 70, 135.
9. Martins, L.; Cardoso, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 106, 8.
10. Martins L.; Cardoso D.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 165, 761.
11. Oliveira, A. C.; Martins, L.; Cardoso, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 206.
12. Fabiano, D. P.; Hamad, B.; Cardoso, D.; Essayem, N.; *J. Catal.* **2010**, 276, 190.
13. Martins, L.; Bonagamba, T. J.; Azevedo, E. R.; Bargiela, P.; Cardoso, D.; *Appl. Catal., A* **2006**, 312, 77.
14. Schumacher, K.; Grün, M.; Unger, K. K.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 201.
15. Aswal, V. K.; Goyal, P. S.; Amenitsch, H.; Bernstorff, S.; *J. Phys.* **2004**, 63, 333.
16. Desai, S. D.; Gordon, R. D.; Granda, A. M.; Cussler, E. L.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 519.
17. Kawasaki, A.; Furukama, J.; Tsuruta, T.; Wasai, G.; Makimoto, T.; *Macromol Chem.* **2009**, 49, 76.