

APLICAÇÃO DO COMPLEXO DE NÍQUEL (II) COM BASE DE SCHIFF ANCORADO NA SBA-15 NA PIROLÍSE DE GLICERINA

Alanna Martinna de Souza Chagas¹, Danielle de Oliveira Maia¹, Antonio S. Araujo¹, Ana P. M. A. Guedes¹, Amanda Duarte Gondim¹,

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, 59078-970, Natal RN (alannamartinna@hotmail.com, dany_ufrn@yahoo.com.br, araujo.ufrn@gmail.com, anachemistry@hotmail.com, amandagondim.ufrn@gmail.com)

RESUMO

A glicerina é um subproduto da produção de biodiesel, logo muitos estudos vem sendo realizados com o objetivo de convertê-la em subprodutos tais como a acroleína que é um intermediário de grande importância na indústria química, de modo a produzir ésteres, metionina, polímeros, detergentes e outros. O objetivo principal deste trabalho é a avaliação da desidratação/degradação do glicerol na presença da peneira molecular SBA-15 suportada na base de schiff com níquel (II) funcionalizada com 3-cloropropiltrimetóxisilano ([Ni(L1)]SBA-15). O material foi sintetizado e depois caracterizado por análise de CHN, difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (EDS), adsorção/dessorção de N₂ e termogravimetria (TG/DTG). A pirolise da glicerina na presença do catalisador foi avaliada por termogravimetria, onde foi observado a produção de produtos mais leve e uma redução na temperatura quando comparado com pirolise térmica (ausência de catalisador).

Palavras – chave: Base de Schiff, materiais mesoporosos, SBA-15, glicerina, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o meio ambiente vem sofrendo alterações, como consequência das crescentes emissões de CO₂ (dióxido de carbono) provindo da queima de combustíveis fósseis. Uma forma de minimizar esse problema são os biocombustíveis que por serem de origem vegetal causam impactos menores já que o CO₂ emitido devido à queima é reabsorvido pelas plantas [MOTA et al.,2009].

O biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir de gordura animal ou por transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol) sendo esta a mais usada.

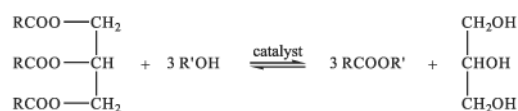


Figura 1: Reação de transesterificação do triglicerídeo.

O triglicerídeo é um triéster derivado da glicerina que na presença de um

catalisador e um álcool de cadeia curta tem-se como produto final o biodiesel e o glicerol como subproduto [PINTO et al., 2005]. Atualmente devido ao aumento da produção do biodiesel resultou no aumento da produção de glicerol e conseqüentemente no declínio dos preços o que faz com que a molécula precursora de glicerol seja atraente para a produção de outros produtos químicos. Com o objetivo de encontrar alternativas para a sua aplicação vários estudos vem sendo realizados como, por exemplo, em relação a pirólise e gaseificação e reformação de vapor [CRNKOVIC et al., 2012].

A oxidação seletiva da glicerina permite a produção de diversos produtos tais como o ácido glicérico, o gliceraldeído, ácido tartárico e ácido glicólico [Wang et al., (2015)]. Além desses, a partir do glicerol pode ser também obtido produtos como acetais, cetais, esterés de glicerol ambos bastante utilizados como aditivos para combustíveis, ácido acrílico e acroleína. [Chai et al.; 2007] observaram que as melhores seletividades para acroleína, são obtidas quando utiliza-se catalisadores como zeólita HZSM-5, ácido nióbico e heteropoliácidos.

A SBA-15 é uma combinação de material micro-mesoporoso com mesoporos ordenados hexagonalmente com diâmetro de

poros na faixa de (4-14 nm) [MEYNEM et al., 2009]. O diâmetro do microporo vai depender da condição de síntese podendo variar entre 0,5 e 3 nm. Consiste em uma grossa parede de sílica microporosa com tamanho de poro (3 – 6 nm) responsável pela elevada estabilidade térmica do material comparado a outros materiais mesoporosos com poros menores, MCM-41 e MCM-48. A sílica vem conquistando um lugar de destaque entre os materiais porosos inorgânicos devido ao conjunto de propriedades, tais como: elevada resistência mecânica, elevada estabilidade térmica e física, elevada porosidade, baixo custo, fácil manuseamento e autoxidação. Os mesoporos ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, possibilitam o alojamento ou difusão de grandes moléculas o que confere a este material uma grande potencialidade na área de ancoramento de biomoléculas, adsorção e catálise [MEYNEM et al., 2009].

Portanto a ancoragem desses complexos em suportes sólidos fornece aos materiais propriedades características, tais como, seletividade, um aumento na estabilidade térmica do material e capacidade de regeneração [SHERINGTON et al., 1998].

Neste trabalho o SBA-15 foi utilizado como suporte para ancoragem de Base de Schiff. A base de Schiff resulta da condensação

de aminas primárias com compostos que possuam grupo carbonila ativo (aldeído ou cetonas), sendo reportada pelo químico alemão Hugo Schiff em 1864. São ligantes estruturalmente bem diversificados por possuírem nitrogênio e oxigênio como átomos doadores, podendo em alguns casos serem encontrados átomos de enxofre, como fontes de elétrons livres.

Esse complexo que possui metais de transição em sua estrutura é bem conhecido pelas suas atividades catalíticas na oxidação, bem como, redução de substratos orgânicos e para a síntese de produtos químicos finos [GHUA et al., 2013, ABO-ALY et al., 2015, GRIVANI et al., 2012].

As técnicas de análises térmicas possuem ampla aceitação em estudo de pirólise de materiais, pois além de utilizar uma pequena quantidade de amostra, são técnicas de alta precisão é também um método rápido que pode fornecer informações sobre o processo [CRNKOVIC et al., 2012].

Este trabalho tem como intuito sintetizar um material híbrido (inorgânico-orgânico) utilizando a SBA-15 como suporte e complexo de Base de Schiff com níquel (II) e aplica-lo na pirólise de glicerina.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese

2.1.1 Síntese da SBA-15

A SBA-15 foi sintetizada de acordo com o fluxograma, em meio ácido, [ZHAO, 1998 a] utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) como direcionador em uma proporção 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H_2O .

2.1.2 Funcionalização da SBA-15 com 3 – cloropropiltrimetóxisilano - SBA-15-Cl

Inicialmente foram utilizadas 3 gramas da sílica mesoporosa (SBA-15) em 2,0 mL de 3-cloropropiltrimetóxisilano (3-CPTMS) refluxadas com 40,0 mL de xileno por 24 h. Em seguida o produto foi lavado sucessivamente com porções de xileno, etanol, acetona e éter etílico para remover o material orgânico que não foi funcionalizado na peneira molecular. Após esta etapa, foi deixada em uma estufa á vácuo por 18 h [ALAVI, 2013]. A funcionalização ocorre para que haja uma maior eficiência na ancoragem do complexo a sílica.

2.1.3 Síntese do complexo em clorofórmio

Para a formação da Base de Schiff: 10 mmol de salicilaldeído foram solubilizados em 60 mL de clorofórmio sob agitação e aquecimento a 50 °C. Em seguida, 5 mmol da

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

triamina (dietilenotriamina) foi adicionada lentamente deixando a mistura reagir por 1 hora. Após esta etapa, para a formação do [Ni(L1)], adicionou-se 5,2 g de NiCl₂. 6H₂O e 5,2 g de acetato de sódio. O complexo foi filtrado e lavado à vácuo com porções de etanol e água destilada. Por fim o sólido resultante foi seco em um dessecador sob sílica gel por 5 dias.

2.1.4 Ancoragem do complexo na SBA-15

Inicialmente 1 grama de SBA-15-Cl e 0,2 gramas do complexo, foram deixados em suspensão em 50 mL de tolueno em refluxo por 24 h. Após esta etapa, o catalisador foi separado em um extrator Soxhlet (24 h) com tolueno para remover o excesso do complexo na superfície externa da SBA-15. Em seguida, o composto foi lavado com água e etanol para remover o complexo que não foi ancorado e levado para uma estufa (50 °C) por 24 h. Por fim, o catalisador foi levado para uma estufa à vácuo por 5 h (50 °C). O átomo de cloro (Cl) presente na estrutura do material proveniente da funcionalização com 3-cloropropiltrimetóxisilano, ligado covalentemente, por ser muito reativo, foi facilmente substituído por bases mais fortes através de um ataque nucleofílico por parte do nitrogênio da Base de Schiff [ALAVI et al., 2013].

2.2 Caracterizações

O complexo sintetizado foi caracterizado por análise elementar (CHN). Formado o complexo, este foi ancorado no material mesoporoso e caracterizado por difração de raios X, fluorescência de raios-X, adsorção/dessorção de N₂, e análises térmicas (TG/DTG).

2.2.1 Análises elementar (CHN)

A análise elementar (CHN) de carbono, hidrogênio e nitrogênio utilizando o equipamento: Perkin Elmer 2400 Series II CHNS- O Elemental Analyzer, com as seguintes condições de análise: aquecimento até 900°C, padrão cisplatina (Perkin Elmer), gases queima (O₂), gás de arraste (He).

2.2.3 Fluorescência de Raios-X

A análise de fluorescência de raios -X por energia dispersiva foi realizada em um EDX-700 em atmosfera de vácuo do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura LABMEV.

2.2.4 Adsorção /dessorção de N₂

A adsorção/dessorção de nitrogênio controlada foi realizada utilizando o equipamento Micromeritics Instrument Corporation TriStar II 3020 V1.03. O material foi pré-tratado a 150°C, sob vácuo por 24 horas, para remoção da umidade da superfície dos sólidos e gases fisissorvidos. A

análise de adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada a 77 K, com uso de nitrogênio líquido, numa faixa de pressão parcial relativa, P/P_0 , entre 0,01 - 0,95.

2.2.5 Análises termogravimétricas dos materiais sintetizados

As análises termogravimétricas dos compostos sintetizados foram realizadas no Analisador Termogravimétrico e Calorímetro simultâneo; Modelo: SDTQ600; TA Instruments. Foram usados aproximadamente 5 mg dos materiais. As amostras foram submetidas a um aquecimento de 30 a 900°C, com uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, fluxo de N₂ de 25 mL min⁻¹, em um cadinho de alumina de 90 μL.

2.3 Análise termogravimétricas para o estudo da glicerina

As análises termogravimétricas da glicerina e da glicerina com catalisador foram realizadas no Analisador Termogravimétrico; Modelo: METTLER. Para a amostra da glicerina pura usou-se aproximadamente 21 mg e para a análise da mistura catalisador e glicerina foram utilizadas cerca de 20% do catalisador / glicerina. Ambas foram submetidas a um aquecimento de 35 a 600°C, com uma razão de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, fluxo de N₂ de 25 mL min⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi analisado por análise elementar (CHN), apenas o complexo de Base de Schiff obtido a fim de definir sua forma molecular. De acordo com os cálculos da análise elementar (CHN), Tabela 1, foi observado que os valores experimentais obtidos para os complexos foram coerentes com os valores teóricos (calculado). Assim, a partir dos resultados obtidos foi possível confirmar a fórmula molecular $[\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2)] \cdot 2\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, sendo L1= C₁₈H₁₉N₃O₂, as duas moléculas de acetato e uma molécula de água se encontram na segunda esfera de coordenação e a estrutura proposta para o complexo, Figura 1.

Tabela 1: Porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Complexos	%C	%H	%N
	calc./exp.	calc./exp.	calc./exp.
$[\text{Ni}(\text{L1})] \cdot 2\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	52,4/52,5	5,3/ 5,1	8,3/8,6

Calc: teórico /exp = experimental

Fonte: A autora.

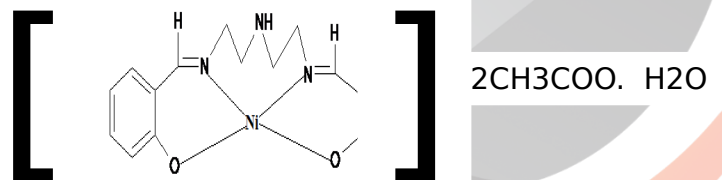


Figura 2: Estrutura dos complexo $[\text{Ni}(\text{L1})]$.

3.1 Caracterização do SBA-15 e $[\text{Ni}(\text{L1})]\text{SBA-15}$

Os complexos ancorados foram caracterizados por DRX, EDX,

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

adsorção/dessorção de N_2 e análises térmicas (TG/DTG). Os difratogramas de raios X (Figura 3) dos materiais obtidos foram utilizados para identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo SBA-15 proposta por Zhao e colaboradores (1998 a,b). Foram observados três picos principais de difração, referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (100), (110) e (200), sendo esses três picos, segundo a literatura [MEYNEM, 2009, CHANG, 2009], característicos de uma simetria hexagonal bidimensional p 6mm, comuns a materiais do tipo SBA-15, mostrando que mesmo após a ancoragem, os materiais mesoporosos não perderam suas características estruturais. As resoluções dos picos sofreram redução com pequenos deslocamentos para ângulos 2θ em comparação com a SBA-15, o que pode estar relacionado com o menor grau de espalhamento da radiação devido possivelmente a maior interação entre as paredes da sílica e o composto encapsulado. Resultados similares foram relatados por outros trabalhos da literatura [GALLO, 2012]. No caso dos materiais mesoporosos, a intensidade do pico é uma função do contraste de espalhamento entre a parede da sílica e os canais mesoporosos, e em geral, diminuem com a redução do contraste de

espalhamento após a inserção de grupos orgânicos na superfície dos poros.

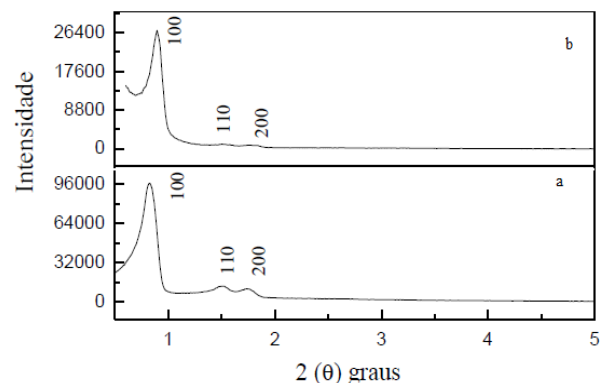


Figura 3: Difratogramas de raios X do SBA-15 (a) e [Ni(L1)]SBA-15(b).

A porcentagem dos elementos do composto [Ni(L1)]SBA-15, apresentada na Tabela 2, mostra que o complexo foi incorporado na sílica devido a presença do níquel no interior dos poros da sílica.

Tabela 2: Porcentagens dos elementos do [Ni(L1)]SBA-15

Compostos	% níquel	% sílica	% cloro
[Ni(L1)] SBA-15	4,4	95,6	-

A Figura 4 apresenta as isotermas dos materiais: SBA-15 e [Ni(L1)]SBA-15. Em todos os casos foram obtidas isotermas do tipo IV, isotermas de adsorção para materiais mesoporosos segundo a classificação da IUPAC, nas quais são observadas histereses tipo H1 [YANG, 2010, BARBOSA, 2011].

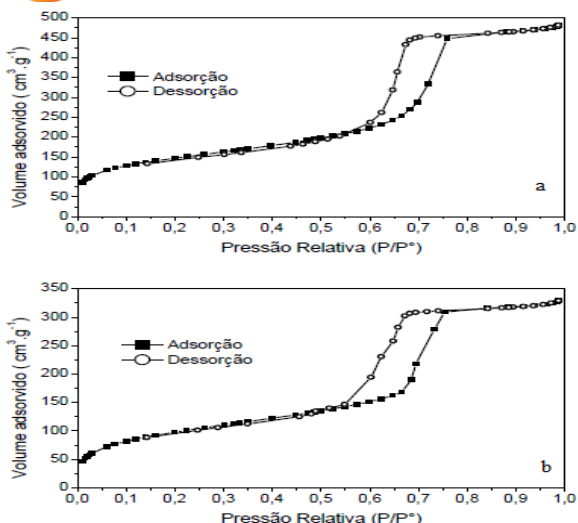


Figura 4: Isothermas de N₂ dos materiais (a) SBA-15 (b) [Ni(L1)]SBA-15

Os dados apresentados na Tabela 2 demonstraram uma tendência nas modificações dos materiais. A área específica, diâmetro e volume de poro dos materiais diminuiram com o decorrer das mudanças na SBA-15. Isto sugere a presença do material volumoso no interior dos poros da sílica evidenciando uma indicação clara de eficiência no processo tanto de funcionalização com 3-CPTMS como ancoragem com o complexo no interior do sistema de poros do material. A diminuição observada na área específica quando a SBA-15 está relacionada com a ancoragem dos grupos silanóis mais externos. Fazendo uma comparação dos volumes de poros dos materiais sintetizados observamos uma pequena diferença entre a SBA-15 funcionalizada com 3-CPTMS e a ancorada com o complexo de Base de Schiff podendo essa diferença ser devido à geometria dos complexos.

As porcentagens de carbono, nitrogênio e oxigênio na análise elementar sugerem que o complexo [Ni(L1)] é quadrado planar com duas moléculas de acetato e uma molécula de água fora da esfera de coordenação.

Tabela 3: Propriedades texturais da SBA-15 e SBA-15 ancorada.

Amostra	a ₀ (100)	Área específica (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)
SBA-15	12,37	517,47	0,74	6,18
[Ni(L1)]SBA-15	11,40	325,91	0,50	5,62

A Figura 5 apresenta as curvas termogravimétricas TG/DTG do complexo [Ni(L1)]. A primeira etapa de decomposição do complexo [Ni(L1)] ocorreu abaixo de 60 °C com perda de massa 2,3 % sendo atribuída a eliminação da água de hidratação [DAVID YANG, 2011]. A segunda etapa de decomposição do complexo foi observada em 338 °C com perda de massa (8,4%) referente ao início da decomposição da amina, acetato (confirmado pela análise elementar) e aromáticos, a terceira etapa é atribuída à decomposição térmica da amina em 362 °C e a quarta etapa em 489 °C atribuída à eliminação do ligante.

As Figuras 6 e 7 apresentam as curvas termogravimétricas (TG/DTG) da SBA-15 e [Ni(L1)] SBA-15. Na curva

termogravimétrica do material mesoporoso SBA-15 foi observado um evento de perda de massa em 92 °C associado à eliminação de água fisissorvida. No material [Ni(L1)]SBA-15, foram observados quatro eventos de decomposição: o primeiro em 167 °C atribuída a eliminação da água fisissorvida e solvente no material mesoporoso [BAGHERZADEH, 2014]. A decomposição da amina em 282 °C e 428°C e a saída do ligante foi observada em 671°C [ANACONA, 2014].

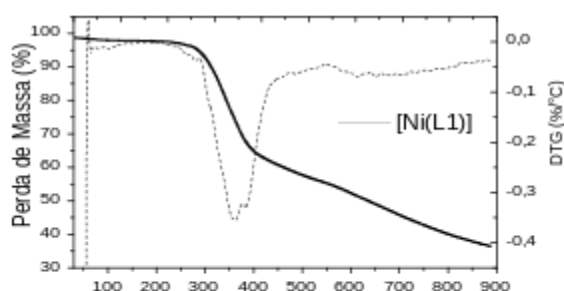


Figura 5: TG/DTG do complexo.

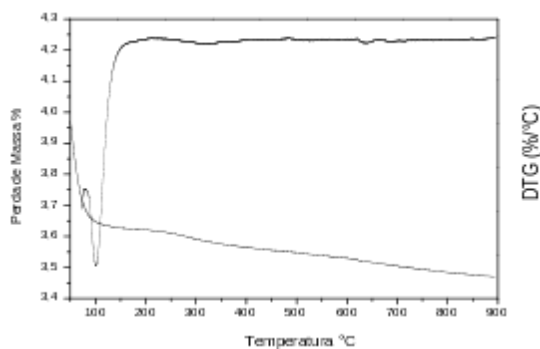


Figura 6: TG/DTG da SBA-15

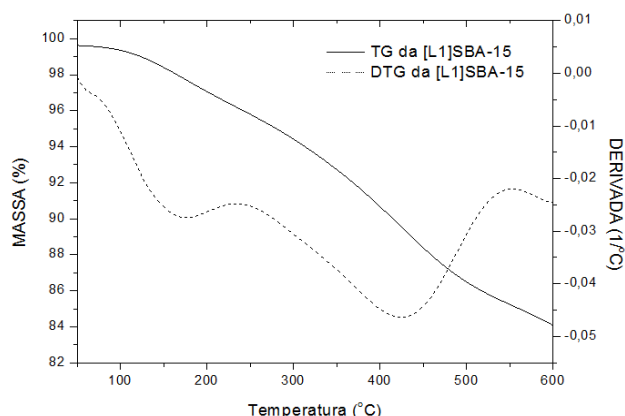


Figura 7: TG/DTG do [Ni(L1) SBA-15.

3.7 Aplicação do [Ni(L1) SBA-15] em glicerina.

A degradação térmica da glicerina apresenta uma única etapa de decomposição que inicia a uma temperatura de 170°C. O percentual da perda de massa é 99%, de acordo com a Figura 9. Já a degradação térmica da glicerina na presença de [Ni(L1) SBA-15] ocorre em 2 etapas onde a primeira é correspondente aos produtos leves formados que esta na faixa de 50-125 °C com uma perda de massa de 10 %, e a segunda e do produtos de degradação mais pesado que vai de 150 - 250°C com a perda de massa de 85%.

Observa-se que a presença de catalisado forma produtos mais leves e reduz a temperatura de degradação da glicerina.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

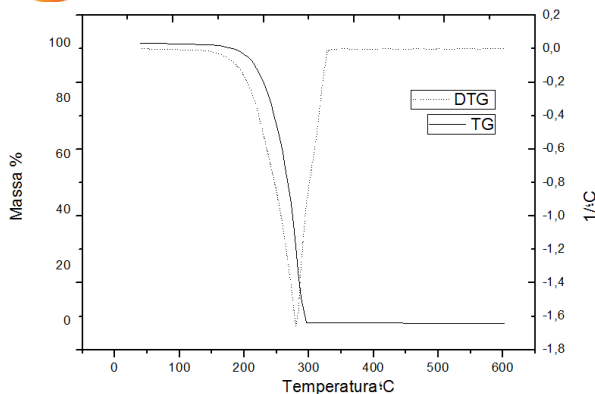


Figura 8: TG/ DTG da glicerina

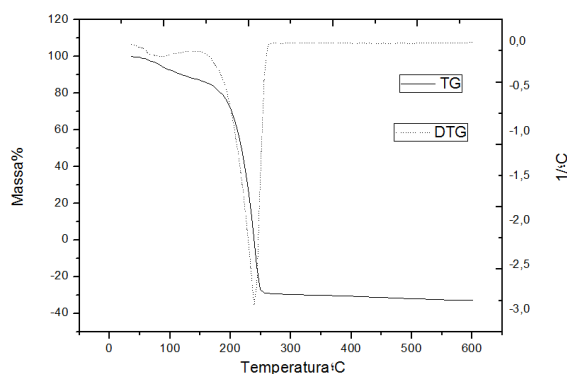


Figura 9: TG/ DTG da mistura de 12% de Cat com glicerina

4. CONCLUSÃO

Pelos resultados observados nas caracterizações realizadas com os compostos, conclui-se que a SBA-15 foi formada com seu arranjo ordenado e tanto a funcionalização com o agente sililante quanto a ancoragem com o complexo [Ni(L1)] foram comprovadas com sucesso.

Ao comparar os resultados obtidos nas análises termogravimétricas da glicerina pura e da glicerina na presença do catalisador complexado [Ni(L1)]SBA-15 observou-se a formação de produtos leves e redução na sua temperatura de degradação da glicerina,

permitindo concluir que o catalisador é bastante eficiente quando comparado ao método de pirolise térmica.

5. REFERÊNCIAS

MOTA, C.J.; A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel*. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009.

PINTO, A. C. et al; *Biodiesel: na overview*. J. Braz. Chem. Soc. V.16 n.6b São Paulo nov./dic.2005

WANG, F.; SHAO, S.; LIU, C.; XU, C.; YANG R.Z.; DONG, W.S.; *Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution*. Chemical Engineering Journal 264 (2015).

CHAI, S.H.; WANG, H. P.; LIANG, Y.; Xu, B. Q.; *Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol*. Green Chem., 2007, 9, 1130–1136

CRNKOVIC, P. M.; KOCH, C.; VILA, I. A.; MORTARI, D. A.; CORDOBA, A. M.; SANTOS, A. M.; *Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerol combustion using*

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

thermogravimetry. Biomass and bioenergy v.44, p. 8-16, 2012.

ABO-ALY, M.M., SALEM, A.M., SAYED, M.A., ABDEL AZIZ, A.A. Spectroscopy and structural studies of the Schiff base 3-methoxy-N-salicylidene-o-aminophenol complexes with some transition metal ions and their antibacterial, antifungal activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.136, p.993 - 1000, 2015.

ALAVI, S.; MONFARED H.H.; SICZEK, M. A new manganese (II) complex anchored onto SBA-15 as efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes and cyclohexene with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 377, p. 16 -28, 2013.

BARBOSA MN, ARAUJO AS, GALVÃO, L.P.F.C.; SILVA E.F.B, SANTOS, A.G.D., Luz G.E, FERNANDES, V. Jr. *Carbon dioxide adsorption over DIPA functionalized MCM-41 and SBA-15* molecular sieves. *J Therm Anal Calorim*, v.106, p. 779 - 782, 2011.

BAGHERZADEH, M.; ZARE, M.; AMINI, M., SALEMNOUSH, T.; AKBAYRAK, S.; OZKAR, S. Epoxidation of olefins catalyzed by a molybdenum-Schiff base complex anchored in the

pores of SBA-15. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 395, p. 470 – 480. 2014.

CHANG, F.-Y.; CHAO, K.-J.; CHENG, H.-H.; TAN, C.-S.; Adsorption of CO₂ onto amine grafted mesoporous silicas. *Separation and Purification Technology*, v.70, p.87-95, 2009.

GALLO, T.O. *Desenvolvimento de Peneiras Moleculares Mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 impregnadas com aminas para utilização na adsorção de CO₂*. Dissertação. Departamento de Química, Sergipe, 2012.

GHUA, A.; BANU, S.K.; DAS,S., CHATTOPADHYAY,T.; SANYAL, R.; ZANGRANDO, E.; DAS, D. *A series of mononuclear nickel(II) complexes of Schiff-base ligands having N,N,O- and N,N,N-donor sites: Syntheses, crystal structures, solid state thermal property and catecholase-like activity*. *Polyhedron*, v. 52, p. 669 – 678, 2013.

GRIVANI, G.; BRUNO G.; RUDBARI, H.A.; KHALAJI, A.D.; POURTEIMOURI, P. *Synthesis, characterization and Crystal structure determination of a new oxovanadium (IV) Schiff base complex: The catalytic activity in the epoxidation of cyclooctene*. *Inorganic Chemistry Communications*, v.18, p. 15 - 20, 2012.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

KUMARAN, G.M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; GUPTA, J.K.; SHARMA, L.D.; RAMA RAO, K. S.; MURALI DHAR, G. *Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 114, p.103 – 109, 2008.

MEYNEM,V.,COOL, P.; VANSANT, E.F. *Verified syntheses of mesoporous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 125, p. 170 - 223, 2009.

SHERINGTON, D.C in: B.K. HODNETT, A.P. KEYBETT, J.H. CLARK,. SMITH, K (Eds.), *Supported Reagents and Catalyst in Chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge*, p. 220–228. 1998.

YANG,A, Y.; ZHANGB, Y.; HAOB, S.; KANA, Q. *Tethering of Cu(II), Co(II) and Fe(III) tetrahydro-salen and salen complexes onto amino-functionalized SBA-15: Effects of salen ligand hydrogenation on catalytic performances for aerobic epoxidation of styrene*. Chemical Engineering Journal, v. 171, p. 1356 – 1366, 2011.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MOLISH, N.; FREDRICKSON, G.H.; B.F. CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D.; *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica*

with periodic 50 to 300 Å pores. Science, v. 279, p. 548, 1998 a.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D.; *Nonionic triblock and Star Diblock copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered Hydrothermally Stable, Mesoporous Sílica Structures*. J.Am.Chem.Soc, v.120, p.6024-6036, 1998 b.

**www.conepetro.co
m.br**
(83) 3322.3222
contato@conepetro.com.br