

CATALISADORES HETEROGÊNEOS FABRICADOS POR IMPRESSÃO 3D A BASE DE SiO_2 FUNCIONALIZADOS COM APTES PARA SÍNTESE DE TRIAZÓIS

HENRIQUE PERES DA MOTA¹; MATHEUS DA SILVA GULARTE²; ANDRÉ R. FAJARDO³

¹Programa de Pós Graduação em Química (UFPEL) – henriquecomprs@gmail.com

²Programa de Pós Graduação em Química (UFPEL) – omatheusguarte@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A catálise é essencial para viabilizar muitas reações químicas, facilitando rotas reacionais que não ocorreriam espontaneamente. Os catalisadores reduzem a energia de ativação, proporcionando um caminho alternativo para a reação. Catalisadores homogêneos, estando na mesma fase dos reagentes, apresentam excelente desempenho, mas enfrentam desafios como separação e reutilização. Já os catalisadores heterogêneos, por estarem em fase distinta, oferecem vantagens como facilidade de recuperação e menor risco de contaminação secundária (JIANG et al., 2020). Entretanto, muitas vezes esses catalisadores heterogêneos carecem de um *design* específico para aplicações específicas.

Com o avanço da impressão 3D, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos tem recebido grande atenção. A impressão 3D permite a construção de arquiteturas ordenadas e otimizadas, ajustadas às necessidades do meio reacional, maximizando a área superficial e, conseqüentemente, a eficiência catalítica (JIANG et al., 2020). Entre as técnicas de impressão, a *Direct Ink Writing* (DIW) destaca-se por sua simplicidade e eficiência, baseada na extrusão de formulações com propriedades reológicas específicas. Comparada a outras técnicas, como deposição por centrifugação (*spin-coating*) e evaporação em molde (*casting*), a DIW oferece maior controle sobre a estrutura final, fator determinante para o desempenho catalítico (LAWSON et al., 2021).

Entretanto, o uso de catalisadores metálicos heterogêneos, como os à base de cobre e paládio, continua a apresentar desafios, incluindo geração de resíduos tóxicos e altos custos. Para mitigar esses problemas, alternativas como os organocatalisadores heterogêneos têm ganhado destaque. Esses catalisadores, livres de metais, utilizam centros catalíticos orgânicos, como aminas, oferecendo reatividade seletiva e minimizando a geração de resíduos, promovendo processos mais limpos e sustentáveis (JIANG et al., 2020).

Neste trabalho, sintetizamos um organocatalisador heterogêneo utilizando a técnica de DIW, com base em dióxido de silício (SiO_2) e alginato de sódio (SA), funcionalizado quimicamente com (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES). O material foi aplicado em uma reação de cicloadição para a obtenção de triazóis, compostos de grande importância na indústria farmacêutica devido às suas atividades biológicas diversas.

2. METODOLOGIA

2.1. Formulação da tinta: A formulação da tinta seguiu os seguintes parâmetros já otimizados, sendo destacado aqui apenas os já consolidados. Primeiramente, foram adicionados 4,5 mL de solvente ($\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 4:1) a um gral. Em seguida, 1,8

g de SiO_2 foi incorporado, e a mistura foi homogeneizada por 2 minutos com o auxílio de um pistilo. Posteriormente, 0,8 g de alginato de sódio (SA) foi adicionado para ajustar a viscosidade da tinta, seguido por mais 2 minutos de homogeneização.

2.2. Impressão 3D por DIW: A tinta foi transferida para uma de seringa de 5 mL de capacidade e extrusadas a 22 °C através de uma agulha cônica 22G (diâmetro de 410 μm). As estruturas foram impressas utilizando uma impressora 3D GENESIS (3DBS, Brasil). Os catalisadores resultantes consistiram em estruturas cilíndricas de 24 camadas e 10 mm em um padrão hachurado de 90 ° com diâmetro de haste de 410 μm e espaçamento entre hastes de 1 mm.

2.3. Funcionalização química dos materiais 3D com APTES: Após a impressão, os materiais (denominados SA+ SiO_2) foram liofilizados por 24 horas para remoção do solvente (-55 °C, 10 μmHg). Em seguida, o SA+ SiO_2 foi submetido ao processo de sinterização, sendo mantido em uma mufla a 1200 °C por 6 horas. Após a sinterização, os materiais foram denominados SiO_2 e, então, funcionalizados de acordo com a metodologia adaptada de LI, et al., 2020. Inicialmente, 0,5 g do material sinterizado (SiO_2) foi adicionado a um balão de fundo redondo contendo 100 mL de uma solução de EtOH:H₂O na proporção 3:1. Em seguida, foram adicionados 5 mL de APTES, e o sistema foi mantido sob refluxo por 12 horas. Após esse período, o SiO_2 foi retirado do balão, lavado abundantemente com a solução e seco em estufa a 50 °C, *overnight*. O SiO_2 funcionalizado foi armazenado em um dessecador e passou a ser denominado SiO_2 -APTES.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização dos materiais impressos foi feita por espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), essa técnica permite a identificação de grupos funcionais a partir dos padrões vibracionais das ligações químicas específicas e suas respectivas interações. No espectro do SA+ SiO_2 (**Figura 1**), destacam-se as bandas características do SA, como a banda larga em 3470 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O-H, e as bandas em 2925 cm^{-1} , associadas ao estiramento C-H do polissacarídeo. A banda em 1630 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O, também foi identificada, confirmando a presença do SA na estrutura, conforme descrito na literatura (JIANG, et al., 2020; LI, et al., 2020). Além disso, a banda em 1080 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação Si=O, evidencia a presença de SiO_2 no material 3D. Após a sinterização, observou-se no espectro do material sinterizado (SiO_2) o desaparecimento das bandas associadas ao SA, devido à sua degradação térmica, com apenas vestígios remanescentes. A banda em 1080 cm^{-1} permaneceu, confirmando a presença do SiO_2 . Após a modificação com APTES (SiO_2 -APTES), uma nova banda apareceu em 3400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação N-H de amina primária. A intensificação das bandas em 2925 cm^{-1} sugere um aumento nas ligações C-H no material. Tais resultados de FTIR indicam qualitativamente o sucesso da modificação do material (LI, et al., 2020).

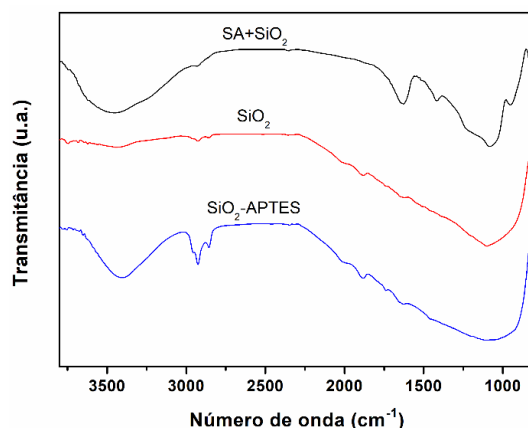


Figura 1. Espectros de infra vermelho (FTIR) para os materiais 3D: SA+SiO₂, SiO₂ e SiO₂-APTES.

A caracterização morfológica e estrutural é essencial no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos por impressão 3D, pois permite compreender a relação entre a arquitetura do material e seu desempenho. A análise realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações detalhadas sobre topografia, porosidade, entre outros aspectos cruciais para otimizar a área superficial e, conseqüentemente, o acesso aos sítios ativos do catalisador (DÍAZ-MARTA, et al., 2017).

Na **Figura 2a**, são apresentados os resultados obtidos por imagens fotográficas e MEV dos materiais SA+SiO₂ e SiO₂. As imagens fotográficas mostram uma excelente resolução de ambos os materiais impressos, mesmo após o processo de sinterização. A análise por MEV revelou que ambas as estruturas permanecem estáveis e com porosidade semelhante. Isso se deve ao fato de que o processo de sinterização promove uma maior densificação da estrutura, apesar da eliminação do SA. Esses resultados indicam que, mesmo após a sinterização, o design e a resolução do material não foram comprometidos, demonstrando que a metodologia aplicada é adequada para a obtenção desse tipo de material (MARTA, et al., 2017). Na **Figura 2b**, há uma representação gráfica esquemática da funcionalização química do material com APTES em conjunto a imagem fotográfica do material visto lateralmente. Ao analisar as imagens obtidas por MEV desse material, não foram observadas modificações significativas na estrutura morfológica, o que é positivo, pois confirma que a metodologia de funcionalização não danifica nem fragmenta o material. Isso reforça a compatibilidade do método com a proposta do trabalho.

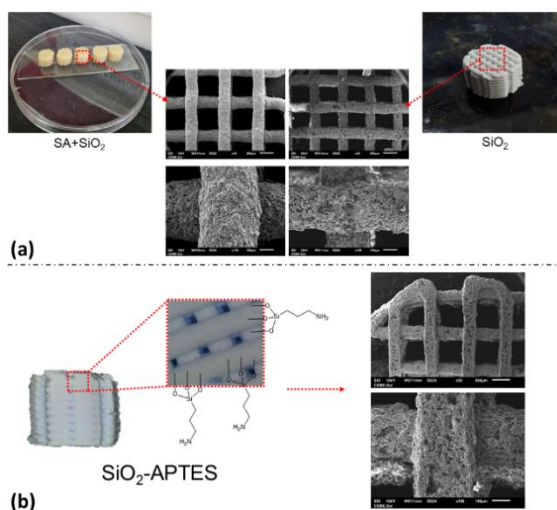


Figura 2. Imagens fotográficas e obtidas por MEV para os materiais 3D SA+SiO₂, SiO₂ (a) e SiO₂-APTES (b).

A aplicação do SiO₂-APTES como organocatalisador foi feita na reação demonstrada na Figura 3. A obtenção de um rendimento de 65% sem nenhum tipo de otimização demonstra o potencial do organocatalisador. Apesar da compreensão da necessidade do estudo mais detalhado.

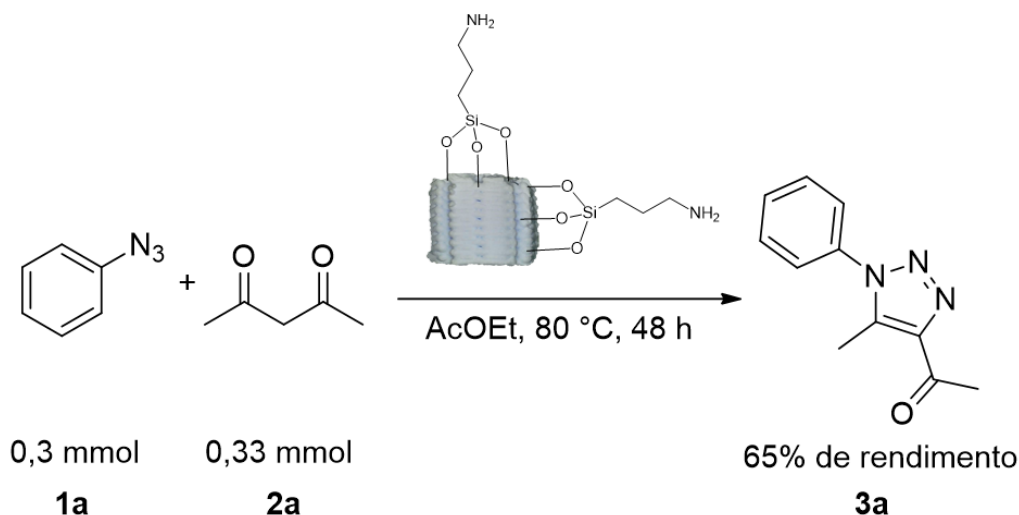


Figura 3. Esquema reacional da reação entre a Fenilazida (**1a**) e Acetilacetona (**2a**), para a obtenção do 1-(5-Metil-1-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-il)etanona (**3a**)

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido um organocatalisador heterogêneo baseado em SiO₂ funcionalizado com APTES, utilizando a técnica de DIW. A análise por FTIR confirmou o sucesso da funcionalização, evidenciando bandas características do APTES. A caracterização por MEV demonstrou que a estrutura morfológica do material permaneceu estável após a funcionalização química, preservando a porosidade e integridade estrutural. Além disso, o material foi testado em uma reação modelo, não presente neste resumo, para a obtenção de um triazol, alcançando um rendimento de 67%, o que destaca seu potencial como organocatalisador.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DÍAZ-MARTA, A., TUBÍO, C., et al. Three-Dimensional Printing in Catalysis: Combining 3D Heterogeneous Copper and Palladium Catalysts for Multicatalytic Multicomponent Reactions. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 392-404, 2017.
- JIANG, Y., JIANG, F-Q., et al. Customized three-dimensional porous catalyst for Knoevenagel reaction. **J. Porous Materials**, v. 27, p. 779-788, 2020.
- LAWSON, S., Li, X., et al. Recent Advances in 3D Printing of Structured Materials for Adsorption and Catalysis Applications. **Chemical Reviews**, v. 121, p. 6246-6291, 2021.
- Li, W., ZHAO, F., et al. Preparation and characterization of 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin grafted on organosilane-pillared montmorillonite by covalent bonding. **Advanced Composites and Hybrid Mat**, v. 3, p. 541-545, 2020.