

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DO HÍBRIDO CTA-MCM-41, MODIFICADO POR
POLIESTIRENO, NA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE
MONOÉSTER.

Ivana Helena da Cruz

São Carlos - SP

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DO HÍBRIDO CTA-MCM-41, MODIFICADO POR
POLIESTIRENO, NA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE
MONOÉSTER.

Ivana Helena da Cruz

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos, na área de Reatores
Químicos Heterogêneos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos - SP

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C957ah Cruz, Ivana Helena da.
Avaliação do híbrido CTA-MCM-41, modificado por poliestireno, na transesterificação catalítica de monoéster / Ivana Helena da Cruz. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
118 f.

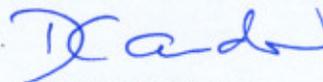
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Transesterificação. 2. Catálise heterogênea. 3. MCM-41. 4. Biodiesel. I. Título.

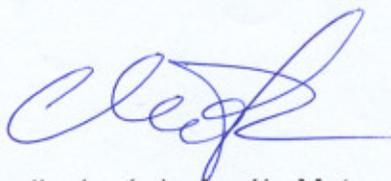
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **IVANA HELENA DA CRUZ**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 29 DE SETEMBRO DE 2012.

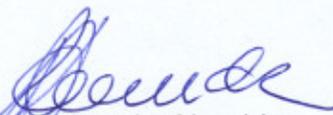
BANCA EXAMINADORA:



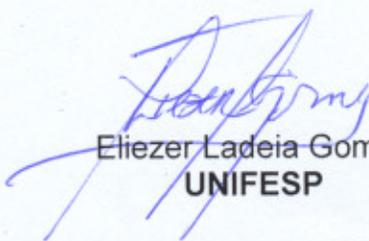
Dilson Cardoso
Orientador / UFSCar



Cláudio José de Araújo Mota
UFRJ



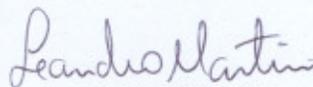
Karina Arruda Almeida
UFSJ



Eliezer Ladeira Gomes
UNIFESP



Heloise de Oliveira Pastore
UNICAMP



Leandro Martins
UNESP

Aos meus pais com todo amor.

AGRADECIMENTO

- A Deus pela presença real e constante;
- Ao Prof. Dr. Dilson Cardoso pela orientação, exemplo profissional, oportunidade de aprendizado, apoio e contribuição científica;
- À CAPES pela bolsa concedida;
- Aos professores Dra. Adriana Ferreira, Dr. Cláudio Mota, Dr. Eliezer Gomes, Dra. Heloise Pastore, Dr. Leandro Martins, Dra. Karina Almeida, Dr. Paulo Tardioli pela contribuição na elaboração do trabalho;
- Ao Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/UFSCar, Instituto de Física de São Carlos/USP, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLS/Campinas pela caracterização dos materiais estudados;
- Aos professores do Departamento de Engenharia Química/UFSCar, Dr. José Freire, Dr. José Maria e Dra. Caliane Costa, por todo conhecimento transmitido;
- Ao Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFSCar), em particular aos funcionários e amigos: Francisco (Espanhol), Hérica, Oscar e Rômulo;
- Aos meus irmãos Juliana, Flávio e Fábio pelo apoio, estímulo, amizade.
- A todos meus familiares pela torcida e incentivo;
- Aos companheiros de Pós-Graduação, em especial: Cíntia, Deise, Fernanda, Gil, Patrícia, Kele e Silmara pelo apoio e amizade;
- Aos amigos Jailson Araújo, Jonas Morselli, Néstor Puentes, Thiago Faheina, Tiago Martins e Cláudio Enner;
- Daniela Cruz, Letícia Marciniuk, Tatiana Freitas, Vanessa Santos, Aline Tavares: amigas eternas;
- Ao Rodrigo Caetano por todo amor.

Meus sinceros agradecimentos a todos!

Utopia [...] *“ella está en el horizonte. Me acerco dos pasos, ella se aleja dos pasos. Camino diez pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá. Por mucho que yo camine, nunca la alcanzaré.*

Para que sirve la utopía?

Para eso sirve: para caminar.”

Eduardo Galeano

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

IVANA HELENA DA CRUZ nasceu dia 04 de julho de 1978, na cidade de Araxá, Estado de Minas Gerais, filha de Conceição Julião da Cruz e José Maria da Cruz.

De 1985 a 1993 realizou os estudos fundamentais no Colégio São Domingos, na cidade de Araxá.

Realizou os estudos do ensino médio no Colégio Dom Bosco, na cidade de Araxá, (1994 a 1996).

Ingressou, em março de 1998, no curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), concluindo-o em dezembro de 2005. Durante a graduação realizou, no período de 12 meses, a Iniciação Científica na Faculdade de Engenharia de Química da UFU, sob a orientação do Prof. Dr. José Romário Limaverde, desenvolvendo o tema: “Fertilizantes NPK e suas origens”.

Em 2005 estagiou durante 6 meses na Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), onde deu continuidade aos trabalhos de pesquisa iniciando seus estudos em catálise.

Em agosto de 2006 ingressou no curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPG EQ/UFSCar) com bolsa concedida pelo CNPq, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso. Em setembro de 2008 defendeu a dissertação intitulada “*Transesterificação de Monoésteres Catalisada por Peneiras Moleculares com Propriedade Básicas*”. Nesse mesmo período, iniciou os estudos de Doutorado (PPG EQ/UFSCar) sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso, na área de catálise básica, com bolsa concedida pela CAPES.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE

1. PATENTES

1.1. Silva, S. C. F., Cruz, I. H., Tokumoto, M. S., Cardoso, D., Fabiano, D. P., *Estabilização de Peneiras Moleculares Mesoporosas Úteis na Produção de Biodiesel e Química Fina*, Patente (PI 1002575-8), 2010.

2. RESUMOS EM ANAIS DE CONGRESSOS INTERNACIONAIS

2.1. Cruz, I. H., Araújo, J. A., Cruz, F. T., Cardoso, D., *Catalytic Application of Template-Containing Mesoporous Molecular Sieve in The Transesterification of Monoester*. In: 15th International Congress on Catalysis, Munich/Germany, 2012.

3. ARTIGOS COMPLETOS EM ANAIS DE CONGRESSOS NACIONAIS

3.1. Cruz, I. H., Cardoso, D. *Efeito da Adição de Estireno na Síntese da Si-MMC-41 e Avaliação Catalítica na Transesterificação*. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

3.2. Cruz, F. T., Araújo, J. A., Cruz, I. H., Cardoso, D., *Desenvolvimento de Rotas de Síntese para o Catalisador Básico CTA-MCM-41 Aplicadas à Formação do Biodiesel*. In: I Workshop de Engenharia de Petróleo, Campina Grande, 2011.

4. RESUMOS EM ANAIS DE CONGRESSOS NACIONAIS

4.1. Cruz, I. H., Cardoso, D. *Transesterificação de Monoésteres Catalisada por Peneiras Moleculares com Propriedades Básicas*. In: 2nd Course on Novel Advances on zeolites and Mesoporous Materials: Challenges and Perspectives, 2010.

5. RESUMOS EM ANAIS DE CONGRESSOS REGIONAIS

5.1. Cruz, I. H., Cardoso, D. *Avaliação das Propriedades da Peneira CTA-MCM-41 Utilizando Diferentes Fontes de Sílica*. In: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara. X Encontro Regional de Catálise, 2012.

6. ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO EM REVISTA

6.1. Jailson A. Araújo; Fernanda T. Cruz; Ivana H. Cruz; Dilson Cardoso*, “Encapsulation of polymers in CTA-MCM 41 via microemulsion”. *Journal of Materials Chemistry*, 2012.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$A_{0,3}$ – área superficial obtida pelo método de BET com pressão relativa menor que 0,3;

a_H – parâmetro de arranjo hexagonal;

BET - método de Brunauer, Emmett e Teller – para determinar a área específica;

CTA⁺ - cátion cetiltrimetilamônio;

CTABr – brometo de cetiltrimetilamônio;

D_p – diâmetro mais frequente de poros;

ES-CTA-MCM-41 – sílica CTA-MCM-41, sintetizada através da técnica inserção do estireno

Est/CTA – razão molar de estireno sobre CTABr

MCM-n - Mobil Composition Matter de número n

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

MET – microscopia eletrônica de transmissão

PE-CTA-MCM-41 – sílica CTA-MCM-41, sintetizada através da técnica polimerização do emulsão do estireno

PS-CTA-MCM-41 – sílica CTA-MCM-41, sintetizada através da técnica polimerização pós-síntese do estireno

TEOS - ortossilicato de tetraetila

TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio

V_p – volume de poros.

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo de uma nova técnica aplicada à síntese dos catalisadores heterogêneos básicos MCM-41 contendo cátions alquilamônio e o estudo da estabilidade nas reações de transesterificação de monoésteres. A MCM-41 foi desenvolvida pela Mobil Oil Corporation em 1992 devido à demanda por materiais com diâmetros de poros na faixa dos mesoporos e se caracteriza pelo arranjo de canais ordenados hexagonalmente. Sua síntese envolve a utilização de precursores com fonte de silício, fonte de hidroxila e de surfactante, sendo que este último em solução aquosa assume a disposição mais favorável à sua característica bifuncional, formando uma estrutura denominada micela. Pesquisas recentes apresentam a MCM-41 contendo cátions alquilamônio, como um excelente catalisador básico com aplicabilidade na química fina e produção de biodiesel, devido à presença de sítios básicos fortes, relacionados à interação de ânions siloxi $\equiv\text{SiO}^-$ provenientes da interação com cátions alquilamônio do surfactante. O potencial de reutilização dos catalisadores heterogêneos agrega vantagens econômicas aos processos químicos envolvidos, porém a lixiviação desses cátions para o meio reacional foi observada nos reusos dos catalisadores CTA-MCM-41. Consequentemente ocorre a perda de atividade catalítica o que tem motivado a busca de novas metodologias de síntese com o objetivo de fixar cátions alquilamônio CTA^+ nas micelas do catalisador. Com este objetivo o estireno foi utilizado na síntese se alojando no interior das micelas e em seguida submetido a radiação ultravioleta para o processo de polimerização. Difractometria de raios X, espectroscopia na região de infravermelho, espalhamento de raios X a pequenos ângulos, análise química (C H N), fisissorção de nitrogênio, microscopias eletrônicas foram as técnicas utilizadas para caracterização dos novos materiais CTA-MCM-41 contendo poliestireno. Os novos catalisadores forneceram altas conversões (82 %) na transesterificação de monoéster (acetato de etila) com metanol (1:6) a 50 °C e mostraram-se mais estáveis alcançando o objetivo proposto.

ABSTRACT

The present work shows a new technique applied to the synthesis of heterogeneous catalysts MCM-41 containing basic alkylammonium cations and the study of stability in the transesterification reactions of monoesters. MCM-41 was developed by Mobil Oil Corporation in 1992 due to demand for materials with pore diameters in the range of mesoporous and is characterized by the arrangement of hexagonally ordered channels. Its synthesis involves precursors such as silicon source, hydroxyl source and surfactant, this latter in aqueous solution assumes the provision more favorable to their bi-functional character, forming a structure called a micelle. Recent polls show MCM-41, containing alkylammonium cations as an excellent base catalyst in fine chemistry and applicability in the production of biodiesel possessing strong basic sites related to the presence of anions siloxy $\equiv\text{SiO}^-$ from interacting with the surfactant alkylammonium cations. The potential for reuse of heterogeneous catalysts brings economic benefits to the chemical processes involved, but the stability is needed in the different uses and leaching of these cations to the reaction observed in the different uses of the catalysts MCM-41 CTA^+ reconciled to the loss of catalytic activity observed in literature motivated the search for new methods of synthesis with the aim of setting alkylammonium cations (CTA^+) in the catalyst micelles. With this objective the styrene was used in synthesizing and expanding agent micellar enabling it inside the micelles and subsequent polymerization. X-ray diffraction, infrared spectroscopy in the region, elementary chemical analysis (CHN) techniques were used for characterization of new materials poly (styrene)-MCM-41 CTA^+ . The new catalysts provide high conversions (82%) transesterification of monoester (ethyl acetate) and methanol (1:6) at 50 ° C and were more stable catalytic achieving the proposed objective.

SUMÁRIO

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA	5
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE	6
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO	12
2. PROPOSTA DA TESE	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Sílicas mesoporosas do tipo M41S	18
3.2 Síntese de sílicas mesoporosas da família M41S	20
3.3 Propriedades da CTA-MCM-41	23
3.4 Transesterificação de monoésteres	24
3.4.1 Estabilidade da CTA-MCM-41.....	26
3.5 Polimerização em emulsão	29
3.5.1 <i>Meio dispersivo</i>	30
3.5.2 <i>Monômero</i>	31
3.5.3 <i>Iniciador da Polimerização</i>	31
3.5.4 <i>Surfactante</i>	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Determinação da solubilidade do estireno nas micelas	33
4.2 Síntese da CTA-MCM-41 modificado por estireno	34
4.2.1 <i>Método Cheng Modificado com estireno</i>	34
4.2.2 <i>Método Grün</i>	34
4.2.3 <i>Método Grün Modificado com estireno</i>	34
4.3 Polimerização por radiação ultravioleta	37
4.4 Cinética de polimerização	38
4.5 Técnicas de Caracterização	38
4.5.1 <i>Turbidimetria</i>	38
4.5.2 <i>Difração de raios X a ângulos pequenos</i>	39
A) Grau de organização.....	40
4.5.3 <i>Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)</i>	42
4.5.4 <i>Análise Elementar (C H N)</i>	43
4.5.5 <i>Espectroscopia na região de infravermelho</i>	43
4.5.6 <i>Termogravimetria</i>	44
4.5.7 <i>Fisissorção de nitrogênio</i>	44
4.5.8 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	44
4.5.9 <i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	45
4.6 Avaliação catalítica na transesterificação	45
4.6.1 <i>Sistema reacional</i>	45
4.6.2 <i>Atividade catalítica</i>	36
4.6.3 <i>Lixiviação do cátion CTA⁺</i>	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

5.1	Solubilidade do estireno na solução micelar	48
5.2	Polimerização do estireno em microemulsão	49
5.3	Síntese do híbrido CTA-MCM-41 – Método Grün	51
5.3.1	<i>Síntese do ES-CTA-MCM-41</i>	51
5.3.2	<i>Síntese do PE-CTA-MCM-41</i>	55
	A) Fisissorção de Nitrogênio	63
	B) Espectroscopia na região de infravermelho	64
	C) Análise Química Elementar CHN	67
5.3.3	<i>Síntese PS-CTA-MCM-41</i>	68
5.4	Síntese do híbrido CTA-MCM-41 – Método Cheng	70
5.4.1	<i>Síntese do PE-CTA-MCM-41</i>	70
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	75
5.6	Transesterificação de monoésteres	78
5.6.1	<i>Avaliação catalítica</i>	78
5.6.2	<i>Estabilidade catalítica</i>	79
	A) Estabilidade Catalítica CTA-MCM-41	79
	B) Estabilidade dos catalisadores ES-CTA-MCM-41 Método Grün modificado ..	80
	C) Estabilidade dos catalisadores PE-MCM-41 Método Grün modificado	82
	D) Estabilidade para os catalisadores PS-MCM-41 Método Grün modificado	87
	E) Estabilidade para os catalisadores PE-MCM-41 Método Cheng	88
5.6.3	<i>Lixiviação do cátion CTA⁺</i>	90
6.	CONCLUSÕES	93
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
	REFERÊNCIAS	96
	APÊNDICE I – Reagentes utilizados	105
	APÊNDICE II – Planilha de síntese Método Cheng	106
	APÊNDICE III– Planilha de síntese Método Grün	107
	APÊNDICE IV– Planilha Transesterificação	108
	ANEXO I – Cálculo da conversão do acetato de etila	110
	LISTA DE TABELAS	113
	LISTA DE FIGURAS	114

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia advinda de fontes renováveis surge cada vez mais como uma necessidade de garantir um desenvolvimento sustentável para a sociedade. Os combustíveis fósseis sendo extraídos a um ritmo acelerado correm o risco de desaparecer em curto prazo. Assim as fontes renováveis de energia vêm ganhando importância principalmente por serem alternativas ao uso dos combustíveis fósseis. Nos últimos anos, devido às pressões sobre a utilização desses combustíveis derivados do petróleo, diversas pesquisas têm sido conduzidas, visando desenvolver fontes alternativas de energia (MEHER *et al.*, 2006).

A biomassa (matéria orgânica) é uma das fontes de energia mais versátil e preciosa da qual temos acesso, podendo ser utilizada diretamente através de sua queima ou indiretamente sendo, neste caso, transformada em combustíveis através de processos termoquímicos, biológicos ou químicos. Os biocombustíveis são derivados da biomassa renovável e podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão. Os dois biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, que é obtido da cana-de-açúcar, e o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais (SCHWAB *et al.*, 1988). Apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático. Devido a sua alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel) e baixa volatilidade, eles apresentam algumas desvantagens como: combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (SCHWAB *et al.*, 1988). Muitas abordagens diferentes têm sido consideradas para reduzir a viscosidade de óleos vegetais, tais como microemulsão, pirolise e transesterificação. A transesterificação tem sido largamente utilizada para produção de biodiesel, reduzindo a viscosidade dos triglicerídeos e melhorando as propriedades físicas dos combustíveis tornando-os compatíveis com os motores a diesel.

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da mudança dos grupos alcóxidos (PLÁ *et al.*, 2002). Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage

com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de monoésteres de ácidos graxos e glicerol (URIOSTE *et al.*, 2004), (Figura 1.1).

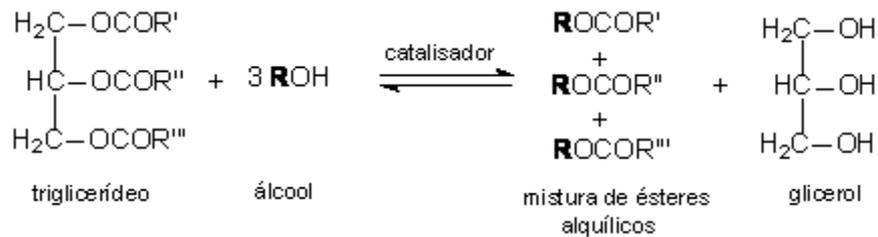


Figura 1.1 Transesterificação de um triglicerídeo (URIOSTE *et al.*, 2004)

A estequiometria da reação requer um mol de triglicerídeo para três de álcool. No entanto, excesso de álcool é utilizado para aumentar a conversão em ésteres monoalquílicos. Os álcoois que podem ser utilizados são: o metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico. O metanol e o etanol são utilizados mais frequentemente, sendo o primeiro o mais empregado devido a seu baixo custo. Sabe-se também que o etanol comparado com o metanol é menos tóxico e é obtido a partir de recursos naturais, tornando assim o biodiesel produzido 100% natural (MARCHETTI *et al.*, 2005). Por outro lado o processo de separação dos ésteres da glicerina é mais facilitado quando se utiliza metanol em vez de etanol, devido às propriedades químicas do álcool como cadeia curta e polaridade.

Dezenas de espécies de oleaginosas presentes no Brasil podem fornecer óleos vegetais (triglicerídeos) para produção do biodiesel, dentre elas podemos citar: soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. O emprego de matérias-primas alternativas de baixo custo como óleos de fritura (resíduos oleosos), visando reduzir o custo total de produção do combustível, tem sido objeto de diversas pesquisas. Tais matérias-primas frequentemente requerem adequações no processo de transesterificação, devido suas características. Uma das principais dificuldades da utilização destes resíduos oleosos para a produção de biodiesel é a grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL), com teores geralmente superiores a 2%, o que resulta na necessidade de etapas de pré-tratamento, como a hidrólise ácida, para a redução destas quantidades (ZHANG *et al.*, 2003). Embora eficiente, o pré-tratamento gera o aumento do custo final do biodiesel, quando comparado à utilização de óleos virgens. Não apenas os resíduos de óleos, mas todas essas matérias-primas agregam características específicas em suas composições. Por isso torna-se necessário um estudo

rigoroso no processo de produção e avaliação sistemática das especificações do biodiesel obtido que devem atender à Resolução ANP nº 7/2008 dos biocombustíveis.

O biodiesel produzido pode ser adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis sem a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura binária. As misturas de biodiesel e óleo diesel de petróleo são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel na mistura.

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel B5 (5% de biodiesel) é comercializado em todo o Brasil sendo obrigatório que todos os postos revendam. Esta norma foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do “Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel” e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (assim como foi o programa PROÁLCOOL).

O Biodiesel pode ser comparado com o diesel de petróleo no ponto de vista energético, porém o biodiesel tem significativas vantagens ambientais. Estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode reduzir a emissão de poluentes locais com melhorias na qualidade de vida e da saúde pública. Em média são emitidos 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 adicionado ao diesel de petróleo, no B3 essas reduções ocorrem de modo proporcional (PARENTE, 2003).

Para aumentar sua competitividade, os custos de produção do biodiesel podem ser minimizados com a otimização dos processos químicos envolvidos. Estes envolvem a escolha, preparo e reaproveitamento das matérias-primas, gerenciamento dos resíduos gerados, estudo das condições ótimas de operação e escolha adequada da reação catalítica. (ALTIPARMAK *et al.*, 2006; GONZALEZ *et al.*, 2006; KNOTHE *et al.*, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2005; OBREGÓN *et al.*, 2004; ZANG *et al.*, 2003).

Os catalisadores empregados na transesterificação de óleos vegetais podem ser divididos em ácidos, alcalinos e enzimáticos.

Os catalisadores ácidos mais usualmente empregados são os ácidos sulfúrico, sulfônico e clorídrico. Neste processo, o rendimento obtido é elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas acima de 100°C e mais de 3 h para alcançar o referido rendimento (KNOTHE *et al.*, 2006; SHEEHAM, 1998).

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo por catálise ácida. Além disso, o fato dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, tornam os processos da catálise básica mais atrativa do ponto de vista industrial (SHEEHAM *et al.*, 1998). Como catalisadores básicos podem ser utilizados os alcóxidos (metóxido ou etóxido de sódio) e hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio e hidróxido de sódio), assim como o carbonato de sódio e de potássio (SHEEHAM *et al.*, 1998). Os alcóxidos, em especial o metóxido de sódio, são os catalisadores mais ativos conduzindo a rendimentos muito elevados num reduzido tempo de reação (cerca de 30 minutos). No entanto, estes catalisadores desativam na presença de água. Por conta disso, o teor de água no álcool e no óleo deve ser controlado. A utilização dos hidróxidos de sódio e de potássio como catalisadores é uma boa alternativa aos alcóxidos, apesar de serem menos ativos. De fato, é possível alcançar as mesmas conversões, bastando apenas aumentar a quantidade de catalisador utilizado (FELIZARDO *et al.*, 2003).

O uso de catalisadores enzimáticos como as lipases, em fase de pesquisa, ainda apresenta a desvantagem do custo do biocatalisador, o que eleva demasiadamente o custo do processo, tornando-o inviável economicamente (FELIZARDO *et al.*, 2006).

Além de suas propriedades químicas os catalisadores podem ser agrupados em catalisadores homogêneos e heterogêneos. Estes últimos apresentam diversas vantagens econômicas e ambientais ao processo de transesterificação. Pode-se dizer que cerca de 90 % dos processos catalíticos na indústria química utilizam catalisadores heterogêneos devido à:

- Menor contaminação dos produtos;
- Facilidade de separação do catalisador do meio reacional;
- Possibilidade de reaproveitamento do catalisador;
- Diminuição dos problemas de corrosão.

Na literatura têm sido relatados diversos catalisadores heterogêneos: ácidos, básicos e enzimáticos nas reações de transesterificação. Andrade *et al.* (2005) publicaram um levantamento bibliográfico que mostra, entre outros dados relevantes sobre biodiesel, o perfil

da pesquisa em novos catalisadores heterogêneos. A catálise enzimática tem sido a mais explorada, seguida pelos catalisadores básicos e, por fim, os catalisadores ácidos.

Vários catalisadores heterogêneos têm sido usados em escala laboratorial, para promoverem a reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol. A maioria deles apresenta altas conversões de ésteres etílicos, porém cada qual com suas peculiaridades. (SUPPES *et al.*, 2001; BEYNESE *et al.*; KIM *et al.*; LECLERCQ *et al.*, 2001).

Contudo, a catálise heterogênea apresenta potenciais capacidades de promover métodos de síntese mais sustentáveis do ponto de vista ambiental, com redução nos custos de produção (XIE *et al.*, 2006).

Fabiano *et al.* (2010b) utilizaram, pela primeira vez, catalisadores heterogêneos básicos do tipo peneiras moleculares da família M41s contendo cátions alquilamônio ([CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50) em reações de transesterificação com monoésteres e óleos vegetais. Os catalisadores tal como sintetizados mostram conversões em torno de 96 % na transesterificação de óleo de canola com razão óleo/álcool (1:18) a 79 °C, porém a atividade é reduzida no reuso do catalisador, devido, principalmente, à lixiviação do cátion CTA⁺.

No trabalho apresentado a seguir tem-se buscado aperfeiçoar o processo químico através da busca por um catalisador heterogêneo básico ativo e estável na produção do biodiesel.

2. PROPOSTA DA TESE

A transesterificação é a principal reação para formação de biodiesel, combustível de grande interesse industrial e foco de intensas investigações por pesquisadores. Devido à peneira molecular híbrida CTA-MCM-41 apresentar alta atividade na transesterificação (Fabiano *et al.*, 2010a), o presente trabalho visa avaliar a atividade catalítica e estabilidade química do CTA-MCM-41 contendo estireno. Esta nova metodologia de síntese busca fixar fisicamente os cátions CTA^+ através da inserção e polimerização do monômero estireno com as caudas hidrofóbicas do surfactante evitando assim a lixiviação desses cátions CTA^+ do interior das micelas para o meio reacional durante a avaliação catalítica. Desta forma busca-se manter a mesma quantidade de sítios básicos e manter a estabilidade catalítica.

A avaliação catalítica foi realizada através da reação modelo da transesterificação entre o acetato de etila e metanol, a fim de facilitar o tratamento dos dados e análise dos produtos em um cromatógrafo a gás.

O trabalho foi desenvolvido nas seguintes etapas:

Síntese dos híbridos CTA-MCM-41: (a) Metodologias de Grün *et al.* (1999) e de Cheng *et al.* (1997); (b) Inserção do estireno; (c) Polimerização em emulsão do estireno; (d) Polimerização pós-síntese do estireno

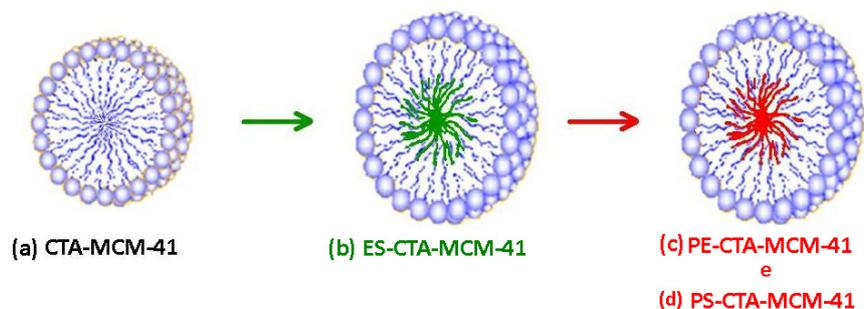


Figura 2.1 Representação dos materiais híbridos CTA-MCM-41 modificado por poliestireno.

Caracterização dos híbridos CTA-MCM-41

Avaliação catalítica dos híbridos CTA-MCM-41

- Atividade na transesterificação com o monoéster (acetato de etila) e metanol.
- Avaliação da estabilidade catalítica em reator batelada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sílicas mesoporosas tipo M41S

O termo de “Peneira Molecular” foi introduzido em 1932 por McBain e se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorverem seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais, como ilustrado na Figura 3.1.

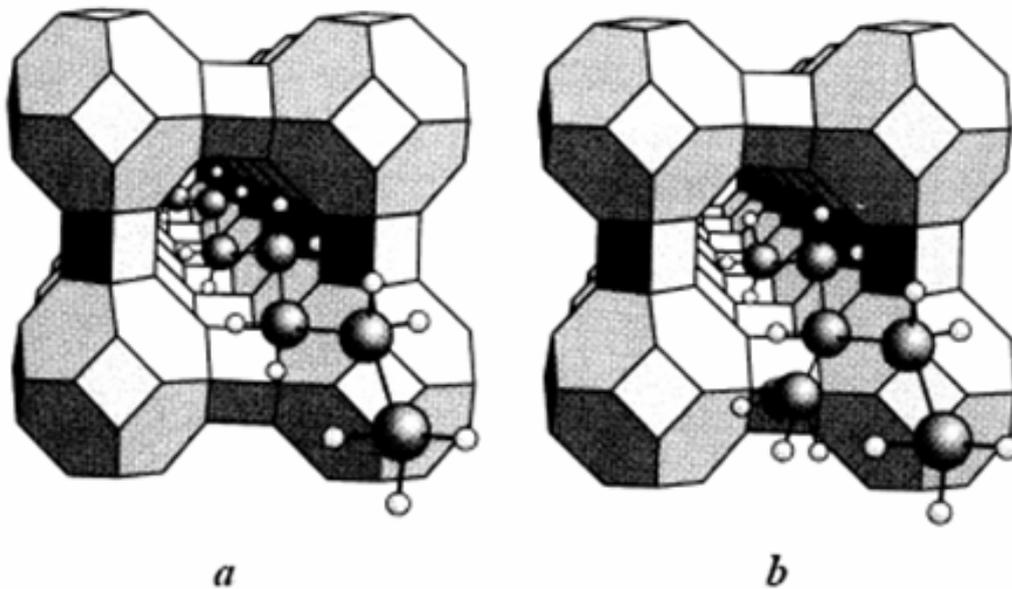


Figura 3.1 (a) Moléculas lineares são adsorvidas pela peneira molecular, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b) (LUNA *et al.*, 2001).

As peneiras moleculares mais conhecidas e de maior importância comercial são as peneiras moleculares microporosas conhecidas como zeólitas. O mineralogista sueco Cronstedt (1756) foi o primeiro a reconhecer as zeólitas como um novo grupo de minerais, ao descobrir a estilbita. Cronstedt percebeu que o material apresentava efervescência ao ser aquecido, e nomeou-o como zeólita (do grego “zein” + “lithos” - “pedra que ferve”).

Anteriormente o termo peneira molecular era utilizado para denominar a classe de materiais com arranjo regular de microporos e com dimensões bem definidas

(zeólitas). Atualmente, este termo abrange uma maior variedade de sólidos porosos, com poros na faixa dos mesoporos. A inclusão desses materiais mesoporosos no conceito de peneiras moleculares agrega propriedades importantes para a catálise (LUNA *et al.*, 2001).

O diâmetro de poros (dp) é um parâmetro amplamente utilizado para a classificação de peneiras moleculares. Segundo a definição da IUPAC (1978), esses materiais porosos podem ser classificados como:

- Peneiras Moleculares Microporosas: $dp \leq 2 \text{ nm}$
- Peneiras Moleculares Mesoporosas: $2 \text{ nm} < dp \leq 50 \text{ nm}$
- Peneiras Moleculares Macroporosas: $dp > 50 \text{ nm}$

Devido à necessidade de processamento de moléculas volumosas (superior a 0,75 nm) para melhorar o desempenho dos processos industriais, os cientistas da *Mobil Oil Corporation*, publicaram em 1992, a síntese de um novo material mesoestruturado chamado de MCM (*Mobil Composition Matter*) (BLIN *et al.*, 2002). Este material pertence à família designada como M41S (BECK *et al.*, 1992), apresentando as seguintes características físicas:

- MCM-41: possui um arranjo mesoporoso hexagonal, com sistema de poros unidimensional.
- MCM-48: possui um arranjo mesoporoso cúbico sistema de poros tridimensional.
- MCM-50: possui um arranjo mesoporoso lamelar constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica.

A Figura 3.2 mostra um esquema representativo do arranjo mesoporoso dos sólidos da família M41S e seus respectivos difratogramas.

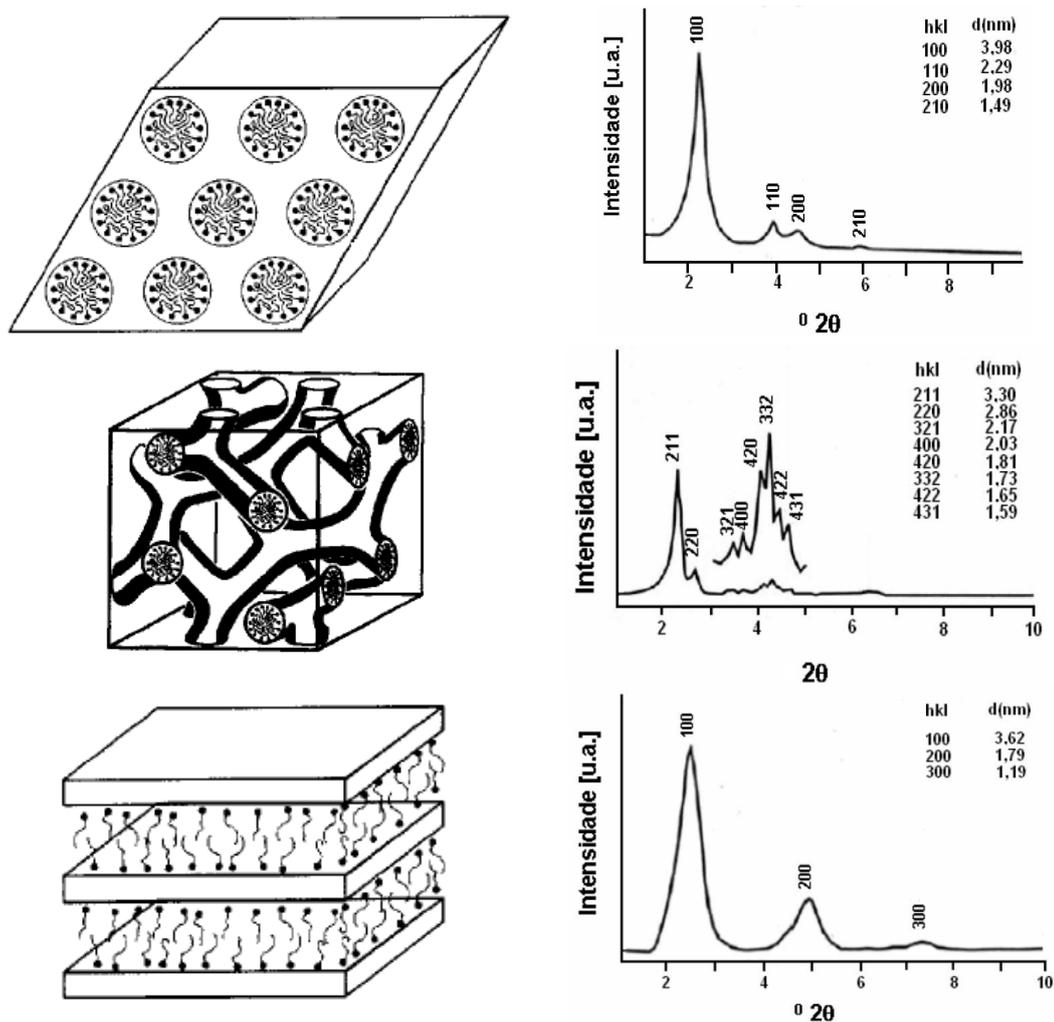


Figura 3.2: Esquema representativo das estruturas que compõem os sólidos da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Adaptado de BEHRENS *et al.*, 1997)

Os materiais M41S, diferente das zeólitas, possuem as paredes amorfas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica não possuem uma distribuição regular no espaço. A ordenação do material é devido ao arranjo dos poros (ØYE *et al.*, 2001).

3.2 Síntese de sílicas mesoporosas da família M41S

A MCM-41 e a MCM-48 possuem mesoporos com diâmetros entre 1,5 e 10 nm (BECK *et al.*, 1992, ØYE *et al.*, 2001). Estes materiais apresentam grande flexibilidade do ponto de vista textural podendo ser modificados através dos parâmetros de síntese como: tamanho da cadeia do direcionador (C₆-C₂₀) (BEHRENS *et al.*, 1997; BLIN *et al.*, 2002), por adição de agentes expansores (BECK *et al.*, 1992; BEHRENS *et al.*,

1997; YAMAKAWA, 2006) ou por variação no tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico (ØYE *et al.*, 2000; BLIN *et al.*, 2002; YAMAKAWA, 2006). Outras interessantes propriedades físicas dos materiais são a elevada área específica, maior que $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros, em torno de $1,3 \text{ mL/g}$ e alta estabilidade térmica até temperaturas de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, (GRÜN *et al.*, 1999). A MCM-50 não forma um composto mesoporoso, pois devido ao arranjo lamelar, a estrutura colapsa, após a calcinação (BEHRENS *et al.*, 1997).

A síntese dos materiais M41S ocorre em meio aquoso e, geralmente, envolve:

a) Fonte de silício: sua função é servir como unidade de construção das paredes do material mesoporoso. São descritas na literatura várias fontes: sílica pirolisada (Aerosil), ortossilicato de tetraetila (TEOS), silicato de sódio (27% SiO_2 em 14% NaOH), Cab-o-Sil, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, entre outras.

b) Fonte de OH⁻: podem ser várias bases orgânicas ou inorgânicas, tais como: hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG *et al.*, 1997); NaOH (DOYLE *et al.*, 2006) e NH_4OH (CAI *et al.*, 1999). O controle do pH é muito importante, pois está relacionado à solubilização da sílica e do comportamento das espécies em solução (KRUK *et al.*, 1999).

c) Surfactante: tem a função de direcionar a formação da estrutura dos mesoporosos. A fonte de surfactante comumente empregada é o cetiltrimetilamônio. Entretanto, a cadeia do surfactante ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$), pode ser variável de $6 \leq n \leq 20$.

Surfactantes são moléculas que possuem uma cabeça hidrofílica e uma cadeia hidrofóbica e em solução aquosa, formam as micelas, como mostrado na Figura 3.3.

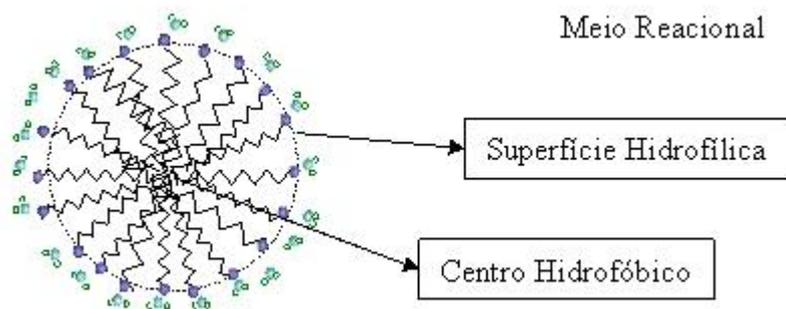


Figura 3.3: Micela de surfactante catiônico (CTA^+). (SILVA *et al.*, 2007)

Segundo Huo *et al.* (1994), em um primeiro instante as micelas se organizam em formas esféricas e, à medida que se aumenta a concentração de surfactante no meio, as micelas se fundem formando bastonetes que darão origem aos canais dos materiais M41S.

BECK *et al.* (1992), baseados em seus resultados experimentais, propuseram dois mecanismos para compreender a formação da MCM-41 (Figura 3.4):

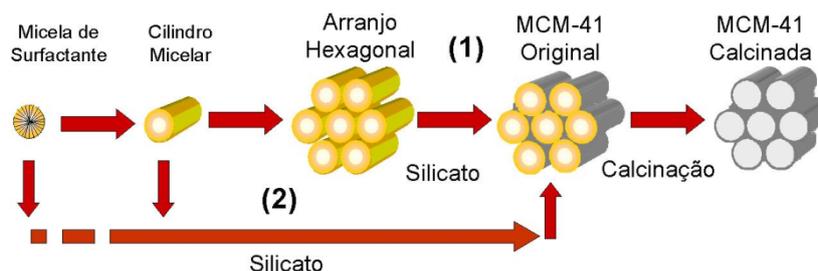


Figura 3.4 Mecanismos propostos por Beck *et al.* (1992) para a formação da MCM-41: (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo Cooperativo. (Figura adaptada por GOMES, 2005)

O aumento da concentração de surfactante no meio reacional ocasiona uma transformação do arranjo mesoporoso, ou seja, muda-se de uma estrutura hexagonal (MCM-41) para uma estrutura cúbica (MCM-48) ou lamelar (MCM-50) (BECK *et al.*, 1992). A Tabela 3.1 apresenta uma síntese dos estudos relacionados com a razão surfactante sílica na formação dos materiais M41S.

Tabela 3.1 Classificação quanto à razão surfactante/sílica (BIZ e OCELLI; 1998)

Surfactante / SiO ₂	Estrutura
< 1,0	Fase hexagonal (MCM-41)
1,0 – 1,5	Fase cúbica (MCM-48)
1,2 – 2,0	Materiais termicamente instáveis
2,0	Octâmero cúbico [(CTMA)SiO _{2,5}] ₈

3.3 Propriedades da CTA-MCM-41

Geralmente, a basicidade das peneiras moleculares M41S é obtida através da funcionalização de sua superfície com compostos orgânicos que contêm aminas terminais (YANG; CHAO, 2002; VALKENBERG e HÖLDERICH, 2002). No entanto, antes da funcionalização o surfactante catiônico, presente no interior dos poros, é removido por calcinação, gerando grupos silanóis, que são os pontos de ancoragem. Outra maneira de se obter peneiras moleculares básicas é através da dispersão de óxidos de metais alcalinos em seus canais (YANG; CHAO, 2002), mas devido ao alto valor do pH durante a síntese a estruturas das peneiras MCM são de alguma forma danificadas (PÉREZ *et al.*, 2000).

Kubota *et al.* (2004) descobriram que materiais porosos, como MCM-41 recém-sintetizados e com o direcionador molecular ocluído em seus poros apresentam propriedades básicas devido ao ânion siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$), na qual o direcionador molecular é o CTA^+ ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+$).

A Figura 3.5 mostra o esquema da sílica MCM-41 com seus poros ocluídos. Kubota *et al.* (2004) testaram o catalisador na reação de condensação de Knoevenagel e obtiveram alta conversão a temperatura ambiente.

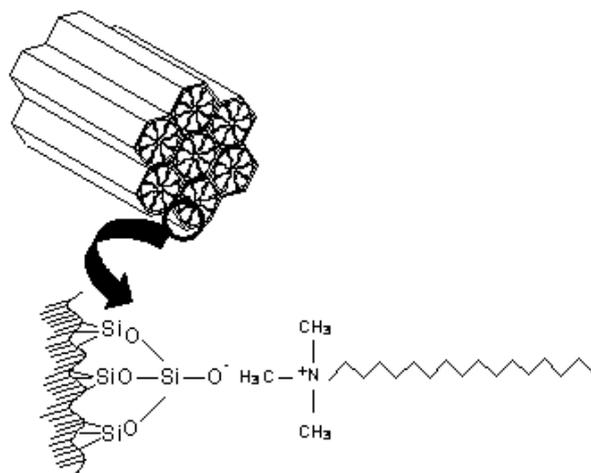


Figura 3.5 Sílica mesoporosa Si-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA^+ . (MARTINS *et al.*, 2006).

Utilizando as técnicas de ^{29}Si MAS RMN (*nuclear magnetic resonance*) e O1s XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) Martins *et al.* (2006a) demonstraram que os sítios ativos são os ânions siloxi (SiO^-) e, como os mesoporos estão ocluídos, a reação ocorre apenas na boca dos poros (KUBOTA *et al.*, 2004).

Martins *et al.* (2008) estudaram a reação de condensação de Knoevenagel, entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, em diferentes temperaturas, utilizando o catalisador básico [CTA]Si-MCM-41. Os resultados estão apresentados na Figura 3.6. Observou-se uma alta conversão proporcionada pelo catalisador nesta reação até mesmo a 10 °C.

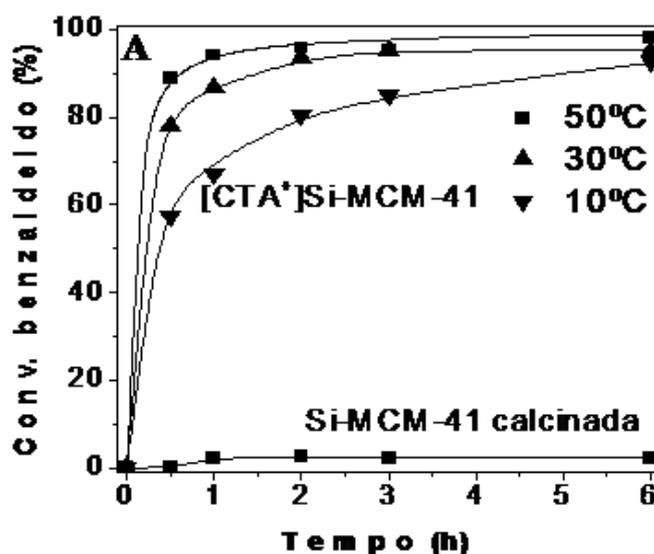


Figura 3.6: Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel (MARTINS *et al.*, 2008).

Como mostra a Figura 3.6, a Si-MCM-41 calcinada não apresentou atividade catalítica na condensação de Knoevenagel.

3.4 Transesterificação de monoésteres

Fabiano *et al.* (2010) utilizaram os catalisadores da família M41S na transesterificação com monoésteres. Os resultados de conversão da transesterificação do acetato de etila com metanol utilizando os catalisadores [CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50 a 50 °C com uma razão molar metanol/acetato de etila igual a 6 e porcentagem de catalisador 2% (m/m) estão apresentados na Figura 3.7.

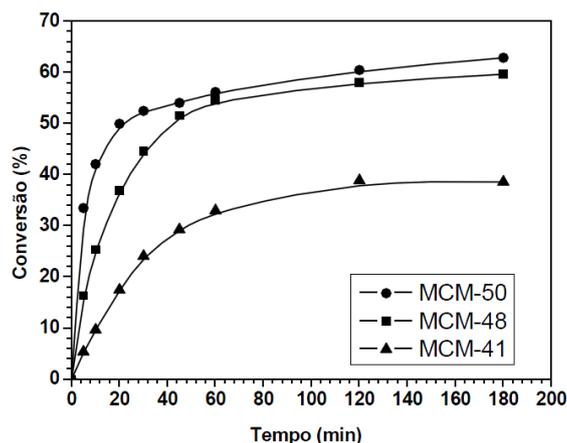


Figura 3.7: Conversão de acetato de etila dos catalisadores híbridos M41S. (FABIANO, 2010)

Um esquema das possíveis etapas envolvidas na reação de transesterificação com um monoálcool, o qual consiste em certo número de reações consecutivas (MA *et al.*, 1999), é apresentada na Figura 3.8. A primeira etapa consiste na abstração de um próton do álcool ($R'OH$) por um sítio básico (representado como B^-), gerando um alcóxido. Na segunda etapa o alcóxido ataca a carbonila do éster $ROOCR_1$. Na terceira etapa, o intermediário tetraédrico reage com o sítio BH , recuperando o sítio ativo B^- . Na última etapa o rearranjo do intermediário tetraédrico leva à formação de um novo éster $R'OOR_1$.

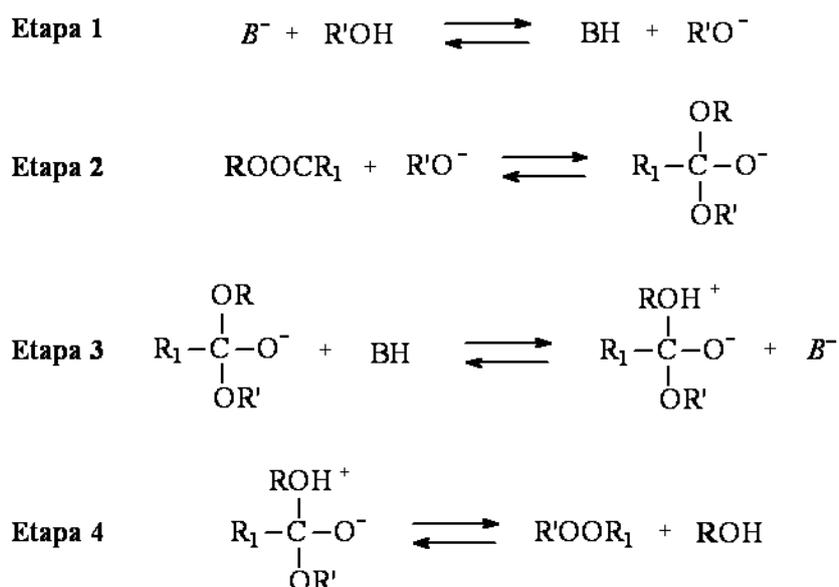


Figura 3.8 Etapas envolvidas na reação de transesterificação com álcoois na presença de catalisadores básicos (MA *et al.*, 1999)

Os catalisadores heterogêneos M41S também foram testados nas reações de transesterificação do óleo de canola com metanol (FABIANO *et al.* 2010). Estes catalisadores possuem força básica suficiente para a transesterificação tanto de moléculas modelo como de óleos vegetais, devido à presença do ânion silóxi na superfície do material, possivelmente, na boca dos poros.

3.4.1 Estabilidade da CTA-MCM-41

Fabiano *et al.* (2010) apresentaram os testes da estabilidade catalítica dos materiais híbridos M41S sintetizados. O resultado para a conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol com razão molar éster/álcool (1:6) em função do uso do catalisador [CTA]-MCM-41; 10 % (m/m), 50 °C, 2 h de reação encontra-se na Figura 3.9.

A Figura 3.9 apresenta uma forte desativação do catalisador relacionada à lixiviação dos cátions CTA^+ . A perda de atividade da [CTA]Si-MCM-41 foi comprovada através de caracterizações físico-químicas do catalisador após as reações e comparado com o catalisador tal como sintetizado.

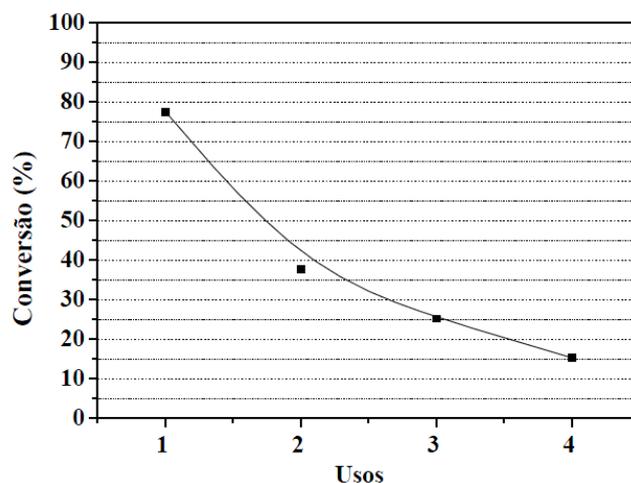


Figura 3.9: Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol (1:6) em função do uso do catalisador [CTA]Si-MCM-41; 10 % (m/m), 50 °C, 2 h de reação (FABIANO, 2010).

Uma maneira de estabilizar os cátions CTA^+ nas micelas seria através da interação das caudas apolares (LI *et al.*, 2003), (POOL e BOLHUIS, 2005) e (BLIN, 2002) por exemplo através da inclusão de substâncias no interior da CTA-MCM-41.

Um campo rico sobre a inclusão de substâncias nos canais mesoporosos dos materiais da família M41S tem sido explorado por Moller *et al.* (1998). Inclui absorção, troca iônica, enxerto de alcóxidos de metais reativos, halogenetos, enxerto de agentes de acoplamento silano, enxerto de complexos metálicos, e polimerização nos canais. A maioria destes métodos é usada para funcionalizar as paredes do sistema de canais, ou seja, são metodologias utilizadas em materiais calcinados. Vários autores reportam a polimerização nas cavidades de peneiras mesoporosas (HE *et al.*, 2008) (WU *et al.*, 1994) e (RUN *et al.*, 2007). As Figuras 3.10 e 3.11 ilustram dois processos de polimerização *in situ*.

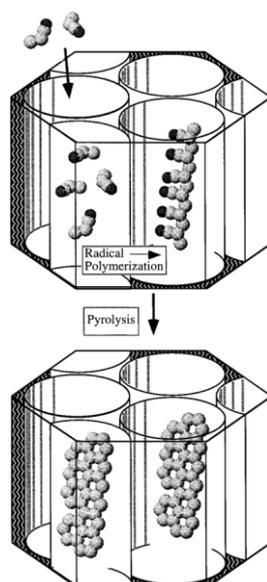


Figura 3.10: Monômero acrilonitrila inserido e polimerizado nos canais da MCM-41 (WU, 1994)

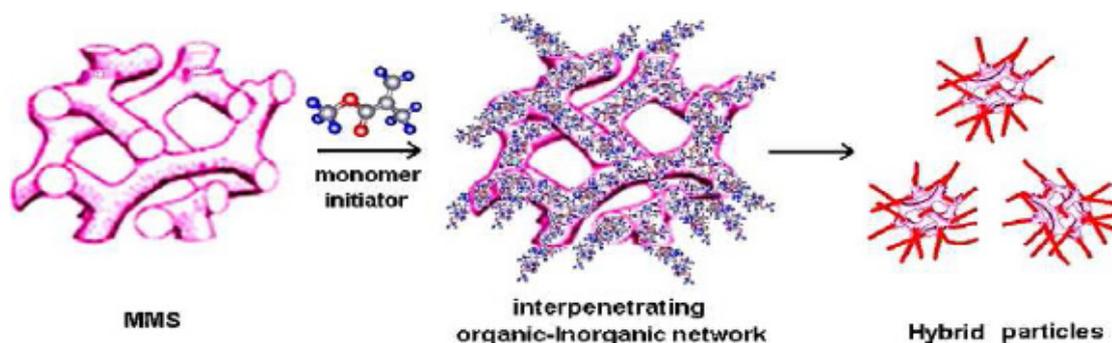
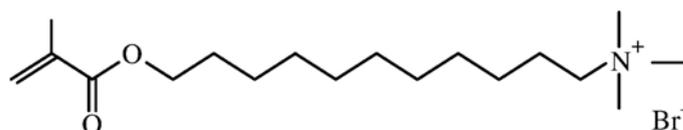


Figura 3.11 Polimerização *in situ* do metacrilato de metila na estrutura da MCM-48 (RUN *et al.*, 2007).

Os materiais da família M41S calcinados, com poros desobstruídos, recebem o monômero juntamente com o iniciador. Os canais são preenchidos pelo monômero e em seguida o polímero é formado no interior dos mesoporos.

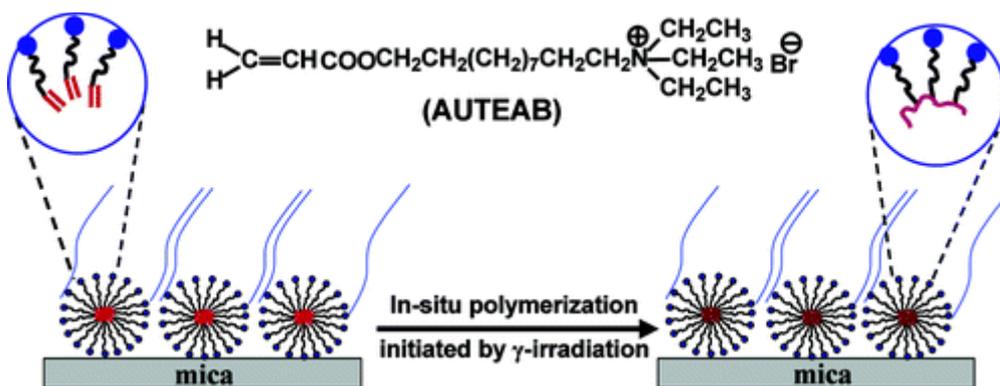
Para se estudar a estabilidade dos materiais da família M41S através da interação das caudas do surfactante com o polímero pelo efeito da polimerização pode-se utilizar duas metodologias: a utilização de um surfactante polimerizável (Figura 3.12), tal como o *methacryloyloxyundecyl trimethylammonium bromide* - MUTB, (WALKER *et al.*, 2007) e o *11-acryloyloxyundecyltriethylammonium bromide* - AUTEAB (ZHANG *et al.*, 2004), ou inclusão de um monômero no interior das micelas de surfactantes e, assim, promover a polimerização de ambos.

Os surfactantes polimerizáveis no interior das micelas promoveriam a interação entre as caudas (Figura 3.12 (B)), porém a síntese e aquisição dos reagentes comerciais atualmente não são economicamente viáveis.



MUTB — Methacryloyloxyundecyl trimethylammonium bromide

(A)



(B)

Figura 3.12 Surfactantes polimerizáveis (*Surfmers*): (A) MUTB; (B) AUTEAB e a interação das caudas. (WALKER, 2007) (ZHANG *et al.*, 2004)

A inclusão do monômero (Figura 3.10 e 3.11), diferente da metodologia utilizada para polimerização em matrizes porosas descrita, deve ser realizada em materiais não calcinados, ou seja, os monômeros devem ser inseridos no interior das micelas durante o processo de síntese. Sendo assim, um importante conceito foi estudado para obter os materiais desejados: polimerização em emulsão.

3.5 Polimerização em emulsão.

Polimerização em emulsão é, na maioria dos casos, uma reação em cadeia via radical livre, onde se utilizam monômeros insolúveis em água que são emulsificados nesse solvente por compostos tensoativos e polimerizados por iniciadores solúveis em água. As moléculas de emulsificante E se associam em água de acordo com o equilíbrio $N E \leftrightarrow E_N$ e formam micelas E_N com $15 < N < 100$ moléculas de emulsificante por micela de 4-10 nm de diâmetro. Moléculas do monômero hidrofóbico podem entrar nas micelas e permanecerem em seu interior, o que leva a um leve inchamento. Grandes gotas de monômeros de 1.000 a 10.000 nm de diâmetro são formadas e estabilizadas pelo emulsificante. (ODIAN, 1991).

As moléculas do iniciador se dissociam na água em iniciadores radiculares, adicionando-se assim a algumas moléculas de monômero dispersas na água, formando os radicais monoméricos que subsequentemente formam os radicais oligoméricos. Estes podem entrar nas micelas onde iniciam a polimerização. A reação de polimerização não se inicia na emulsão, isto é, nas gotas de monômeros emulsificadas, mas sim nas micelas. A iniciação na gota é muito pouco provável, pois, a área total das micelas é muito maior que a área total dos monômeros. Três etapas podem ser descritas em uma polimerização em emulsão, como se pode observar na Figura 3.13. A primeira etapa é a caracterizada por uma tensão superficial constante: a concentração de moléculas de surfactantes deve ser maior que a concentração micelar crítica (CMC), concentração onde inicia o processo de formação das micelas (micelização). Nesse período, radicais oligoméricos são formados e sucessivamente começam a polimerização nas micelas: a taxa de polimerização aumenta.

Teoricamente, a polimerização pararia depois que todas as moléculas de monômeros que entraram nas micelas houvessem reagido, uma vez que ela não para, moléculas adicionais de monômero devem estar se difundindo das gotas (reservatório)

de monômero através da água para o interior das micelas. Essa continuidade na polimerização faz com que as micelas aumentem de tamanho, tornando-se partículas de látex com diâmetros entre 20 e 500 nm. A polimerização em emulsão convencional pode ser dividida em três estágios, como pode ser observado na Figura 3.13 (MEULDIJK *et al.*, 2003).

A seguir são descritos os componentes de uma polimerização em emulsão

3.5.1 Meio dispersivo

O meio dispersivo aquoso irá auxiliar a dissipação do calor de reação tanto pelo calor específico como pela viscosidade na transferência de calor e será inerte na polimerização. A polimerização a partir de uma emulsão aquosa é um meio de baixo custo e de alta disponibilidade. Impurezas de caráter inorgânico na água podem apresentar variabilidade sazonal e efeitos indesejáveis, o que torna comum o uso de água deionizada. Por outro lado, a presença de gases dissolvidos, principalmente o oxigênio podem reagir preferencialmente com os radicais livres, retardando a polimerização (MARINANGELO, 2004).

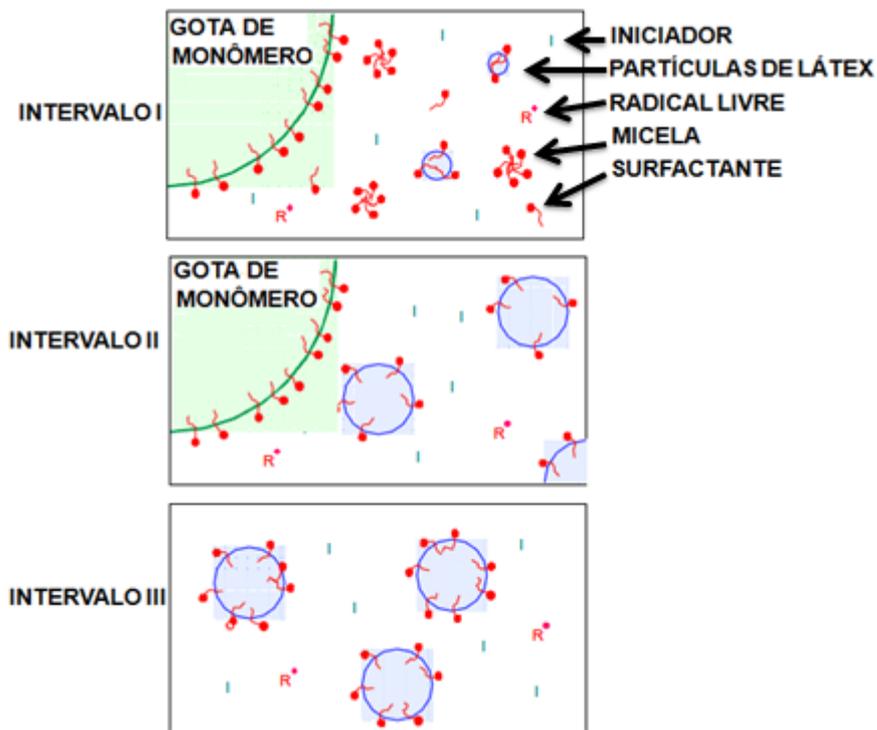
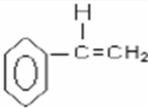
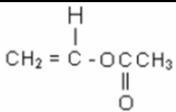
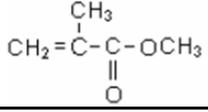
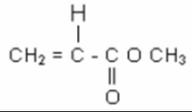
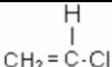


Figura 3.13: Esquema representativo dos intervalos típicos de uma polimerização em emulsão. (MEULDIJK *et al.*, 2003).

3.5.2 Monômero

A reatividade do monômero e sua estrutura molecular são as principais características a serem observadas em sua seleção. A estrutura molecular irá determinar as propriedades físicas do polímero. Dependendo das propriedades desejadas do polímero pode ser necessário o uso de mais de um monômero, onde a razão de reatividade tem uma grande influência no tipo de copolímero a ser obtido. Quando o meio dispersivo é a água, os monômeros a serem usados devem ser pouco solúveis, para permitir a formação de emulsão. A Tabela 3.2 mostra os principais monômeros utilizados na polimerização em emulsão.

Tabela 3.2: Principais monômeros utilizados na polimerização em emulsão (LUCENTE, 1995).

Monômero	Estrutura
Estireno	
Acetato de vinila	
Metacrilato de metila	
Acrilato de metila	
Cloreto de Vinila	

3.5.3 Iniciador da Polimerização

Os iniciadores são fontes de radicais livres que podem produzi-los em processos térmicos, redox ou fotoquímicos. A maioria dos iniciadores utilizados na polimerização em emulsão é solúvel em água. Iniciadores bastante empregados são os iniciadores térmicos (CAPEK, 2001). O iniciador térmico ao ser aquecido, acima de uma temperatura característica, dissocia-se formando uma partícula de radical livre. Essa espécie tem baixo tempo médio de vida ligando-se rapidamente a uma molécula de

monômero presente na fase aquosa que se propaga adicionando novas moléculas de monômero à cadeia. Os iniciadores de persulfato, tais como o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), de sódio ($Na_2S_2O_8$) ou de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) são empregados com temperaturas elevadas (50 °C ou mais) e são mais utilizados na polimerização em emulsão por serem solúveis em água. Também faz parte deste tipo de iniciador peróxido de benzoíla. À temperatura mais baixa, geralmente é utilizado um sistema redox (LUCENTE, 1995). Outros tipos de iniciação menos usuais são a iniciação fotoquímica (iniciação com iniciadores solúveis na fase orgânica (por exemplo, o AIBN e benzoína)), iniciação por radiação gama (GILBERT, 1995) e iniciação por ultrassom. Poucos estudos têm sido publicados sobre a influência do iniciador na polimerização em emulsão e nas propriedades do látex (PUIG, 1993).

3.5.4 *Surfactante*

O surfactante é responsável pela redução da tensão interfacial entre o monômero e a água, com isso reduzindo o valor da diferença de pressão de Young-Laplace, ΔP_{YL} , tornando a gotícula metaestável na emulsão, pela estabilização das gotículas do monômero. No estágio de crescimento das partículas poliméricas inchadas por monômero, esse látex será estabilizado pela presença do surfactante, contribuindo para a repulsão entre as gotículas estabilizadas, evitando o coalescimento. Surfactantes aniônicos, não-iônicos e anfóteros, assim como partículas inorgânicas e surfactantes de Pickering, podem ser surfactantes adequados para polimerização em emulsão. Em miniemulsão os surfactantes mais usuais são os aniônicos, formados por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica negativamente carregada. (LUCENTE, 2008). Surfactantes de Pickering são emulsões estabilizadas pela ação de pequenas partículas sólidas, e não por surfactantes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos detalhadamente os métodos e os equipamentos usados na preparação dos diferentes catalisadores. Mais adiante, far-se-á uma breve descrição dos fundamentos e procedimentos experimentais das técnicas de caracterização empregadas no presente trabalho. De modo semelhante, será detalhado o sistema reacional e a metodologia utilizada nas medidas de atividade catalítica e análise dos produtos da transesterificação de monoésteres.

4.1 Determinação da solubilidade dos monômeros em micelas

A determinação da quantidade máxima do monômero estireno solubilizado na solução micelar de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) numa concentração de acordo com a composição de síntese baseada no trabalho de Grün *et al.* (1999) foi necessária para dar prosseguimento à síntese: 0,3 CTABr: 144 H₂O.

Assim, como é indicada na Figura 4.1, em um erlenmeyer com a emulsão sobre uma chapa de aquecimento controlada a 30 °C, gotejou-se por meio de uma bureta o estireno. Isso foi feito até que não houvesse uma segunda fase presente no meio. Ao final, obtiveram-se soluções micelares saturadas com monômero.

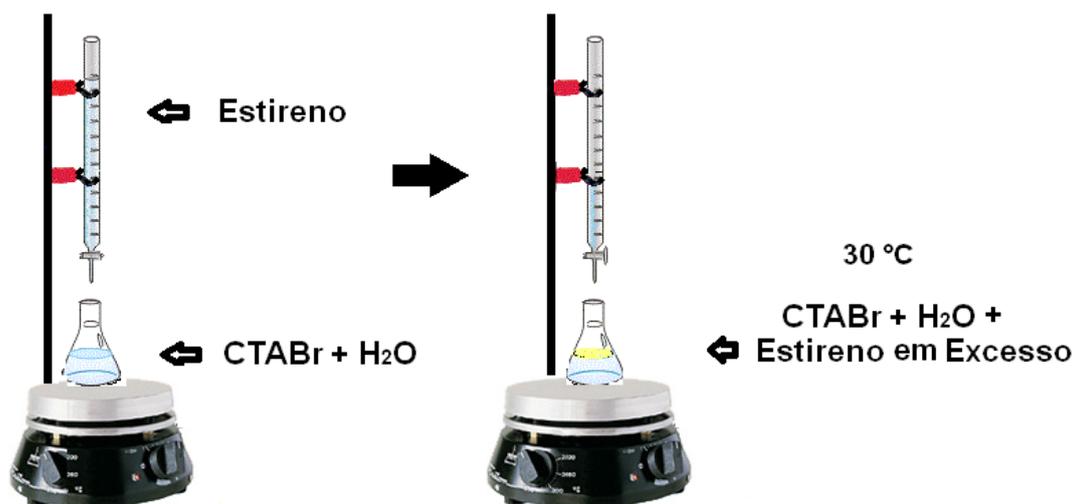


Figura 4.1: Aparato experimental para determinação da solubilidade do estireno (30 °C).

4.2 Síntese da CTA-MCM-41 modificado por estireno

Duas metodologias de síntese do catalisador CTA-MCM-41 modificado por estireno são descritas a seguir.

4.2.1 Método de Cheng Modificado com estireno

A CTA-MCM-41 foi preparada utilizando-se o método de Cheng *et al.* (1997). Para 100 g de mistura reacional foram usadas 3,84 g de hidróxido de tetrametilamônio pentaidratado. Uma massa de 10,98 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio foi adicionada a 78,48 g de água deionizada com agitação mecânica a 40 °C até a solução tornar-se límpida. Em seguida adicionou-se o iniciador persulfato de potássio à mistura reacional. A modificação do método Cheng está relacionada à adição do iniciador e do monômero na síntese a temperatura de 60 °C, o qual foi adicionado em quantidades que variaram de 0 a 6 g correspondentes as razões molares de estireno e CTA (Est/CTA) no intervalo [0,5; 3,0]. A mistura permaneceu sob agitação mecânica por 1 h. Em seguida 6,70 g de sílica foram adicionados sob agitação por mais 2 h e o gel foi envelhecido por 24 h a 30 °C sem agitação proporcionando a despolimerização parcial da sílica. A composição final do gel foi:

1,0 SiO₂: 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H₂O: x Estireno: y Iniciador.

A mistura reacional foi então submetida a tratamento hidrotérmico por 48 horas a 150 °C em autoclaves. O produto foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a 60°C por 24 h. O material seco foi moído em almofariz e peneirado em malha de 60 mesh (abertura 0,250mm). A síntese descrita está ilustrada na Figura 4.2.

4.2.2 Método Grün

Na CTA-MCM-41 sintetizada seguindo o método Grün *et al.* (1999) são dissolvidos 1,96 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio, em 38,22 g de água deionizada sob agitação por 15 min. À solução micelar foram adicionados 11,56 g de hidróxido de amônio e 44,53 g de álcool etílico (EtOH). A seguir 3,73 g de ortossilicato de tetraetila foram adicionados à solução resultando em um gel com composição molar: 1SiO₂: 0,3 C₁₆TMABr: 11 NH₃: 144 H₂O: 58 EtOH. Após agitação por 2 h o

precipitado branco foi filtrado e lavado com 1 L de água deionizada e seco a 60 °C por 24 h. O material seco foi moído em almofariz e peneirado em malha de 60 mesh (0,250mm).

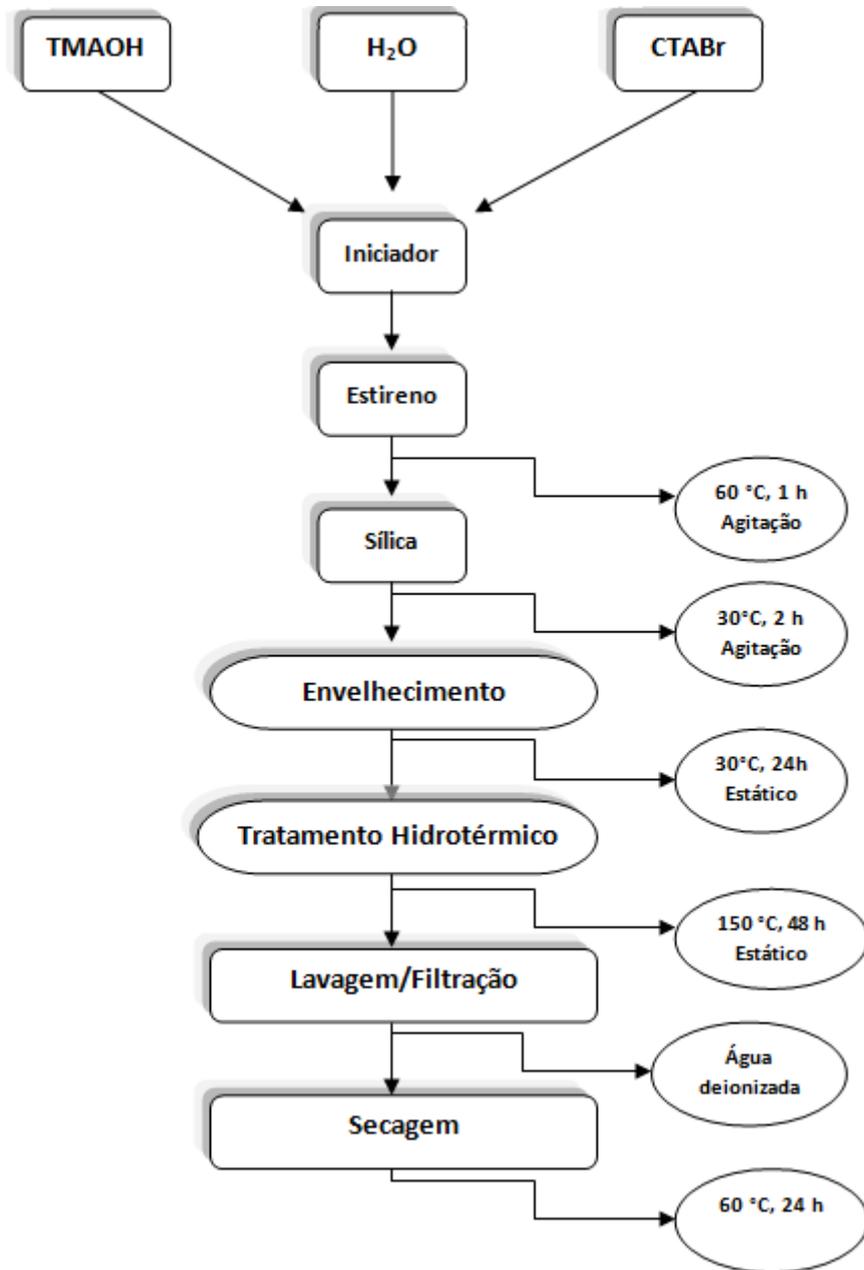


Figura 4.2: Fluxograma de síntese da CTA-MCM-41 pelo Método Cheng.

4.2.3 Método Grün Modificado com estireno

Para a obtenção da CTA-MCM-41 ao brometo de hexadeciltrimetilamônio dissolvido em água foi adicionado o estireno contendo 1% de massa de iniciador em relação ao monômero. Os iniciadores utilizados foram persulfato de amônio, persulfato de potássio e peróxido de benzoíla (térmicos) e benzoína (fotoiniciador). A solução

micelar obtida foi exposta a radiação ultravioleta por 5 h utilizando conceitos de polimerização em emulsão por luz ultravioleta (CAPEK, 1997). O aparato para a exposição à radiação ultravioleta será apresentado no item 4.5. Decorrido o tempo de polimerização, o hidróxido de amônio e o ortossilicato de tetraetila foram adicionados obtendo a composição: 1SiO₂: 0,3 C₁₆TMABr: 11 NH₃: 144 H₂O: 0,0 EtOH: x Estireno: 0,01x iniciador. A Figura 4.3 apresenta o fluxograma de síntese dos materiais.

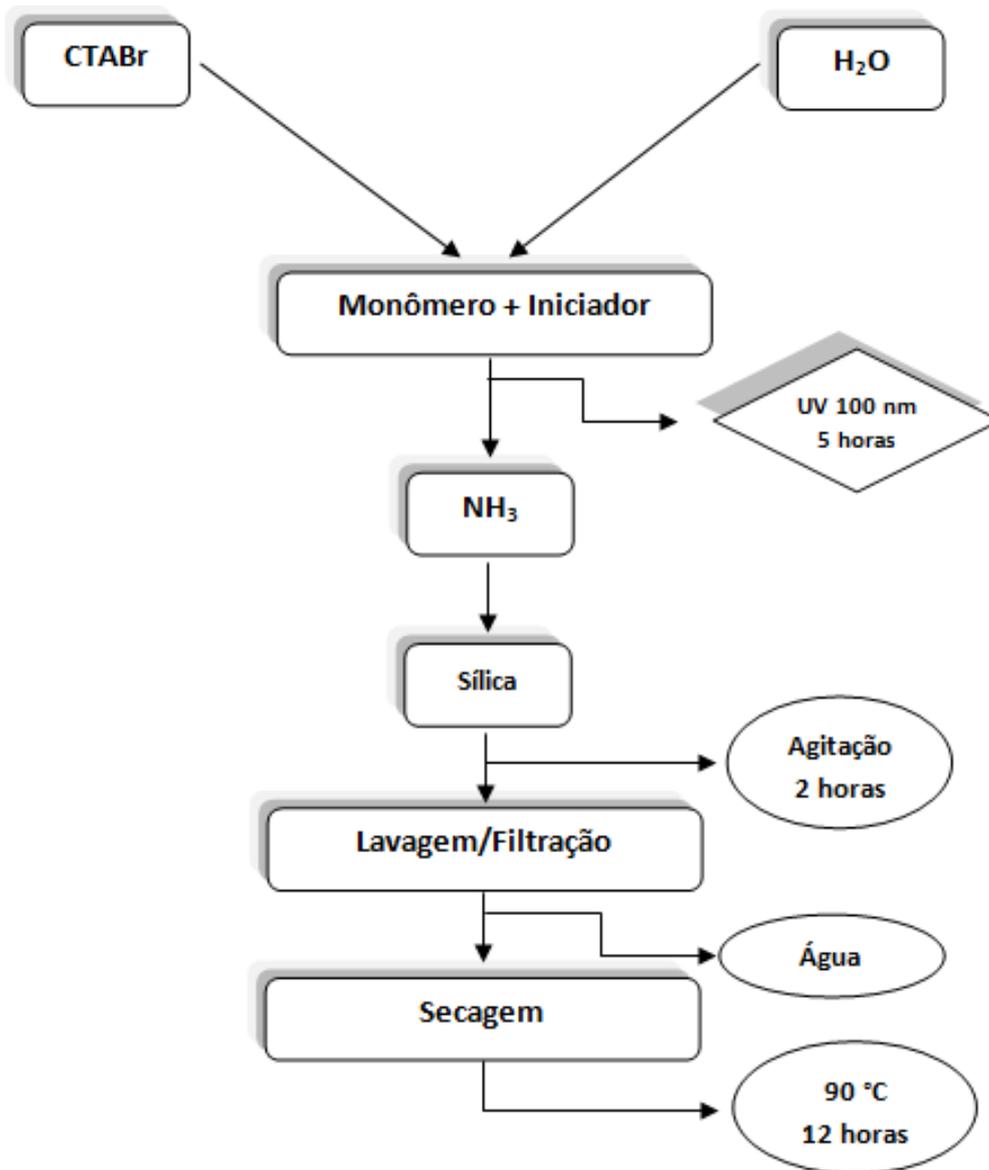


Figura 4.3: Fluxograma de síntese da CTA-MCM-41 pelo método Grün Modificado.

A Figura 4.4 ilustra as etapas de síntese dos materiais CTA-MCM-41.

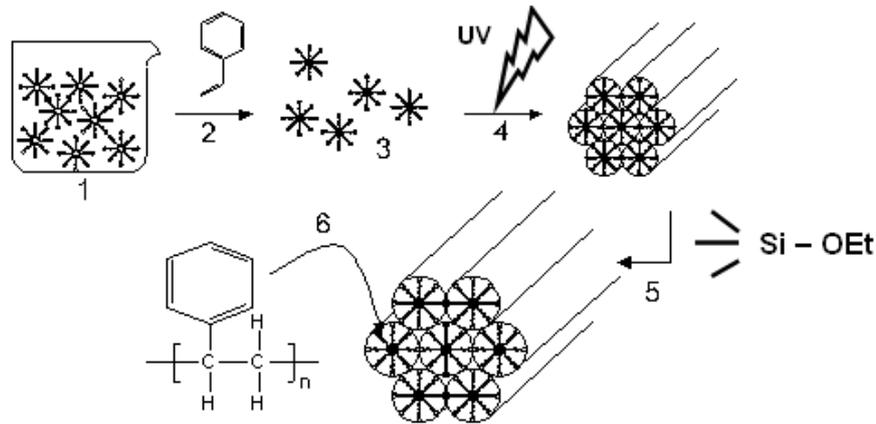


Figura 4.4 Etapas de formação dos materiais PE-CTA-MCM-41 pelo Método Grün.

Na Figura 4.4 o mecanismo de formação dos materiais CTA-MCM-41 é composto por 6 etapas: 1) solução micelar contendo H₂O e CTABr; 2) adição do monômero estireno na solução; 3) incorporação do estireno no interior das micelas; 4) exposição à radiação ultravioleta; 5) adição dos demais reagentes e fonte de silício; 6) poliestireno no interior dos materiais sintetizados.

A síntese original Método Grün (1999) possui etanol em excesso na sua composição, mas que foi removido devido ao fato do estireno ser solúvel em álcool, o que provocaria o arraste dos monômeros durante a etapa de lavagem, não permitindo, portanto, a permanência deles nas micelas.

As sílicas PS-CTA-MCM-41 foram sintetizadas pelo mesma metodologia porém a submissão a radiação ultravioleta foi realizada no pó obtido no final da síntese durante a secagem do material.

4.3 Polimerização por Radiação Ultravioleta

O aparato utilizado para promoção da polimerização mostrado na Figura 4.5 é composto de:

- Uma caixa de madeira (60 x 40 x 40 cm)
- Três lâmpadas UVC (100-280 nm)
- Gaveta portátil (modificar a distância entre lâmpada e amostra)
- Termômetro interno



Figura 4.5: Aparato para polimerização utilizando lâmpadas ultravioletas UVC.

4.4 Cinética de polimerização

A cinética da polimerização em emulsão do estireno foi realizada tomando-se uma mistura reacional contendo 100 mL de água e 4,22 g de CTABr referentes à formação da MCM-41 pelo método Gr \ddot{u} n com o valor máximo de estireno absorvido na mesma solução micelar. Apesar do estireno ser sensível à radiação ultravioleta ainda foram adicionados diferentes iniciadores.

A solução micelar foi colocada em um balão de fundo chato (250 mL) e exposta à radiação ultravioleta. O experimento foi interrompido para aferição da absorbância por colorimetria a cada cinco minutos. Os resultados da turvação da solução micelar indicam o grau de polimerização da mistura, sendo a formação dos polímeros suficiente para permitir alguma transmitância ótica (SMEETS, 2010).

4.5 Técnicas de caracterização

4.5.1 Turbidimetria

A colorimetria é um método fotométrico que se baseia nas propriedades ópticas das soluções medindo a intensidade da radiação transmitida. As propriedades ópticas de cada solução variam com a concentração da fase dissolvida. Quando um feixe de luz (radiação eletromagnética) incidente atravessa a solução, parte da energia radiante é dissipada por absorção, enquanto que a restante é transmitida. As medidas de intensidade da luz transmitida em função da concentração da fase dissolvida constituem a base da análise colorimétrica, e são quantificadas pela Equação de Lambert-Beer:

$$\log(I/I_0) = ABC. \quad (4.1)$$

Neste trabalho usou-se esta equação para a medida de turbidez, que é uma aproximação por analogia à colorimetria.

O colorímetro fotoelétrico B 340 Micronal, com comprimento de onda (λ) igual a 520 nm, foi utilizado para determinação do tempo necessário de exposição à radiação ultravioleta (UV) das emulsões preparadas na presença de monômero. Para isso, acompanhou-se o tempo a absorbância apresentada pelas amostras submetidas à radiação, que ficou estabelecido como sendo aquele em que a polimerização cessou, mantendo constante a absorbância. Também o colorímetro foi utilizado para qualificar o grau de polimerização obtido das soluções micelares após a exposição à UV.

A polimerização em microemulsão se caracteriza pela formação de uma dispersão turva de polímeros emulsificados.

4.5.2 *Difração de raios X a ângulos pequenos*

Esta técnica foi utilizada para identificar a formação da estrutura MCM-41 e para determinar o grau de organização relativo dos distintos catalisadores sintetizados com o padrão interno (zeólita comercial MFI). Foi utilizado o método de pó, que consiste da incidência de raios X sobre a amostra na forma de pó compactado em um suporte e a detecção dos raios difratados nos diferentes ângulos de incidência. As medidas de difração de raios X foram realizadas num difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA), no intervalo $1,7^\circ < 2\theta < 10,0^\circ$ com velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. Instituto de Física de São Carlos -USP.

Na difração de raios X ocorre o espalhamento da radiação eletromagnética em centros espalhadores, os que possuem um espaçamento da mesma ordem de grandeza de um comprimento de onda da radiação. O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada, de comprimento de onda λ característico, e o material de planos cristalográficos com distância interplanar “d”. Como a difração produz um máximo de interferência de ordem n para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg (CULLITY *et al.*, 1967). Essa relação considera apenas a distância interplanar entre planos (hkl) que perfazem um ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao ângulo do feixe refratado. (Equação 4.2)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (4.2)$$

Sendo:

λ : comprimento de onda; ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$)

d : distância interplanar;

θ : ângulo de Bragg.

Esta equação é adequada para determinação dos parâmetros de rede, identificação das fases e para a quantificação do grau de organização.

A Figura 4.6 apresenta os principais parâmetros estruturais: d_{100} distância interplanar e o parâmetro de rede a_H (determinado através da difração de raios X em pequenos ângulos).

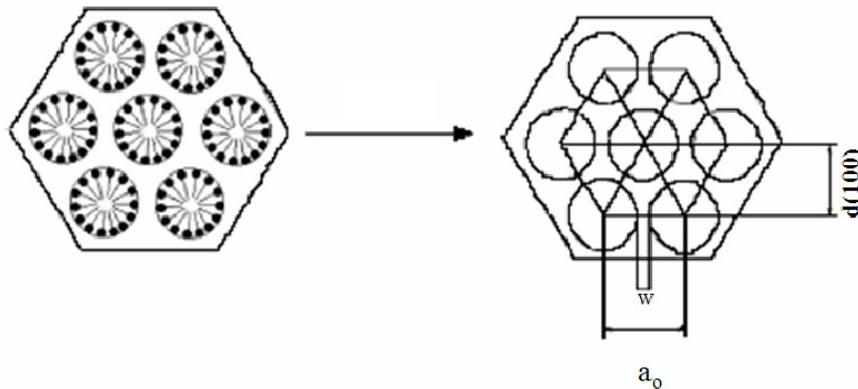


Figura 4.6: Parâmetros estruturais do arranjo mesoporoso hexagonal: d_{100} corresponde à distância interplanar entre os planos (100), obtida através da Lei de Bragg; a_0 (a_H), é parâmetro de rede. (SILVA *et al.*, 2009)

Com as distâncias interplanares dos planos (hkl) é possível calcular o parâmetro de celas unitárias (a_{hkl}) para cada plano dos arranjos mesoporosos. Está relacionada, a seguir, a equação utilizada para o cálculo de hkl:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 4 \cdot \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{3a_{hkl}^2} \right) + \frac{l^2}{c} \quad 4.3$$

A) Grau de organização

Para ter um maior controle nas comparações dos difratogramas de raios X e calcular o grau de organização, foi adicionado um padrão interno nas amostras. O

padrão interno escolhido foi a zeólita MFI comercial, da Zeolyst (CBV-28014G) com razão Si/Al = 140. A proporção utilizada do padrão interno em relação à amostra a ser analisada foi de 25 % m/m. A escolha do padrão interno foi baseada na estrutura cristalina bem definida da zeólita MFI e, por ser comercial, possui um difratograma bem definido em conformidade com as especificações desse material comercial.

A Figura 4.7 mostra o difratograma da uma zeólita MFI, onde a região ampliada é a região que aparece nos difratogramas comparativos das amostras de MCM-41. Como os picos em 2θ em 7,9 e 8,8 sempre aparecerão na mesma posição, foi possível verificar se os difratogramas estariam todos na mesma posição. A razão entre as alturas do pico da direção (100) da [CTA⁺]-Si-MCM-41 com o pico do padrão da MFI pode então ser calculada e assim desta forma calcular o grau de organização (GO) e a distância interplanar.

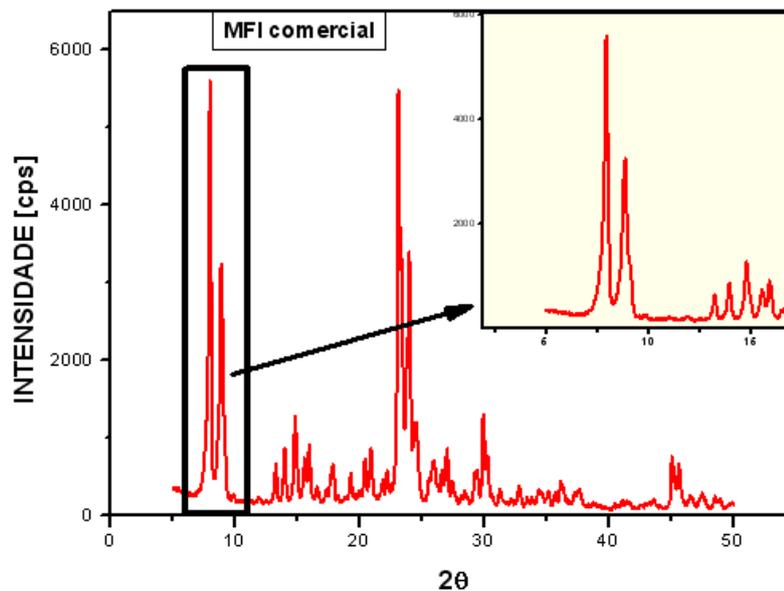


Figura 4.7: Difratograma de raios X de uma zeólita MFI.

O grau de organização foi calculado segundo as equações 4.4 e 4.5 conforme ilustra esquematicamente a Figura 4.8.

O grau de organização de cada amostra foi obtido através da intensidade do pico de reflexão do plano (100) da amostra MCM-41 com o pico de maior intensidade da amostra MFI. A partir deste valor obteve-se o grau de organização relativo entre todos difratogramas analisados. As equações 4.4 e 4.5 estão apresentadas a seguir.

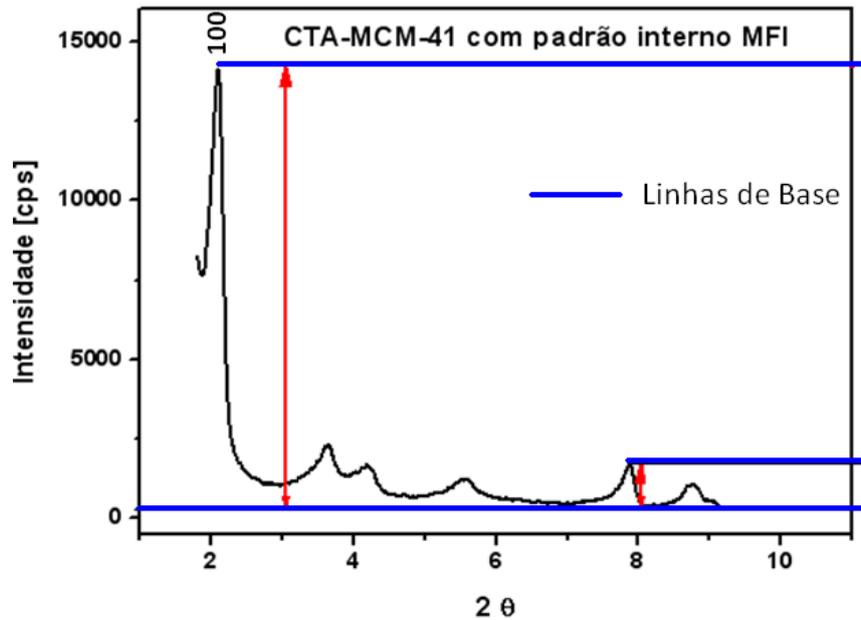


Figura 4.8: Metodologia de cálculo para o grau de organização através do difratograma da CTA-MCM-41 contendo MFI.

Equação 4.4. Grau de organização

$$Go = \frac{Altura (H) MCM \times 100}{Altura (h) MFI} \quad (4.4)$$

Equação 4.5 Grau de organização relativo

$$GO = \frac{Go \times 100}{Amostra padrão} \quad (4.5)$$

Em que:

H = altura do pico principal da CTA-MCM-41 plano (100);

h = altura do pico principal do Padrão Interno (MFI).

Padrão = amostra de CTA-MCM-41 com maior valor Go.

4.5.3 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)

As curvas de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) 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. As microemulsões preparadas na presença de estireno e as sílicas sintetizadas na presença de estireno e poliestireno foram caracterizadas por espalhamento de raios X a ângulos pequenos - SAXS. A partir da equação de espalhamento (q) (Equação 4.6) e da equação de Bragg (Equação 4.7) foi possível determinar a distância intermicelar (Equação 4.8). Sendo 2θ o ângulo de espalhamento em relação à direção da radiação incidente e λ o comprimento da radiação utilizada:

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (4.6)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (4.7)$$

$$d_{\text{intermicelar}} = \frac{2 \cdot \pi}{q} \quad (4.8)$$

4.5.4 *Análise Elementar (C H N)*

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi obtida no aparelho CHNS/O Analyser 2400, Série II da Perkin Elmer do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. O analisador das amostras opera a base de combustão dinâmica. A amostra é pesada em cápsula de estanho e introduzida no reator de combustão, conjuntamente com uma quantidade determinada de oxigênio. Após a combustão, os gases produzidos, N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 , são transportados por corrente de Hélio através da superfície de cobre do interior do reator, separados por coluna de CG a finalmente detectados por condutividade térmica (DCT).

4.5.5 *Espectroscopia na região de Infravermelho*

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho marca BOMEM (MB séries) modelo 2 (Mid-IR); equipado com o software WIN-BOMEM EASY versão 3.02.

Os espectros foram obtidos nos seguintes parâmetros: 16 varreduras na faixa espectral de 4000 a 300 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} , sendo 16 varreduras por minuto. As pastilhas foram preparadas usando KBr como agente dispersante em uma mistura de aproximadamente 1 mg de amostra com 100 mg de KBr. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 7 ton cm^{-2} , formando uma pastilha fina e translúcida.

4.5.6 Termogravimetria

A termogravimetria foi realizada com o intuito de quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos. A análise foi feita em uma termobalança (Therma Analyst 2100, TA Instruments) instalada no Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. Aproximadamente 10 mg da amostra foram aquecidas, em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante (ar sintético).

4.5.7 Fisissorção de nitrogênio

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada com o intuito de calcular a área específica, o diâmetro e o volume dos mesoporos formados pela remoção dos cátions orgânicos após a utilização dos catalisadores na transesterificação. As amostras foram prétratadas a 120 °C em vácuo por 2 h, para remover a água fisissorvida. A área superficial específica (A_{BET}) foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo o cálculo realizado utilizando a região de pressão relativa (P/P_0) entre 0 e 0,3 (BRUNAUER *et al.*, 1938); e o volume dos poros foi calculado pelo volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa P/P_0 igual a 0,98.

4.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram suspensas em acetona, sonicadas e depositadas em suporte de alumínio. Após a metalização com ouro, as micrografias foram coletadas em diferentes magnificações. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da

Universidade Federal de São Carlos. O microscópio eletrônico de varredura foi FEG 6360, operando a 20 kV.

4.5.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica é uma técnica muito utilizada na estimativa do tamanho de partículas bem como a distribuição de tamanhos. A solução micelar submetida à radiação ultravioleta foi diluída em água (1/100) e depositada sobre um filme de carbono amorfo suspenso em uma grade de cobre para a obtenção das imagens de TEM. As amostras não foram coradas com tetróxido de rutênio (CARDOSO, 1992). A análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar.

4.6 Avaliação Catalítica na Transesterificação

4.6.1 Sistema Reacional e Atividade Catalítica

Os catalisadores foram avaliados na transesterificação na proporção estequiométrica 6:1 (metanol e monoéster etílico), de acordo com a Figura 4.9.

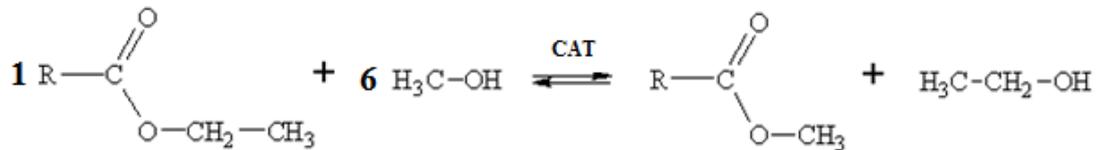


Figura 4.9 Reação de transesterificação de um monoéster etílico com metanol.

As reações ocorreram na presença de 4 % de catalisador (m/m). Foi utilizada uma proporção estequiométrica de 6:1 de metanol/acetato de etila, e mantiveram-se as massas dos reagentes iguais a: 43,2 g (1,06 mol) de metanol e de 17,4 g (0,18 mol) acetato de etila. A avaliação catalítica foi realizada a 50 °C por 30 min.

A Figura 4.10 mostra o sistema reacional utilizado para os testes cinéticos e para a avaliação catalítica. O reator, com capacidade volumétrica de 100 mL, possui uma camisa de aquecimento com circulação de água aquecida na temperatura da reação; a parte superior, acoplado ao reator, há um condensador de vidro mantido à temperatura em torno de 17 °C, o sistema também contém um termômetro digital em contato com o meio reacional e uma abertura para retirada alíquotas da mistura para análise.

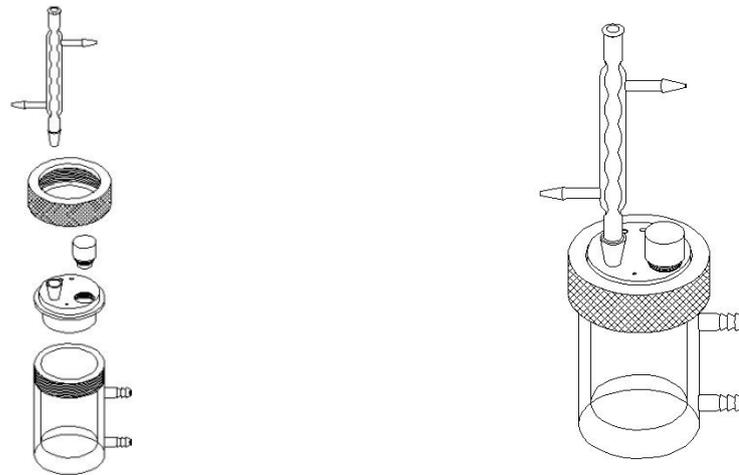


Figura 4.10. Reator utilizado na reação de transesterificação dos catalisadores CTA-MCM-41 (MARTINS, 2006).

4.1.1 Atividade Catalítica

A atividade dos catalisadores foi avaliada através da reação de transesterificação do acetato de etila em uma linha especialmente montada no Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

A análise dos produtos foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu composto por fontes alimentadoras de gases, um sistema de injeção com sistema de aquecimento, operado por computador através de software, o qual permite o cálculo da concentração dos produtos no gás efluente do reator. Com detector do tipo ionização de chama (FID). A mistura é injetada (1 μ l) e vaporizada (injetor split) na coluna cromatográfica cujas características se encontram na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Configuração do Cromatógrafo para reação de transesterificação

Cromatógrafo Shimadzu modelo CG-17A	
Tipo	DBWAX
Comprimento da Coluna capilar	30 m
Injeção	Split
Temperatura da Coluna	65
Temperatura do Injetor	120
Temperatura do Detector	170

4.6.2 Lixiviação do cátion CTA⁺

Com o intuito de verificar se a reação de transesterificação ocorre fase homogênea e também verificar a lixiviação dos cátions CTA⁺, os catalisadores foram submetidos ao seguinte teste de lixiviação.

Foram pesados 2 g dos catalisadores e 34,3 g de metanol foram adicionados. Esta mistura ficou por 30 min a 50 °C no sistema reacional apresentado na Figura 4.10. Decorrido esse tempo, o catalisador foi separado, lavado com acetato de metila e seco a temperatura 40 °C. Posteriormente este foi pesado e reutilizado nas mesmas condições reacionais da transesterificação. A cada reuso do catalisador, novos reagentes eram adicionados. O metanol foi separado do catalisador utilizando um filtro com tamanho de poros igual a 0,45 µm (operado com uma seringa).

Paralelamente o metanol foi separado do catalisador utilizando um filtro com tamanho de poros igual a 0,45 µm (operado com uma seringa).



Figura 4.11: Imagem do filtro Millex (0,45 µm)

O metanol filtrado que contém cátions CTA⁺ lixiviado, foi reagido com acetato de etila, nas mesmas condições reacionais para verificar a conversão da transesterificação em fase homogênea, ou seja, com esta metodologia verificou-se a influência da lixiviação dos cátions CTA⁺ para o meio reacional conforme explicado na equação 4.9.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Solubilidade do estireno na solução micelar

Inicialmente, foram feitos experimentos com estireno para que este seja incorporado à síntese das sílicas mesoporosas CTA-MCM-41.

O estireno, pouco solúvel em água, foi adicionado à solução aquosa de CTABr, (0,3CTA: 144H₂O) sendo a solubilidade do estireno então reforçada pela presença deste surfactante.

O aumento da solubilidade do estireno observado na solução micelar (Tabela 5.1) está relacionado com a formação de agregados de surfactantes (micelas) proporcionando um ambiente favorável para o estireno. Kohler *et al.* (1993) observaram este fenômeno para moléculas pouco solúveis na fase aquosa tais como benzeno, tolueno, isopropilbenzeno, naftaleno, entre outros compostos aromáticos.

Tabela 5.1: Solubilidade do estireno na solução micelar.

Solubilidade do Estireno	
Água a 25 °C [g/L]	Solução Micelar a 30 °C [g/L]
0,13*	36,12

*REF Raul (2007)

Os dados apresentados na Tabela 5.1 demonstram a capacidade das micelas formadas a partir da solução aquosa de CTABr absorverem o estireno.

Na realização do experimento, a cada adição de 0,5 mL de estireno, observava-se uma mistura heterogênea a qual desaparecia nos primeiros instantes. No decorrer das adições observava-se um tempo maior para a completa solubilização e estabilização do sistema devido à aproximação da solubilidade ao grau de saturação da solução micelar pela adição de monômero.

Nota-se que houve um aumento significativo na absorção do estireno na solução micelar sendo que este não deve estar dissolvido na fase contínua (água) devido a sua baixa solubilidade (Tabela 5.1) e sim no interior das micelas. A solubilidade do estireno em água (concentração de saturação) corresponde a 0,001 mol/L. Com a quantidade de estireno adicionado a solução micelar (2,11 g CTABr e 50 g H₂O) obteve-se a razão molar máxima de estireno e CTABr ($R = \text{Est}/\text{CTA}$) igual a 2,5.

Foram realizados testes para quantificar a percentagem de iniciador na reação de polimerização. Os fotoiniciadores, peróxido de benzoíla e benzoína foram dissolvidos na fase orgânica (estireno). O iniciador benzoína apresentou solubilidade de 3% em massa em relação ao estireno, já o peróxido de benzoíla apresentou solubilidade inferior a 1% em massa.

Os iniciadores térmicos (persulfatos) foram dissolvidos na água, pois estes não são solúveis na fase orgânica. Adotou-se a percentagem mássica de 1% de iniciador em relação ao estireno para todos os experimentos contidos neste trabalho.

5.2 Polimerização do estireno em microemulsão

Curvas analíticas de turbidez versus tempo foram construídas a partir dos dados cinéticos da polimerização da microemulsão. Estas curvas qualificam o grau de polimerização da solução micelar (Est/CTA=1,5) com os diferentes iniciadores utilizados (1% m/m) (Figura 5.1).

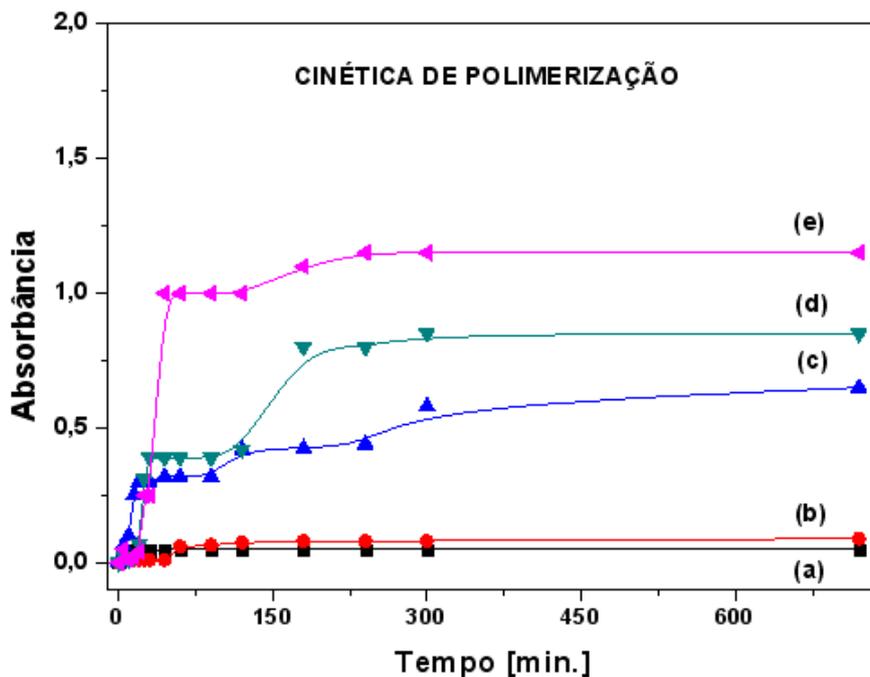


Figura 5.1: Cinética de polimerização do estireno em microemulsão; (a) sem iniciador, (b) peróxido de benzoíla, (c) benzoína, (d) persulfato de amônio e (e) persulfato de potássio.

Pode-se observar que a partir de 300 min de reação a velocidade de polimerização diminui e o grau de turvação da mistura reacional observado através da absorbância tende a se estabilizar independente do iniciador de polimerização utilizado. Os iniciadores persulfato de amônio e persulfato de potássio apresentaram maiores absorbâncias e conseqüentemente maiores conversões para a polimerização do estireno em microemulsão sob radiação ultravioleta (UV).

O fotoiniciador benzoína também surtiu efeito no teste de polimerização em microemulsão, porém os valores de absorbâncias obtidos foram inferiores aos dos persulfatos e conseqüentemente menor formação de poliestireno. Já o iniciador de peróxido de benzoíla e a microemulsão sem o iniciador não apresentaram absorbância significativa.

Podemos observar a turvação das microemulsões ao final das 12 horas de experimento para os diversos iniciadores (Figura 5.2)

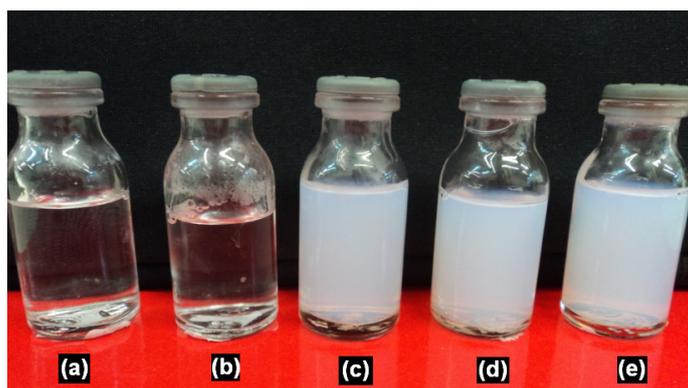


Figura 5.2: Polimerização em microemulsão: (a) sem iniciador, (b) peróxido de benzoíla, (c) benzoína, (d) persulfato de amônio, (e) persulfato de potássio.

Como já observado graficamente (Figura 5.1) as amostras contendo os iniciadores persulfato de amônio, persulfato de potássio e benzoína conferiram uma maior turvação da microemulsão e conseqüentemente uma maior conversão do estireno.

A Tabela 5.2 resume os resultados obtidos no teste de solubilidade do estireno e solubilidade do iniciador na solução micelar e também resume os resultados da polimerização em microemulsão.

Tabela 5.2: Tempo de polimerização; absorvância, teor de inibidor e solubilidade do estireno em H₂O.

Iniciador	Monômero% ($V_{\text{mon}}/V_{\text{sol.}}$)	Iniciador% ($M_{\text{fotoin.}}/M_{\text{mon}}$)	T/min	Absorvância
Sem iniciador	0,04	-	-	0,02
Peróxido de Benzoíla	0,04	1,0	180	0,02
Benzoína	0,04	1,0	300	0,59
Persulfato de Amônio	0,04	1,0	200	0,82
Persulfato de potássio	0,04	1,0	25	1,0

O prosseguimento da síntese das sílicas mesoporosas foi realizado utilizando apenas dois dos quatro tipos de iniciadores verificados: persulfato de potássio por apresentar maior conversão de estireno na polimerização em microemulsão e também o fotoiniciador benzoína utilizado devido a sua característica de gerar radicais livres induzidos pela radiação ultravioleta e favorecer a polimerização.

5.3 Síntese do híbrido CTA-MCM-41 – Método Grün

Foram realizadas três rotas para modificação da síntese da CTA-MCM-41 com inserção do estireno: a) inserção de monômero sem submissão à radiação ultravioleta (ES); b) polimerização em emulsão (PE); c) polimerização após síntese (PS). Em cada seção que apresenta o método de modificação, seguem-se caracterizações que se complementam, não só na identificação da fase de sílica CTA-MCM-41 como também da identificação da fase monomérica ou polimérica.

5.3.1 Síntese do ES-CTA-MCM-41

A princípio estudou-se o efeito da incorporação do estireno sem a etapa de polimerização sob radiação ultravioleta a fim de verificar a formação da fase MCM-41 e também a incorporação do estireno nas micelas contidas na microemulsão e no sólido CTA-MCM-41.

As curvas de SAXS (Figura 5.3) constataam a formação da fase característica da MCM-41 mesmo com a interferência do estireno, razão Est/CTA (R) entre 0,5 e 1,5.

Para $R = 3,0$, a quantidade de monômero favoreceu a formação de outra fase ou fase coexistente. Este fenômeno já foi observado por Tiemann *et al.* (2002) cujos experimentos para razões molares de benzeno/surfactante superiores a 4,58 levaram a formação da fase lamelar (MCM-50), ocasionado a diminuição da curvatura sofrida pela parte hidrofóbica.

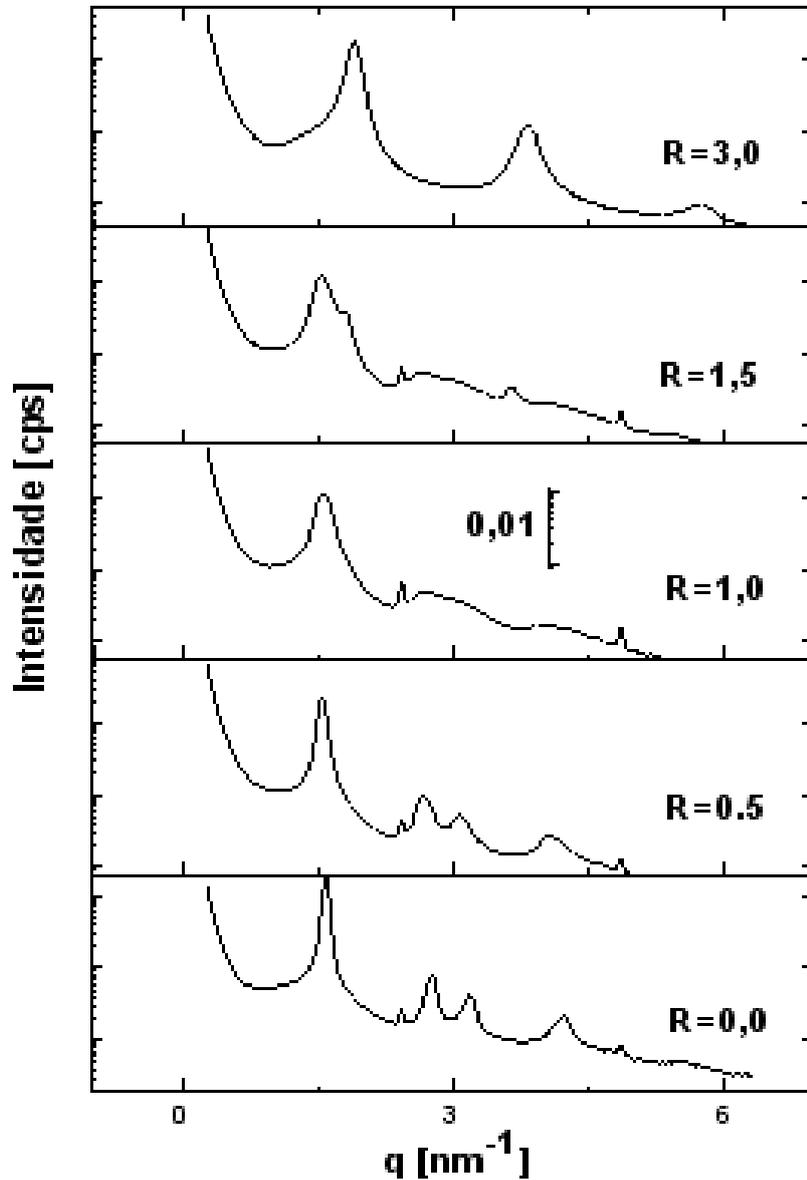


Figura 5.3: Curvas de SAXS dos híbridos ES-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R).

A partir das curvas de SAXS (Figura 5.3) observa-se o surgimento de outros dois picos em $q = 2,42\text{nm}$ e $q = 4,85\text{nm}$. Esses mesmos picos também foram observados

por Edlar *et al.* (2003). Segundo os autores são picos referentes a cristais de CTABr em excesso e que não estão interagindo com a sílica.

A Figura 5.4 apresenta os difratogramas das amostras com razão Est/CTA (R), [0,0; 3,0]. Os picos que aparecem com 2θ em torno de 8° e 9° , são do padrão interno (MFI) utilizado para o cálculo do grau de organização.

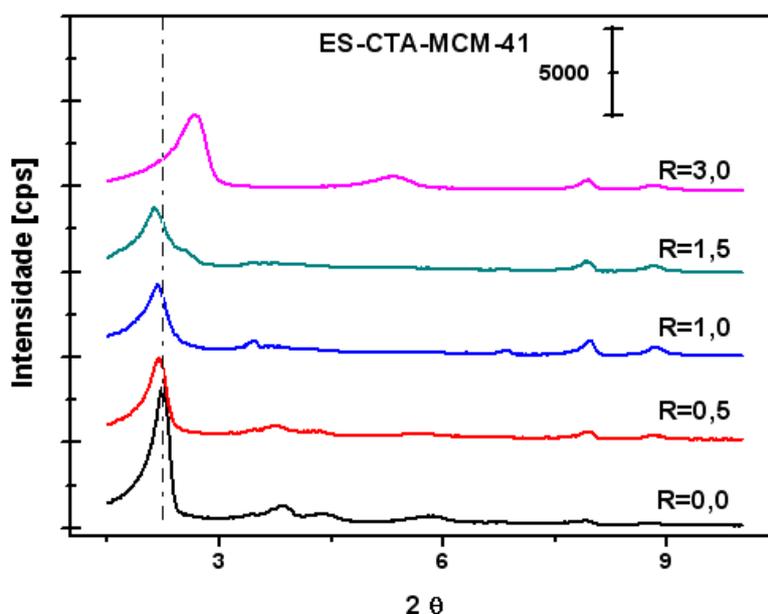


Figura 5.4: Difração de raios X das amostras ES-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R).

Os difratogramas das amostras ES-CTA-MCM-41 também apresentaram picos correspondentes à fase hexagonal da MCM-41. Verifica-se que, aumentando a razão de estireno na síntese, é observada uma diminuição da intensidade e alargamento do pico principal e pouca resolução dos picos secundários. Isto acarreta uma diminuição no grau de organização do sistema e à evolução da fase hexagonal para uma fase lamelar. O deslocamento do pico no ângulo 2θ menor (referente ao plano (100) da MCM-41) está exposto na Tabela 5.3. Este deslocamento está relacionado ao aumento da distância interplanar e ao aumento do arranjo hexagonal (a_H) da estrutura MCM-41, à medida que se aumenta a razão Est/CTA na síntese do material. Em contrapartida o grau de organização (GO) é ligeiramente reduzido com a esta razão (Tabela 5.3).

Tabela 5.3: Características texturais das amostras ES-CTA-MCM-41 com diferentes razões de EST/CTA (R).

ES-CTA-MCM-41	GO (%)	2 θ (100)	a_H (nm)
R = 0,0	100,0	2,22	4,59
R = 0,5	42	2,18	4,68
R = 1,0	27	2,14	4,77
R = 1,5	26	2,12	4,81
R = 3,0	-	-	-

Não foi possível calcular os parâmetros texturais para a amostra com R= 3,0 devido à formação da fase MCM-50.

Analisando os resultados da Tabela 5.3, observa-se que quanto maior a razão (R) maior o parâmetro de cela do arranjo hexagonal (a_H). Esses resultados demonstram que, com o aumento da razão R, há um aumento no diâmetro dos canais da estrutura da ES-CTA-MCM-41, comprovando que o estireno se alojou no interior das micelas. A expansão do arranjo hexagonal (a_H) pode ser ilustrada de acordo coma a Figura 5.5.

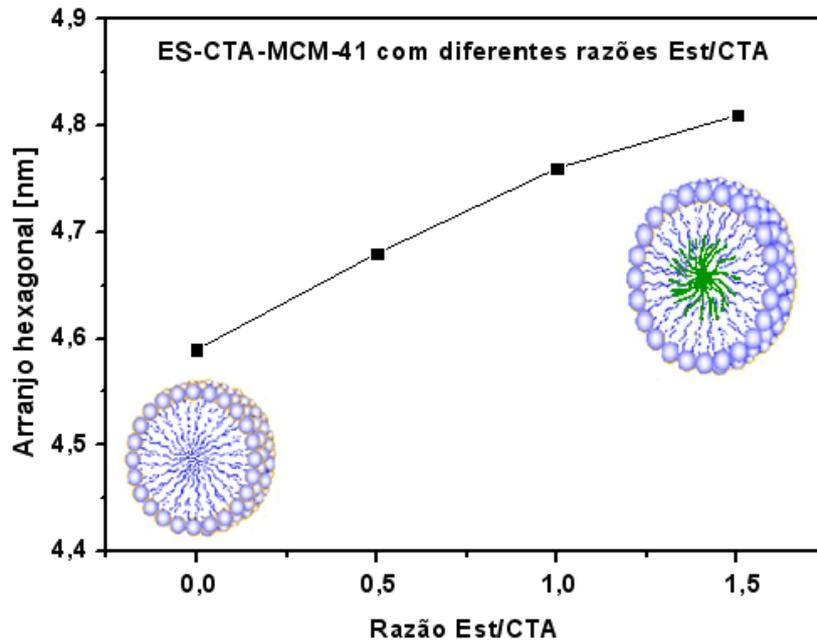


Figura 5.5: Expansão dos poros da ES-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA.

5.3.2 Síntese do PE-CTA-MCM-41

Os resultados a respeito da e incorporação do estireno nas sílicas mesoporosas foram satisfatórios. Partimos então para etapa de síntese dos novos materiais utilizando a técnica de polimerização em microemulsão da solução micelar através da radiação ultravioleta.

Os testes apresentados abaixo continham soluções micelares contendo razões Est/CTA no intervalo [0,0; 3,0] com 1% em massa do iniciador benzoína (BN) em relação ao estireno.

A benzoína, embora tenha provocado um grau de polimerização menor que o dos persulfatos (Figura 5.1), foi escolhida para apresentação dos resultados subsequentes por ser o mais indicado para a metodologia empregada de polimerização por radiação ultravioleta. Foi escolhida também com a finalidade de poder comparar os resultados com os demais pesquisadores do grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise - UFSCar.

As amostras foram expostas a radiação ultravioleta por 5 h. Atribuiu-se um tempo maior do que o observado na polimerização do estireno em solução micelar com iniciador benzoína com o intuito de obter o grau máximo de polimerização já que a curva ainda mantém uma pequena inclinação favorecendo a formação do polímero. A Figura 5.6 apresenta partes das misturas reacionais retiradas após o tempo percorrido de polimerização. Elas foram postas em vidros de 5 mL para que se pudesse qualificar o grau de polimerização antes de prosseguirmos com os outros passos da síntese.

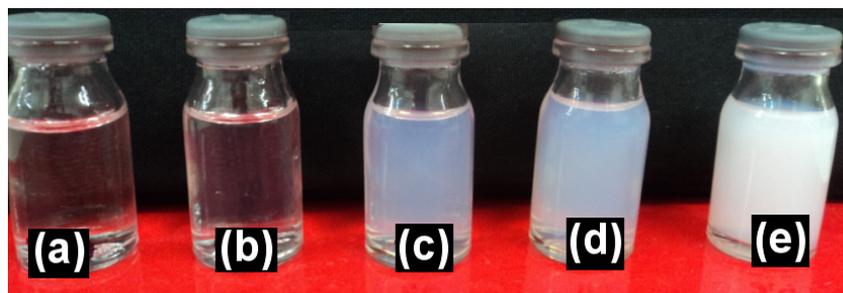


Figura 5.6 Aspecto da solução micelar após submissão à radiação ultravioleta; (a) R=0,0, (b) R=0,5, (c) R=1,0, (d) R=1,5, (e) R=3,0.

Nota-se maior turvação da microemulsão, ou seja, formação do poliestireno à medida que se aumenta a quantidade de estireno. A Tabela 5.4 nos mostra as absorvâncias obtidas das microemulsões nesta etapa.

Tabela 5.4: Absorvância das amostras com diferentes razões EST/CTA.

Emulsões (R=Est/CTA)	Absorvância
R=0,0	0,00
R = 0,5	0,21
R = 1,0	0,56
R = 1,5	0,75
R = 3,0	2,00

A amostra com razão Est/CTA R=3,0 apresentou o grau máximo de absorvância igual a 2,0.

As microemulsões também foram analisadas por espalhamento de raios X a pequenos ângulos SAXS (Figura 5.7). Segundo Aswal *et al* (2004) a banda mais intensa, próxima a $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$, refere-se ao espalhamento de raios X no núcleo da micela e a segunda banda, próxima a $q = 1,0 \text{ nm}^{-1}$ refere-se ao espalhamento da estrutura dos ânions brometo organizados em torno das micelas.

Nas curvas de SAXS observa-se o aumento de intensidade do pico quando a razão de Est/CTA aumenta de 0,0 até 1,0. Isso é devido à presença do monômero no interior das micelas, contribuindo para o espalhamento de raios X. Além disso, como o primeiro pico refere-se ao espalhamento do surfactante, é nele onde ocorreu um significativo aumento de intensidade, tornando-o mais resolvido. Pode-se constatar que o monômero se encontra no seu interior, contribuindo para o espalhamento desse sinal especificamente, já que o conteúdo de íons brometo no sistema permanece constante.

Para as sílicas com R=1,5 e R=3,0 a maior concentração de estireno não contribuiu para o aumento da intensidade da banda próxima a $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$, isso porque parte do polímero formado não permaneceu no interior das micelas por não apresentar interação química com o surfactante.

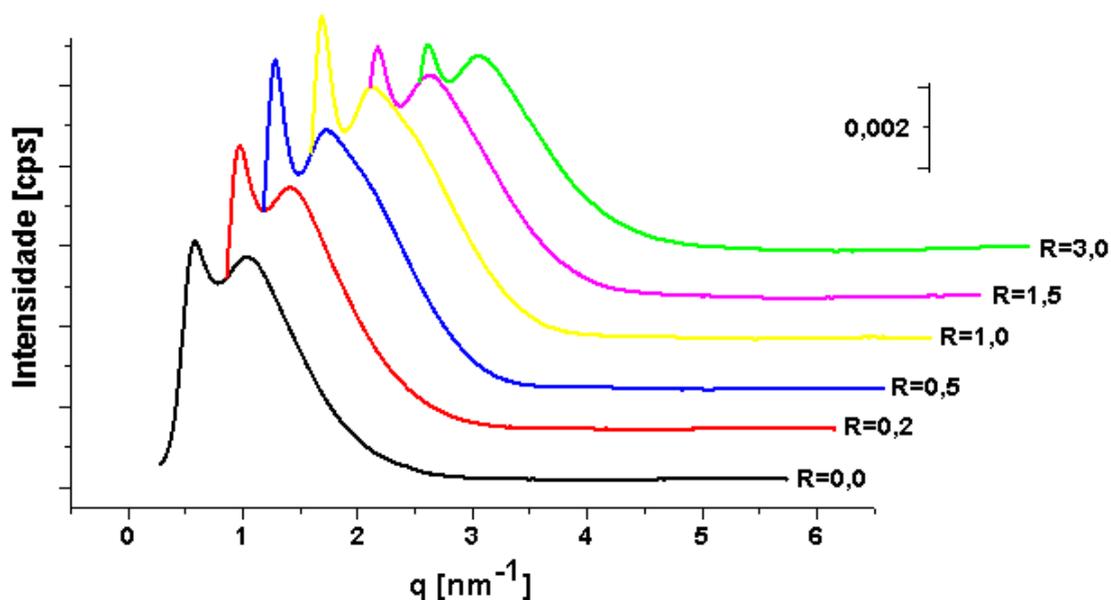


Figura 5.7 Curvas de SAXS das microemulsões com diferentes razões Est/CTA obtidas pelo método Grün.

Outro aspecto importante a ser notado diz respeito ao deslocamento dos picos para valores de q menores (Figura 5.8). As micelas formadas no meio provocam espalhamento de raios X e, esse deslocamento do pico para q menores revelam menor número de micelas formadas, aumentando a distância intermicelar d (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 Distância intermicelar em função da razão $R=Est/CTA$

Distância intermicelar							
R = Est/CTA	0,0	0,20	0,5	0,8	1,00	1,5	3,0
$q_{m\acute{a}x}(nm^{-1})$	0,59	0,54	0,45	0,43	0,43	0,49	0,49
$d_{intermicelar} (nm)$	10,71	11,57	13,80	14,50	14,50	12,59	12,59

Uma aproximação do diâmetro médio das partículas de poliestireno obtidas da microemulsões foi mensurada através de microscopias eletrônicas. Utilizaram-se várias técnicas para preparação das amostras e também diversas microscópios eletrônicos até obter os procedimentos mais adequados para medida do tamanho das partículas.

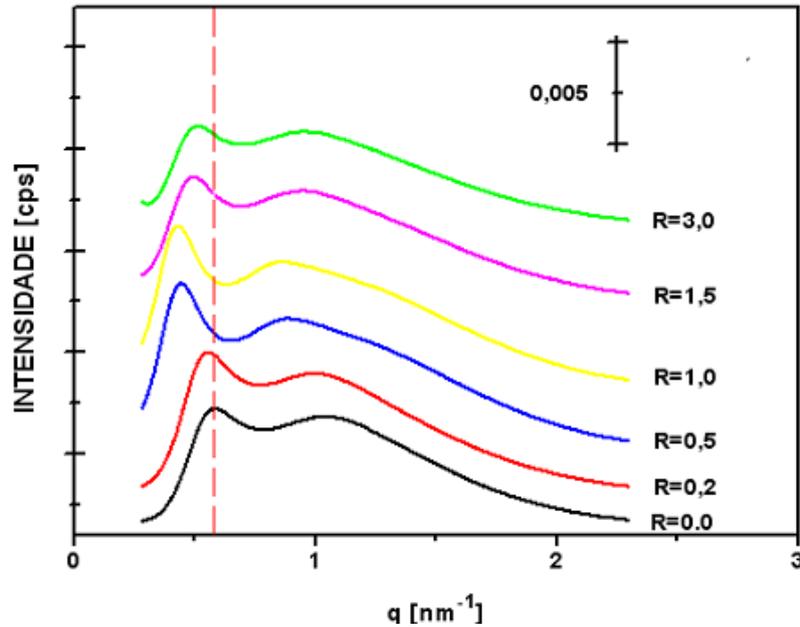


Figura 5.8. Deslocamentos de bandas das curvas de SAXS das microemulsões com diferentes razões Est/CTA obtidas pelo método Grün.

Foi constatado que partículas de poliestireno precipitadas com etanol e sonicadas em água destilada apresentavam tamanhos médios de partículas na ordem de $10 \mu\text{m}$. Este tamanho médio é superior ao látex obtido de microemulsões. As explicações para o tamanho médio de partículas observado são atribuídas à aglomeração do polímero devido a sua solubilidade em álcool e também a deformação destas partículas através do feixe de alta tensão utilizado no microscópio eletrônico de varredura *field emission electron gun* (FEG).

Gan *et al.* (1993) mensurou o tamanho das partículas do metacrilato de metila derivado de microemulsão (látex) utilizando microscopia eletrônica de transmissão utilizando amostras diluídas em água (1/100). Desta forma pode-se observar pequenas partículas de polímeros formados.

A Figura 5.9 mostra a micrografia obtida no microscópio eletrônico de transmissão CM da amostra de microemulsão com razão Est/CTA igual a 0,5.

Através da micrografia (Figura 5.9) podemos observar um diâmetro médio de partículas de poliestireno igual a 5 nm. Devido à ampliação não se obteve a resolução adequada para observação dessas partículas de poliestireno obtidas a partir da microemulsão.

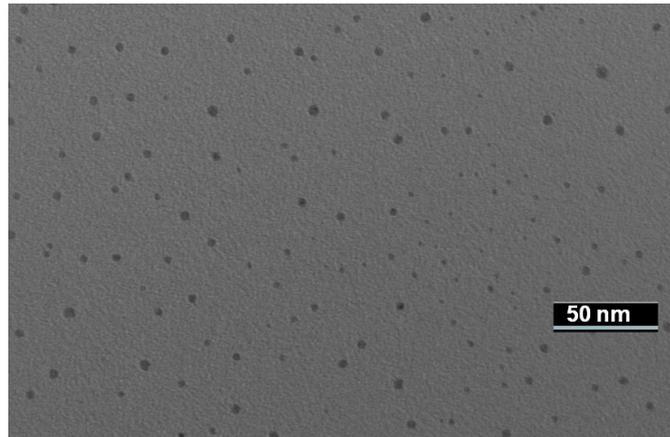


Figura 5.9: Micrografia em campo claro, gerada por feixes de elétrons espalhados (microemulsão $R=0,5$).

A Figura 5.10 mostra a micrografia obtida no microscópio eletrônico de varredura e transmissão (Magellan). Foram coletadas imagens de diferentes ampliações de campo claro, campo escuro do modo difração de elétrons e imagem de espalhamento de elétrons. A amostra analisada foi o poliestireno obtido das microemulsão com razão Est/CTA=1,5.

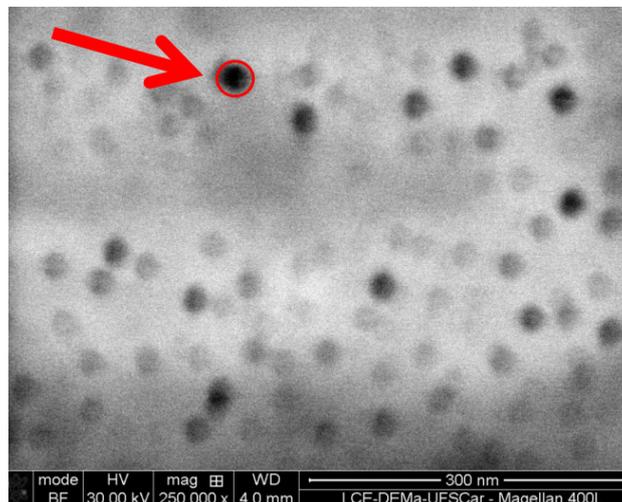


Figura 5.10: Micrografia em campo claro, gerada por feixes de elétrons espalhados (microemulsão $R=1,5$).

Nota-se a presença de aglomerados de partículas com tamanhos aproximadamente 20 nm. Essa dimensão é superestimada para a formação das sílicas PE-CTA-MCM-41.

A partir das microemulsão podemos obter diferentes tamanhos de partículas. Deve-se ter precaução no preparo das amostras e na escolha do microscópio para análise para conseguir visualizar as pequenas partículas que efetivamente contribuem para a formação dos híbridos PE-CTA-MCM-41. As partículas de poliestireno superiores a 5 nm são parte do polímero formado que não permaneceu no interior das micelas por não apresentar interação química com o surfactante (ARAÚJO *et al.*, 2012).

A Figura 5.11 mostra micrografias obtidas no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (TECNAI) em diferentes ampliações para as amostras de microemulsão com razão $R=0,2$.

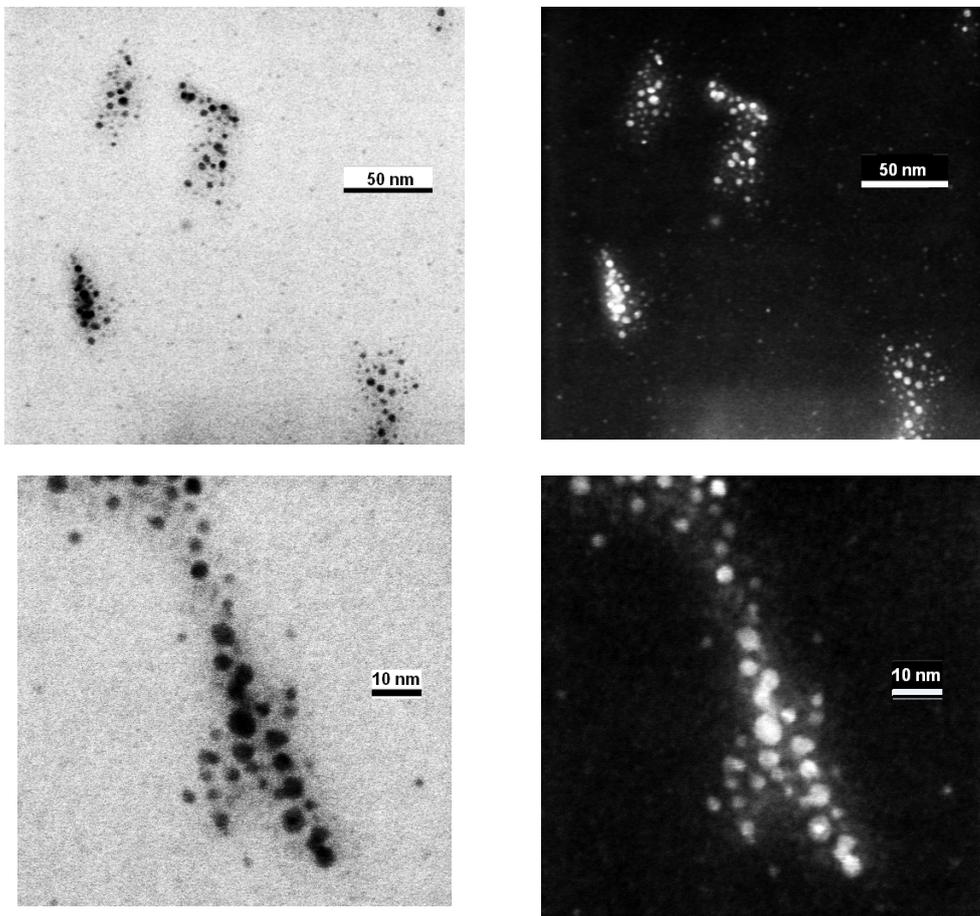


Figura 5.11: Micrografias em campo claro e escuro geradas por feixes de elétrons espalhados da microemulsão $R=0,2$ (STEM-TECNAI).

As micrografias obtidas por meio do microscópio de alta resolução para as microemulsões contendo razão $R=0,2$ apresentaram resultados mais condizentes com o

tamanho de partículas requerido para a síntese da PE-CTA-MCM-41. Também foi observado que, quanto maior a razão de estireno maior são as partículas observadas nos microscópios eletrônicos.

Após caracterizar as microemulsões contendo polímeros prosseguiu-se com a síntese da CTA-MCM-41.

As curvas de SAXS das amostras PE-CTA-MCM-41 apresentaram um deslocamento dos picos q menores à medida que se aumenta a razão Est/CTA (Figura 5.12), seguindo a mesma tendência observada para as amostras ES-CTA-MCM-41 (contendo estireno sem exposição à radiação ultravioleta).

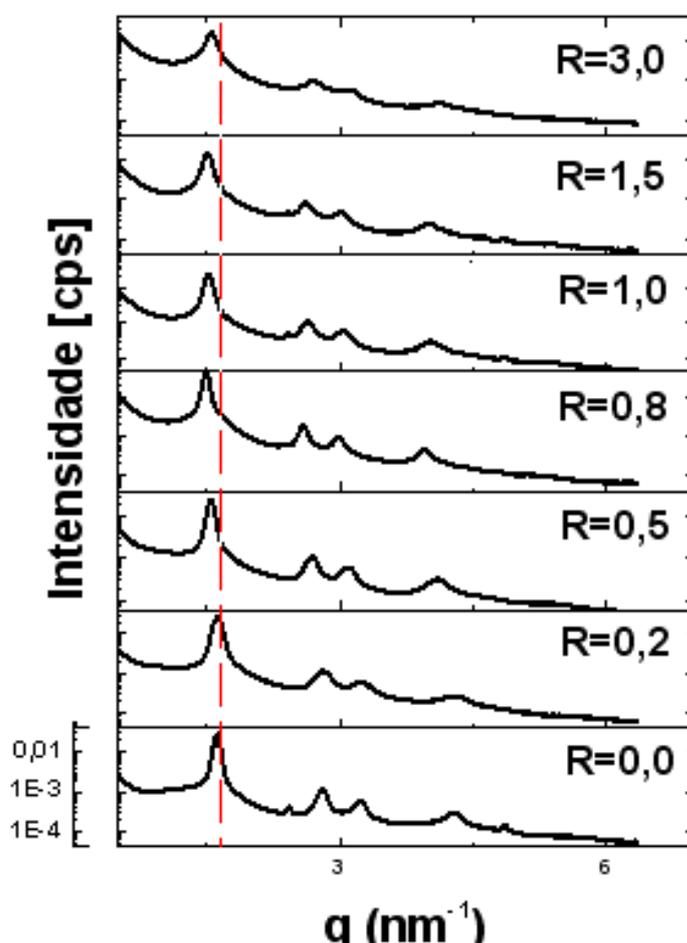


Figura 5.12: Curvas de SAXS dos sólidos modificados com poliestireno PE-CTA-MCM-41.

Por difratometria de raios X calculou-se o grau de organização (GO) desses sólidos (Tabela 5.6). Observa-se que para esse método houve uma perda mais acentuada da organização do sólido modificado com os monômeros, o GO e a_H

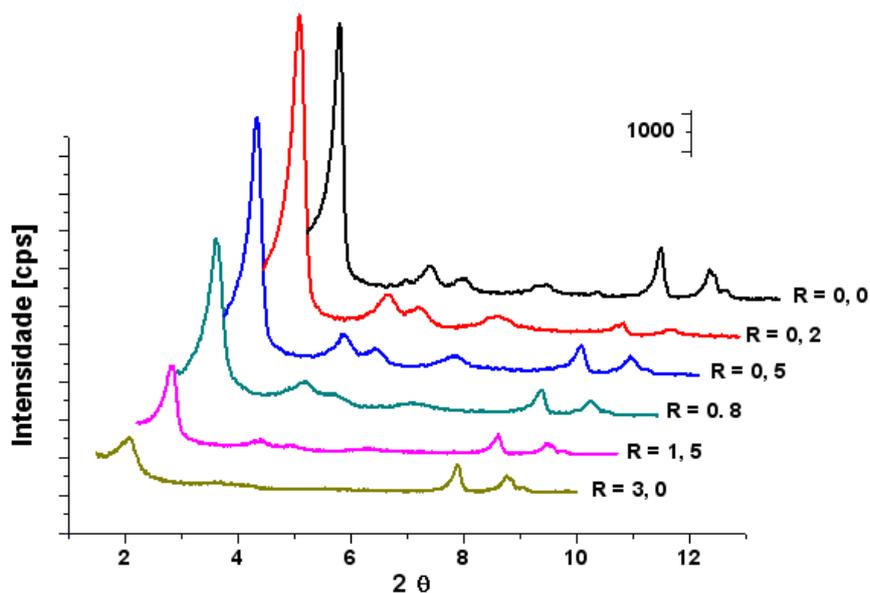


Figura 5.13 Difratomogramas de raios X da PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA.

A Tabela 5.6 nos mostra valores dos parâmetros texturais das amostras PE-CTA-MCM-41.

Tabela 5.6 Parâmetros texturais das amostras de PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA

PE-CTA-MCM-41	GO (%)	2θ (100)	a_H (nm)
R = 0,0	24,2	2,20	4,64
R = 0,2	100	2,16	4,72
R = 0,5	39,6	2,16	4,72
R = 0,8	33,0	2,14	4,77
R = 1,5	21,1	2,10	4,85
R = 3,0	9,9	2,06	4,95

Observa-se que o maior grau de organização obtido foi para a amostra PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA = 0,2.

Podemos notar o deslocamento dos picos (2θ) para ângulos pequenos que está relacionado com o aumento da cela unitária do arranjo hexagonal.

A Figura 5.14 ilustra a obtenção dos materiais com a_H maior, consequentemente com diâmetros de poros maiores.

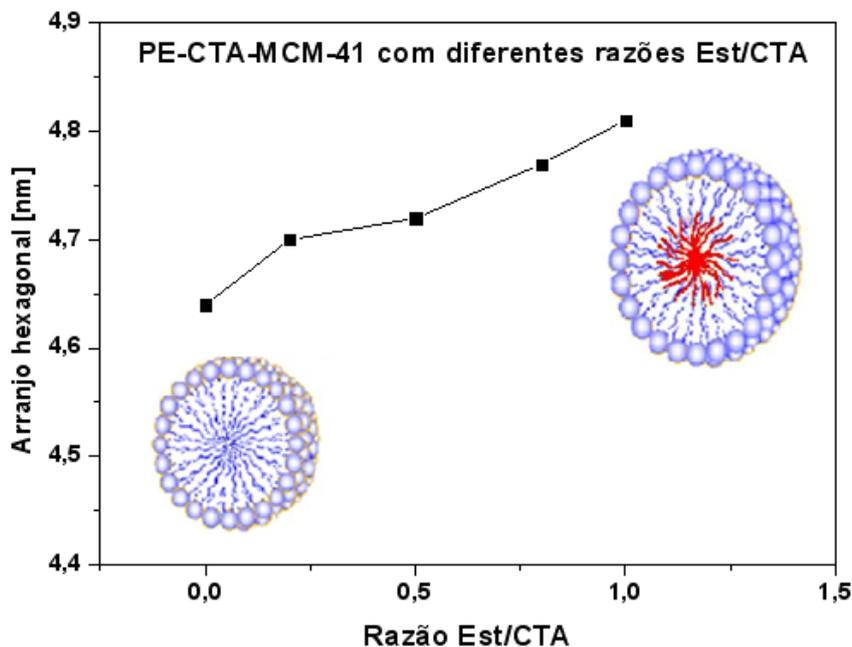


Figura 5.14: Expansão dos poros da PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA.

Blin *et al.* (2000) apresentaram resultados semelhantes quanto aos parâmetros texturais adicionando decano durante a preparação da solução micelar para formação da CTA-MCM-41.

A) Fisissorção de Nitrogênio

Com a análise de fisissorção de nitrogênio, observamos uma isoterma do tipo II que é encontrada quando a adsorção ocorre em sólidos não porosos (BARTON, 1999). Através da isoterma (Figura 5.15) observa-se que o volume de mesoporos da amostra PE-CTA-MCM-41 se reduz com a incorporação do estireno nos poros.

Similar resultado foi observado por Wang *et al.* (2004) quando se analisam as isotermas de fisissorção dos materiais MCM-41, calcinados e contendo polietileno, através de técnicas de polimerização *in situ*.

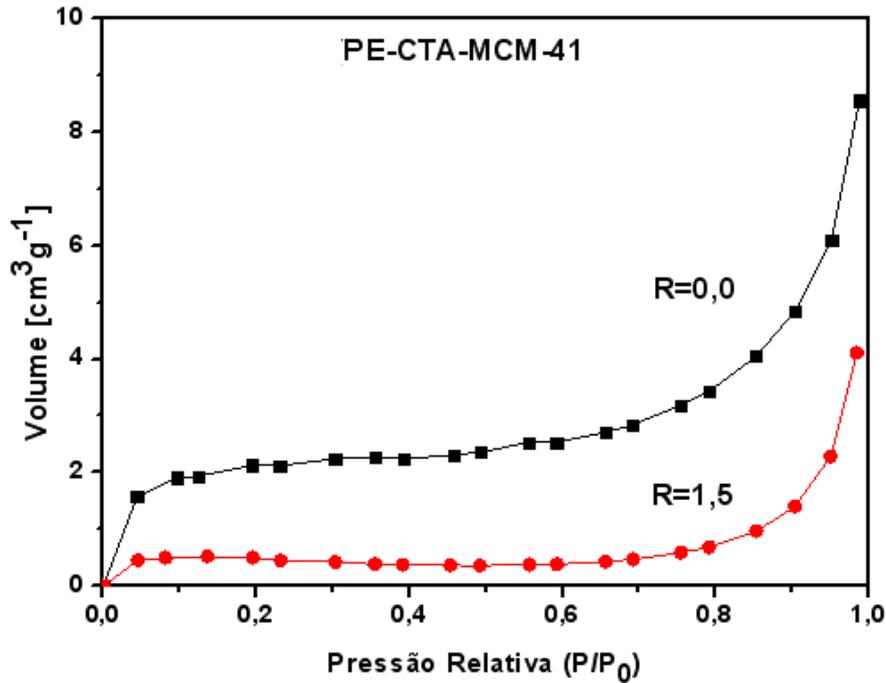


Figura 5.15: Isoterma de adsorção de nitrogênio para as amostras PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual a 0 e 1,5.

B) Espectroscopia na região de infravermelho

Nos espectros de infravermelho (Figura 5.16) é observada uma banda bem característica que existe nas amostras de PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA, mas que não é observada na CTA-MCM-41 com $R=0$. Esta banda, que está localizada na região de 700 cm^{-1} , aumenta a intensidade do pico de absorção à medida que se aumenta a concentração de estireno nas amostras analisadas. Esta região, de acordo com a tabela de correlação (COLTHUP et al., 1990) e (SKOOG, 2002), corresponde à faixa de frequência relacionada à forte intensidade de benzeno, é atribuída às vibrações C-H do anel aromático (FENG, 2000). Os demais picos observados no espectro de infravermelho são semelhantes para todas as amostras e não se obteve mais informações a respeito da presença de monômero no PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA através desta técnica de caracterização.

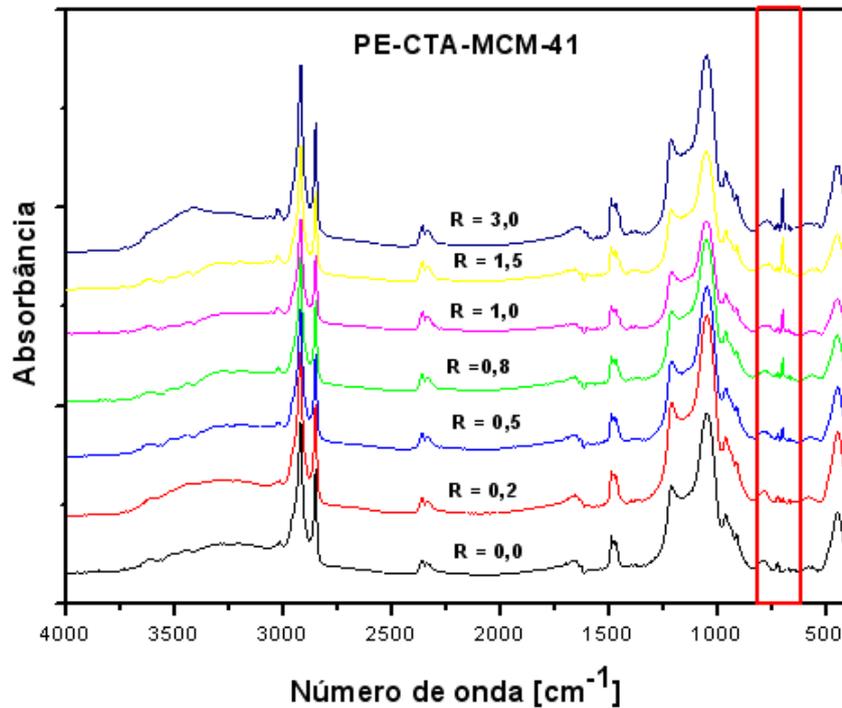


Figura 5.16 Espectros de infravermelho dos PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA = R.

É possível observar a sobreposição dos vários espectros de infravermelho dos materiais que compõem a PE-CTA-MCM-41.

A Figura 5.17 tem o intuito apenas de apresentar as regiões onde se encontram bandas características das vibrações fundamentais da rede da CTA-MCM-41 contendo estireno e poliestireno. Os espectros apresentam:

- (A) amostra PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual a 1,5;
- (B) mistura mecânica de (C, D e E);
- (C) poliestireno;
- (D) CTABr;
- (E) MCM-41 calcinada.

O espectro de absorção no infravermelho da MCM-41 calcinada (E) e PE-CTA-MCM-41 razão 1,5 (A) apresenta bandas na região de 400 a 1400 cm^{-1} características das vibrações fundamentais da rede da MCM-41 (KOH *et al.* 1997; FLANIGEN *et al.*, 1978).

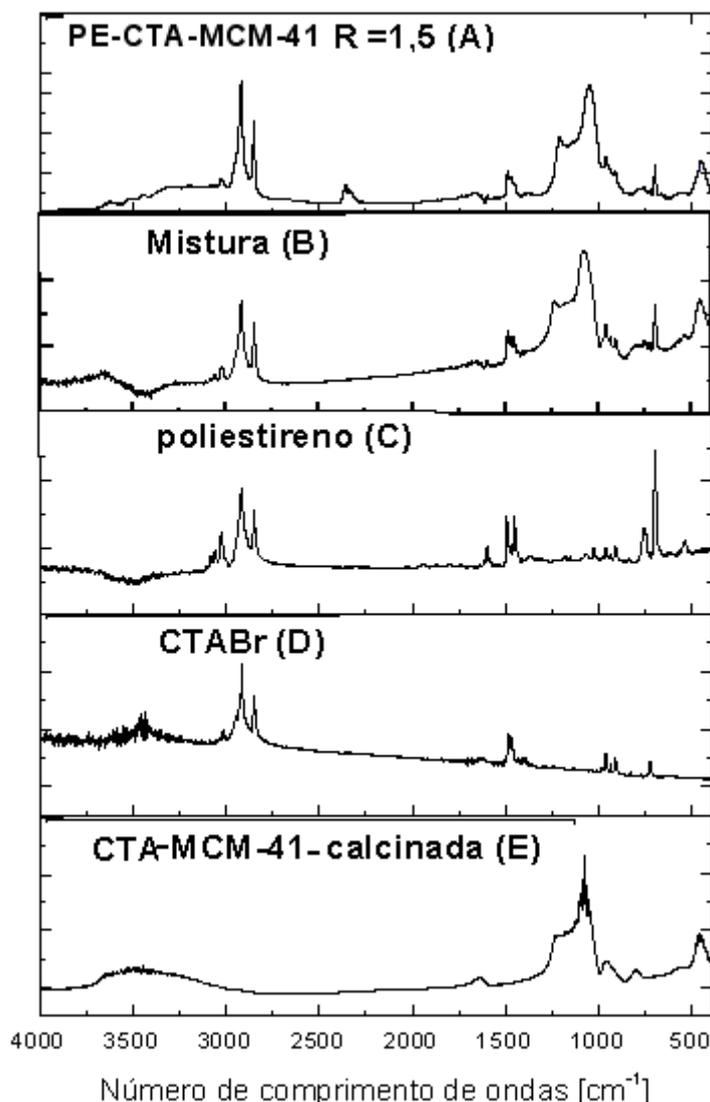


Figura 5.17: Comparação dos espectros de IV dos materiais dos constituintes da PE-CTA-MCM-41.

O espectro do brometo de cetiltrimetilamônio (D) pode ser confirmado pelas bandas na região de 2850 a 2920 cm^{-1} referentes aos estiramentos CH, e vibrações CH_2 e CH_3 na região de 1490-1480 cm^{-1} , essas bandas também são identificadas nas amostras (A) CTA-MCM-41 (amostra não calcinada) e (B) onde houve a misturas de todos os constituintes.

Também são observadas no espectro (C) bandas de vibração características das ligações do anel aromático do poliestireno (BOTAN, 2011), que não estão presentes em (A) calcinada, mas que se sobrepõe a outros espectros devido às bandas do CTABr (2000 – 1680 cm^{-1}), que são características das ligações encontradas no anel aromático.

É possível perceber na amostra (B) a sobreposição dos vários espectros (C, D e E) que é o material obtido pela mistura mecânica e tem bastante similaridade com o espectro de infravermelho da amostra PE-CTA-MCM-41 R=1,5 (A). Assim os espectros de infravermelho confirmam que a presença do poliestireno nas sílicas PE-CTA-MCM-41 deve ser analisada por meio da banda próxima a 700 cm^{-1} correspondente à faixa de frequência relacionada à forte intensidade de benzeno (atribuída às vibrações C-H do anel aromático).

C) Análise Química Elementar CHN

A análise química elementar (CHN) da amostra CTA-MCM-41 com razão Est/CTA=0 apresentou uma razão C/N muito próxima (≈ 19) daquela encontrada na composição química do CTA⁺. Por outro lado, a PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R) apresentaram um aumento na razão C/N correspondente ao estireno adicionado na síntese. Para a razão Est/CTA=1,0, por exemplo, os resultados de C/N foi aproximadamente 27,2 o que corresponde a um mol de estireno por mol de CTABr, evidenciando presença do estireno neste sólido, como pode ser visto na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Análise química PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões EST/CTA.

Análise Química						
Amostra	N	C	H	C/N	N/Si	Est/CTA _{sol}
	m/m %	m/m %	m/m %	Razão molar	Razão molar	Razão molar
R=0,0	2,43	40,35	8,03	19,4	0,21	0
R=0,5	2,06	43,27	7,82	24,4	0,19	0,7
R=1,0	2,1	48,89	8,42	27,2	0,22	1,0
R=1,5	1,73	47,70	7,47	32,2	0,17	1,6
R=3,0	1,40	55,51	7,29	46,2	0,17	3,4

A amostra PE-CTA-MCM-41 (R=1,0) apresentou uma razão molar N/Si igual a 0,22. Este valor está relacionado a quantidade de CTA⁺ presente na sílica, entretanto este valor não representa de fato que uma maior quantidade de sítios básicos está em

contato com os reagentes pois apenas os sítios encontrados na boca dos poros efetivamente entram em contato com os reagentes.

Em princípio, ao construir um gráfico (Figura 5.18) com os dados da razão Est/CTA calculado em função da razão Est/CTA experimental deveria obter uma reta. No entanto, os valores obtidos experimentalmente são superiores aos valores calculados correspondentes à composição da mistura reacional; isso significa que nem todas as moléculas de CTABr se incorporaram ao sólido durante a síntese, deixando excesso de polímero.

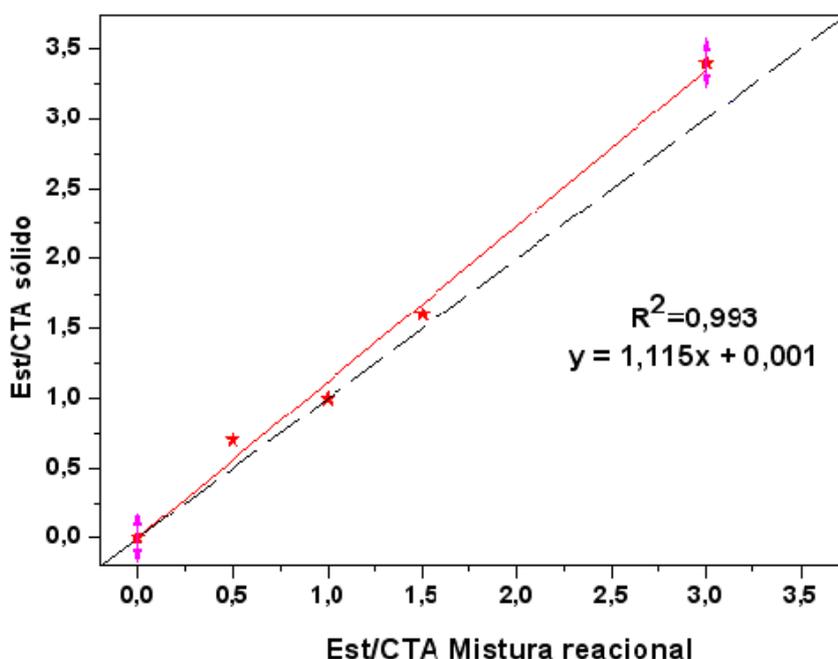


Figura 5.18: Razão molar Est/CTA no sólido em função da razão molar na mistura reacional.

5.3.3 Síntese PS-CTA-MCM-41

A polimerização após a síntese ocorreu depois da lavagem do sólido precipitado da mistura reacional e, só assim, prosseguiu com a submissão à radiação ultravioleta, seguindo a metodologia de síntese.

As amostras PS-CTA-MCM-41 apresentaram difratogramas típicos dessa estrutura MCM-41 (Figura 5.19).

Interessante notar que o comportamento foi semelhante ao apresentado anteriormente, relacionado à perda da organização da estrutura PE-CTA-MCM-41.

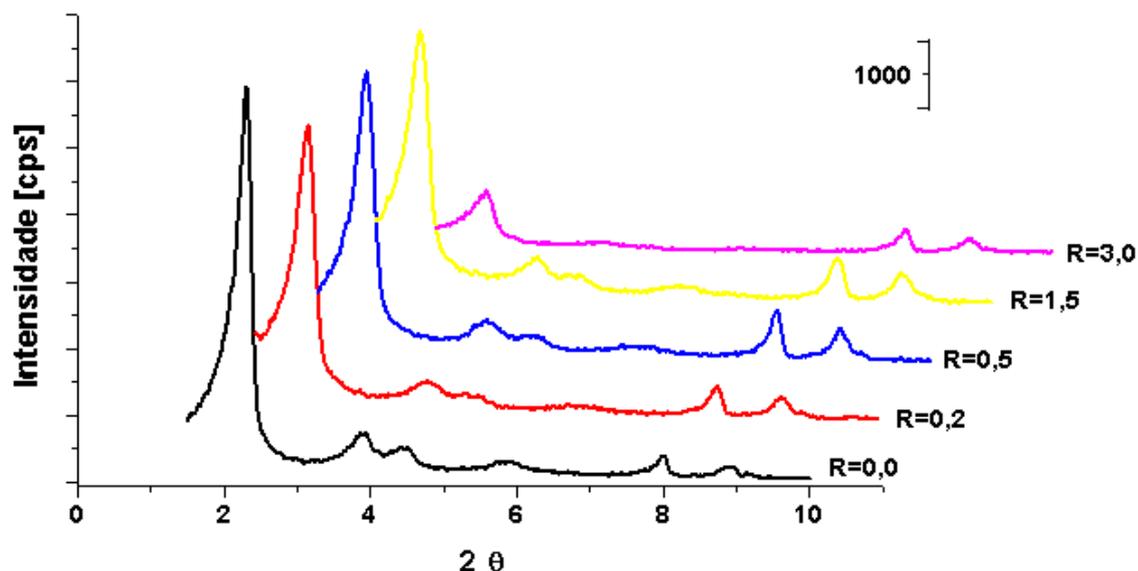


Figura 5.19: Difratoformas de raios X das amostras sintetizadas pelo método de polimerização após a síntese utilizando diferentes razões Est/CTA (R).

Não foi observado o deslocamento dos picos do plano (100) para ângulos menores dos materiais quando comparados com a sílica Est/CTA=0,0. De fato houve um pequeno deslocamento dos picos entre as diferentes razões Est/CTA [0,2 ; 3,0] que comprova que o monômero encontra-se no interior dos poros da PS-CTA-MCM-41 (Tabela 5.8).

Tabela 5.8: Características texturais das amostras PS-CTA-MCM-41 com diferentes razões de EST/CTA (R).

PS-CTA-MCM-41	GO (%)	2θ (100)	a _H (nm)
R = 0,0	100,0%	2,22	4,59
R = 0,2	49,2%	2,42	4,22
R = 0,5	31,5%	2,40	4,25
R = 1,5	31,0%	2,30	4,43
R = 3,0	15,0%	2,26	4,51

O grau de organização segue a mesma tendência das rotas de síntese ES-CTA-MCM-41 e PE-CTA-MCM-41, mostrando a diminuição do grau de organização com o aumento de Est/CTA.

5.4 Síntese do híbrido CTA-MCM-41 - Método Cheng.

Para as três rotas de síntese dos híbridos CTA-MCM-41 utilizadas, a polimerização em microemulsão apresentou os melhores resultados devido à comprovação da formação do poliestireno na solução. Além disso, também apresentou os maiores deslocamentos de picos do plano (100) dando a informação da expansão dos poros devido à presença do polímero nos canais da CTA-MCM-41.

Assim, a síntese dos híbridos CTA-MCM-41 pelo método Cheng foi realizada apenas para o método de polimerização em microemulsão.

5.4.1 Síntese da PE-CTA-MCM-41.

Seguindo o procedimento descrito no item 4.2.1, obteve-se microemulsões com diferentes razões molares Est/CTA cujos aspectos, após 5 h de submissão a radiação ultravioleta, podem ser observados na Figura 5.20.

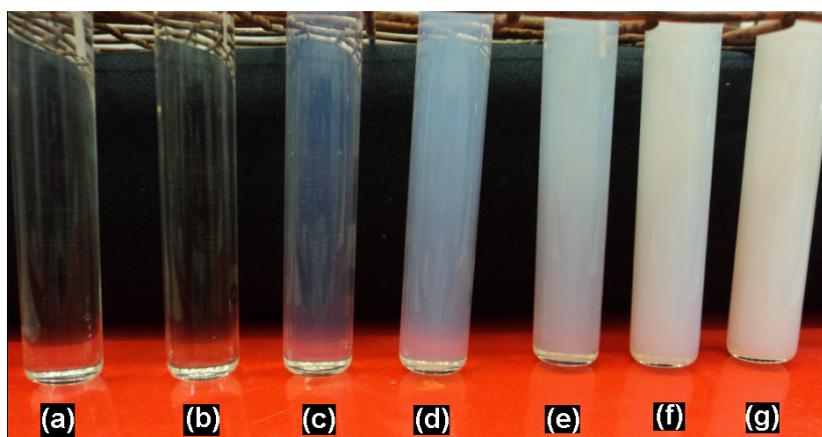


Figura 5.20: Aspecto da solução micelar após submissão à radiação ultravioleta com diferentes razões Est/CTA (R); (a) $R=0,0$, (b) $R=0,2$, (c) $R=0,5$, (d) $R=0,8$, (e) $R=1,0$, (f) $R=1,5$, (g) $R=3,0$ pelo Método Cheng.

A Figura 5.20 revela um aumento do grau de turvação da microemulsão com o aumento da razão de estireno. Os valores de absorbância podem ser vistos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 Absorbância das amostras contendo diferentes razões Est/CTA

Emulsões (R=Est/CTA)	Absorbância
R=0,0	0,005
R = 0,2	0,03
R = 0,5	0,07
R = 0,8	0,26
R = 1,0	0,62
R=1,5	1,5
R=3,0	2,0

A Figura 5.21 apresenta as curvas de SAXS das microemulsões polimerizadas com diferentes razões de estireno. Como já mencionado, segundo Aswal *et al.* (2004) banda mais intensa, próxima a $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$, refere-se ao espalhamento de raios X no núcleo da micela e a segunda banda, próxima a $q = 1,0 \text{ nm}^{-1}$ ao espalhamento da estrutura dos ânions brometo organizados em torno das micelas.

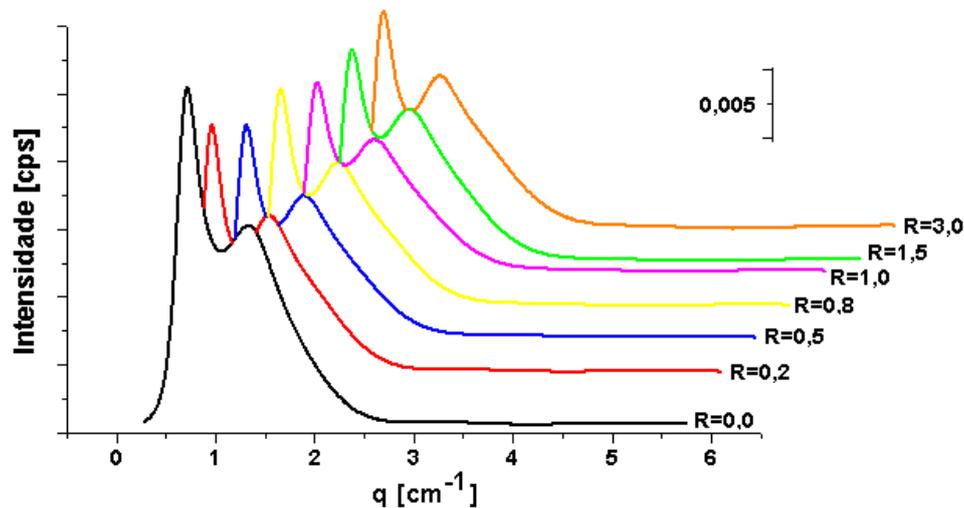


Figura 5.21. Curvas de SAXS das microemulsões com diferentes razões Est/CTA obtidas pelo método Cheng.

A partir dessas curvas verifica-se a diminuição na intensidade dos sinais com o aumento da razão Est/CTA, mantendo-se sempre as duas bandas características. Observa-se também que a intensidade do sinal referente ao núcleo das micelas ($q \sim 0,6 \text{ nm}^{-1}$) diminui mais pronunciadamente que o referente ao ânion brometo ($q \sim 1,0 \text{ nm}^{-1}$). Isso indica que o estireno tem pouca interação com o núcleo das micelas.

Na Figura 5.22 observamos a região próxima a $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$ onde nota-se o deslocamento desta banda e mostrar expansão da micela.

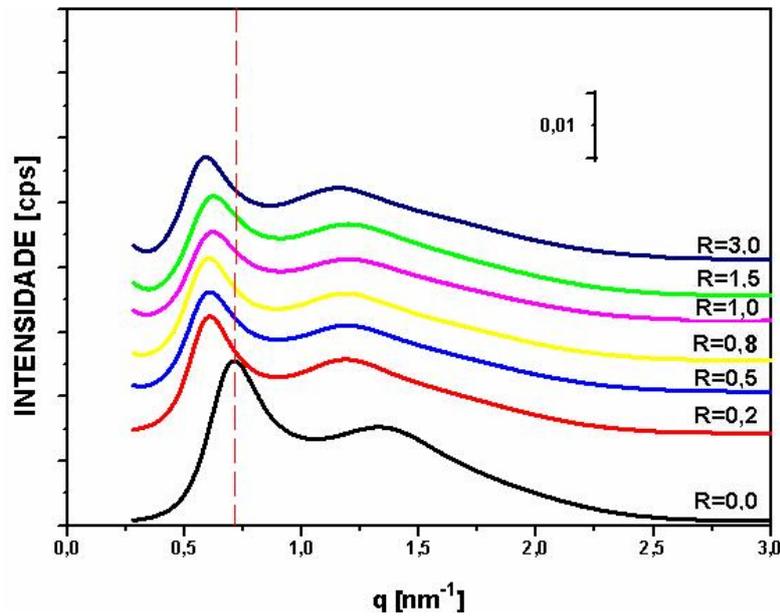


Figura 5.22 Deslocamento de bandas das microemulsões com diferentes razões Est/CTA (R) obtidas pelo Método Cheng.

Nota-se na Figura 5.22 o deslocamento dos picos para q menores, assim, ao se calcular a distância intermicelar (Equação 4.8) para as misturas reacionais que variaram a concentração de estireno, houve um aumento da distância conforme apresenta a Tabela 5.10. A microemulsão polimerizada com razão molar $R = 3,0$ foi a que apresentou maior distância intermicelar (10,71 nm).

Tabela 5.10: Distância intermicelar em função da razão Est/CTA

Distância intermicelar – Método Cheng						
R.	0,0	0,2	0,5	0,8	1,0	3,0
$q_{\text{máx.}}(\text{nm}^{-1})$	0,718	0,609	0,609	0,609	0,609	0,587
$d_{\text{intermicelar}}(\text{nm})$	8,75	10,32	10,32	10,32	10,32	10,71

Uma observação importante constatada, quanto à etapa de síntese das PE-CTA-MCM-41, foi o aumento da viscosidade da mistura reacional nos primeiros instantes da adição do estireno, a qual aumenta consideravelmente a ponto de dificultar a homogeneização da mistura reacional. No entanto este fato não está relacionado com a

polimerização imediata do estireno e sim a um acontecimento já observado por Kohler *et al.* (1993) onde a solubilização de moléculas aromáticas (isopropilbenzeno, etilbenzeno, tolueno, benzeno, naftaleno e antraceno) em certas concentrações da solução de CTABr aumentam a viscosidade da solução.

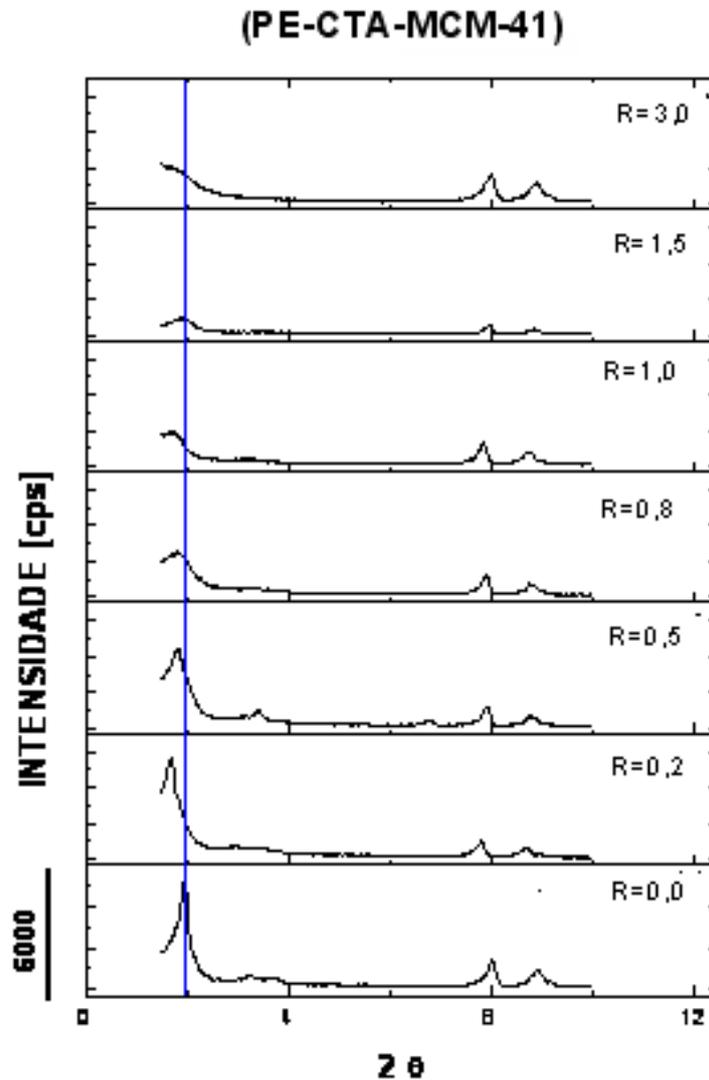


Figura 5.23: Difratoformas de raios X das amostras PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R).

As sílicas PE-CTA-MCM-41 (R=0,0) apresentaram nas curvas de SAXS (Figura 5.23) curvas típicas da MCM-41 com deslocamentos observados para q_{\max} .

Os difratogramas de raios X (Figura 5.24) mostram reflexão dos planos (100), (110), (200) e (210); e o menor grau de organização para aumento da razão Est/CTA (Tabela 5.11)

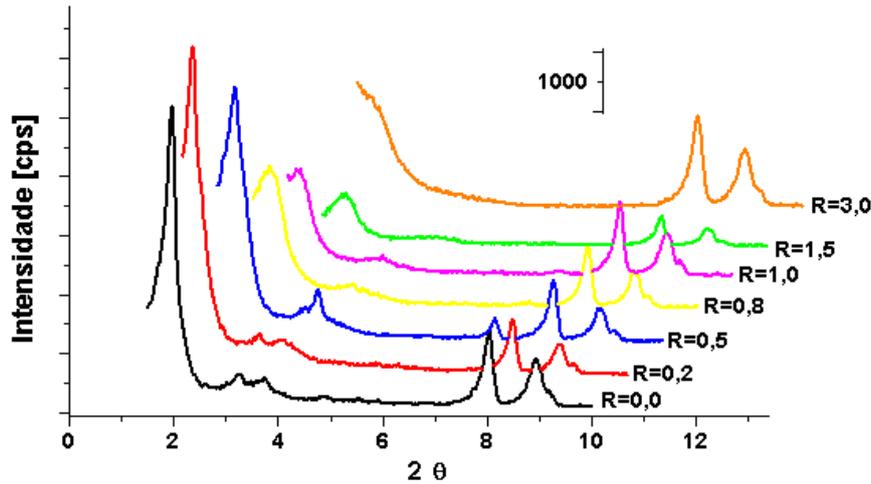


Figura 5.24 Difratoogramas das amostras de PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R).

A Tabela 5.11 mostra o grau de organização (GO), o deslocamento angular dos picos no plano de reflexão (100) e o valor do arranjo hexagonal a_H obtidos através da análise de difração de raios X das amostras PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões de estireno.

Tabela 5.11: Grau de organização das amostras PE-MCM-41 em diferentes razões Est/CTA.

CATALISADOR	GO (%)	2θ (°) (100)	a_H (nm)
Cheng			
R = 0,0	66,6	1,96	5,20
R = 0,2	100	1,92	5,31
R = 0,5	70,6	1,94	5,26
R = 0,8	37,2	1,88	5,42
R = 1,0	24,1	1,92	5,31
R = 1,5	29,0	1,96	5,20

O grau de organização para estas amostras diminui à medida que a razão EST/CTA aumenta na mistura reacional, fato já observado Tabela 5.3 e por Brinker *et al.* (1996), pois organização a longa distância é afetada pela presença do agente expensor durante a formação do sólido.

Podemos observar, através dos cálculos do arranjo hexagonal (a_H) que, houve um aumento deste valor com a adição do estireno mostrando que parte do estireno, em

solução, foi ocluído no interior das micelas. Também se observa o deslocamento dos picos referentes ao plano (100) para ângulos menores.

A temperatura de tratamento hidrotérmico (150 °C), próxima à temperatura de ebulição do estireno, não interferiu na formação dos novos materiais CTA-MCM-41. Uma análise elementar de CNH confirma este fato pois para a amostra sintetizada com $R=1,0$ a análise química forneceu uma razão C/N igual a 27,7 que confere a quantidade de estireno adicionada durante a síntese.

A Figura 5.25 ilustra a obtenção dos materiais com diâmetros de poros maiores, consequentemente a_H maior.

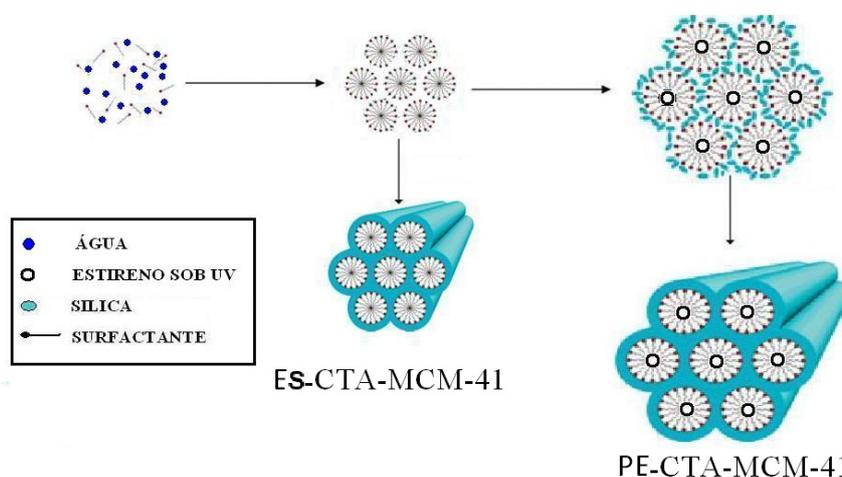
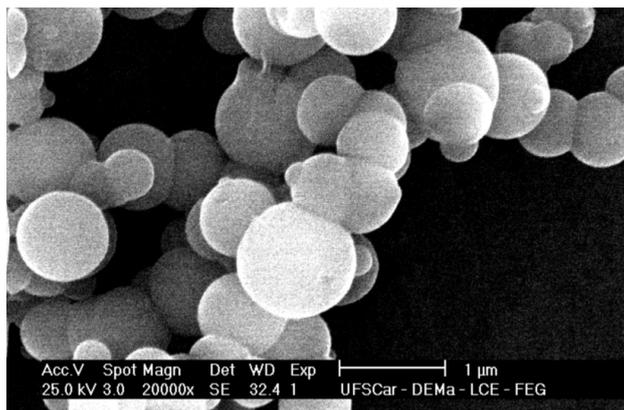


Figura 5.25: Obtenção dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 (Expansão dos poros)

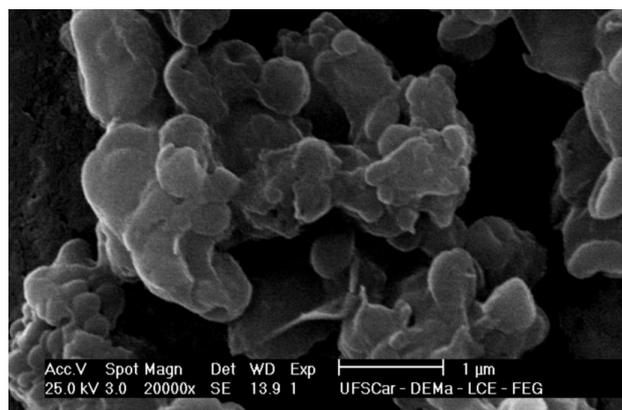
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As propriedades morfológicas da CTA-MCM-41 são dependentes do método de síntese utilizado.

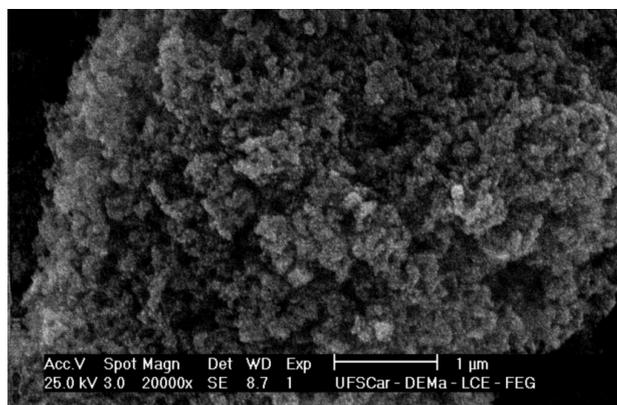
Através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.26) observou-se a formação de partículas esféricas, aglomerados de partículas e placas porosas não uniformes relacionadas aos três métodos utilizados na síntese dos materiais respectivamente Método Grün (TEOS), Método Grün modificado (TEOS) e Método Cheng (Aerosil) sem adição de estireno.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.26: Microscopia eletrônica de varredura as amostras CTA-MCM-41 sem estireno: (a) Método Grün, (b) Grün sem etanol, (c) Método Cheng.

Na próxima seção será feita uma correlação entre a atividade catalítica e a morfologia das partículas de CTA-MCM-41 sem estireno para as amostras sintetizadas pelo Método Grün com adição de estireno via polimerização em emulsão à morfologia das partículas não foi alterada.

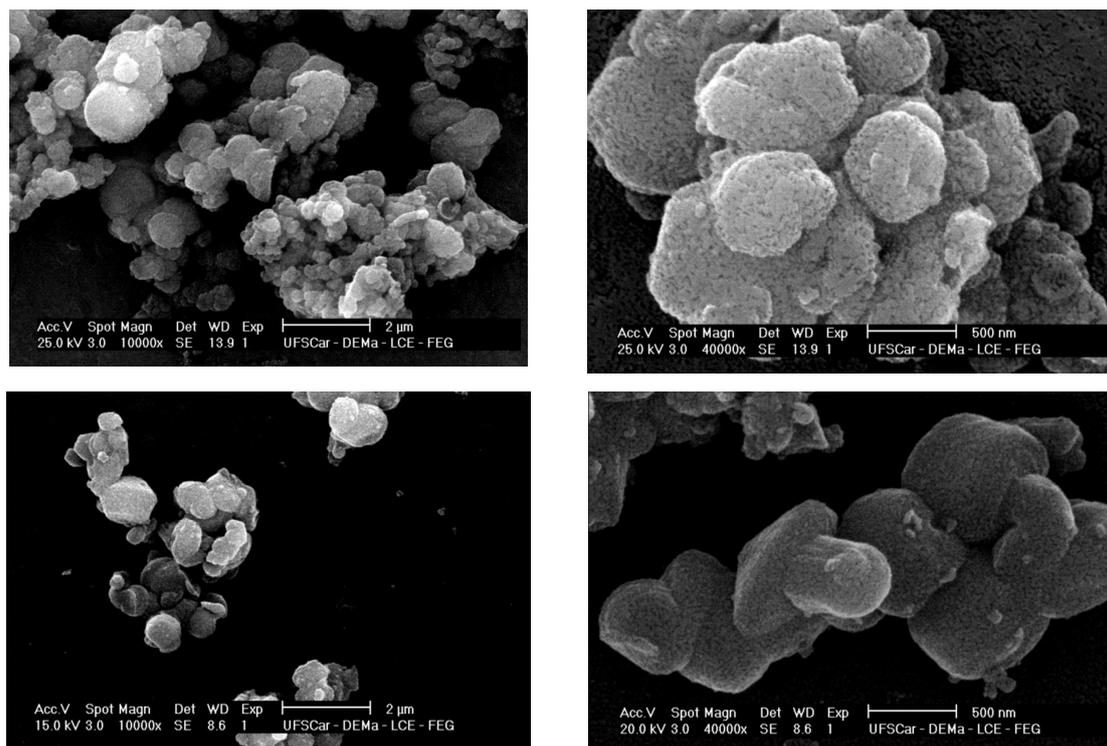


Figura 5.27: Microscopias eletrônicas de varredura e ampliações para PE-CTA-MCM-41 R=0,5 (linha 1) e R=1,5 (linha 2) Método Grün, respectivamente.

Para as amostras sintetizadas pelo Método Cheng com adição de estireno via polimerização em emulsão a morfologia das partículas foi alterada mostrando que a temperatura de síntese (150 °) interfere na morfologia dos aglomerados de partículas promovendo uma sinterização devido à presença do estireno e poliestireno.

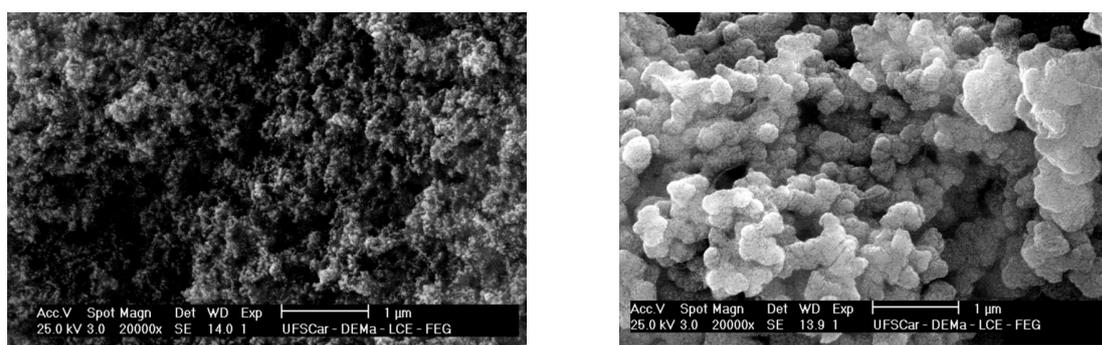


Figura 5.28. Microscopias eletrônicas de varredura e ampliações para PE-CTA-MCM-41 R=0,5 e R=1,5) Método Cheng.

As sílicas PE-CTA-MCM-41 sintetizadas pelo Método Cheng apresentaram aglomerados de partículas maiores comparando as amostras com razão R=0,5 e R=1,5. Este fato é provavelmente atribuído à sinterização da sílica com o estireno.

5.6 Transesterificação de monoésteres

5.6.1 Avaliação catalítica

A seguir serão apresentados os resultados de atividade dos catalisadores CTA-MCM-41 modificados por poliestireno. Posteriormente será apresentado o resultado da estabilidade catalíticas desses novos materiais sintetizados.

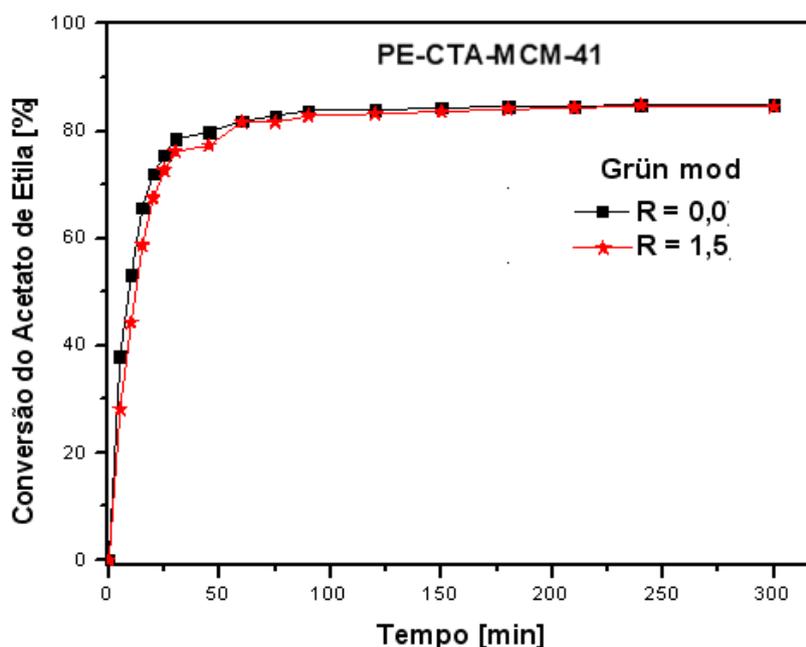


Figura 5.29: Conversão de acetato de etila em função do tempo empregando o catalisador MCM-41 e MCM-41 (Est/CTA =1,5).

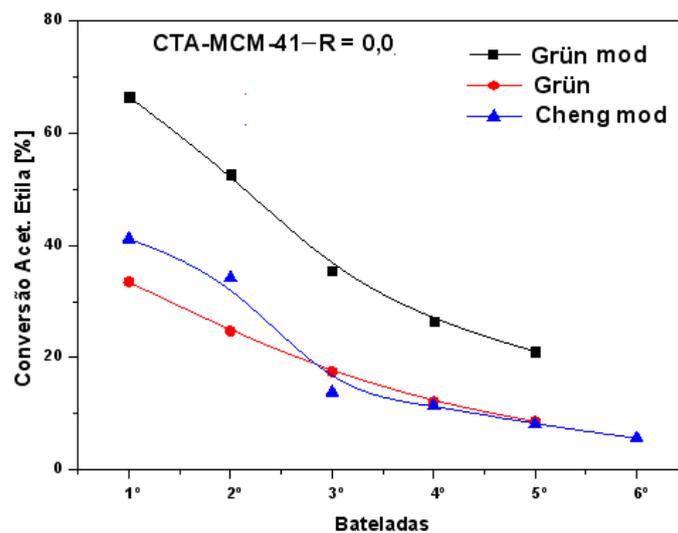
A Figura 5.29 mostra os resultados das curvas cinéticas de transesterificação, para os catalisadores PE-CTA-MCM-41 sintetizados pelo método Grün modificado, R=0,0 e R=1,5. A curva cinética de transesterificação para as duas amostras são semelhantes e pode-se considerar que atingiram o equilíbrio em 100 min. Os dois catalisadores apresentaram uma conversão do acetato de etila superior a 80% com apenas 4% em massa de catalisador nas condições brandas apresentadas anteriormente.

Conclui-se com a Figura 5.29 que a adição do estireno não alterou a cinética da reação de transesterificação.

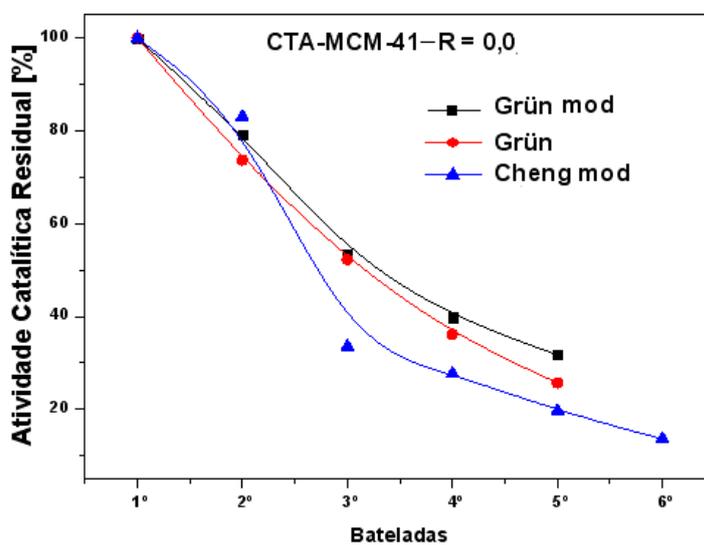
5.6.2 Estabilidade Catalítica

A) Estabilidade Catalítica CTA-MCM-41

Os testes de estabilidade catalítica foram realizados em reator batelada como descrito no item 4.6.1. Primeiramente foi avaliada a estabilidade dos catalisadores CTA-MCM-41 sem adição de estireno através da conversão acetato de etila nos diversos usos na reação de transesterificação para as três metodologias estudadas.



(a)



(b)

Figura 5.30: Avaliação da estabilidade dos catalisadores CTA-MCM-41 sem estireno para três diferentes metodologias de síntese: a) Conversão do Acetato de Etila, b) Atividade catalítica residual.

A Figura 5.30 faz uma comparação entre os resultados de transesterificação obtidos pelo método Grün (G) sem modificações o qual utiliza a fonte de silício TEOS, pelo método Grün modificado (TEOS) e pelo método Cheng modificado que utiliza a fonte de silício Aerosil. As condições reacionais foram: razão metanol/éster (6:1), com 4 % (m/m) de catalisador, a 50 °C e 30 min de reação. Observa-se que os catalisadores Gmod são mais estáveis atingindo conversões de aproximadamente 35% na transesterificação do acetato de etila no seu quinto uso consecutivo, enquanto que, para os catalisadores G e C as conversões de acetato de etila no quinto uso do catalisador são inferiores a 30 %.

Esta estabilidade dos catalisadores pode estar relacionada à morfologia dos aglomerados de partículas gerados através das diferentes fontes de silício empregadas na síntese. Outro fato relevante é a retirada do etanol para os catalisadores do método Grün. Este fato também modificou a morfologia dos aglomerados.

B) Estabilidade dos catalisadores ES-CTA-MCM-41 Método Grün modificado.

Os catalisadores ES-CTA-MCM-41 foram avaliados cataliticamente na reação de transesterificação com intuito de verificar a estabilidade. Comparando a atividade dos catalisadores percebe-se pouca influência da adição de estireno (Figura 5.31)

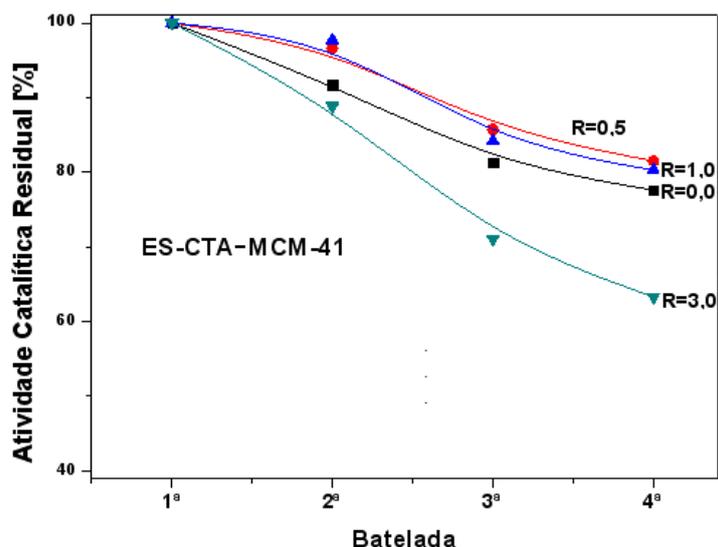


Figura 5.31 Estabilidade dos catalisadores ES-CTA-MCM-41, sem radiação UV, Método Grün.

Observou-se que o simples encapsulamento do estireno nos mesoporos do híbrido CTA-MCM-41 não propiciou melhorias significativas na estabilidade dos catalisadores durante a reação de transesterificação. A atividade do catalisador ES-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA (R) igual a 3,0 mostrou-se menos estável quando comparado com o material a razão $R = 0$.

É importante salientar que a atividade catalítica residual foi usada para comprovar qual o catalisador é verdadeiramente mais estável, pois esta está relacionada com a atividade catalítica inicial.

Com a análise de fisissorção de nitrogênio, observamos uma isoterma do tipo II, típica de adsorção em sólidos não porosos (BARTON et al., 1999). Através da isoterma (Figura 5.32) observa-se que o volume de mesoporos da amostra ES-CTA-MCM-41 se reduz devido à incorporação do estireno nos poros. Similar resultado foi observado por Wang *et al.* (2004) quando se analisam as isotermas de fisissorção dos materiais MCM-41 calcinados, contendo polietileno através de técnicas de polimerização *in situ*.

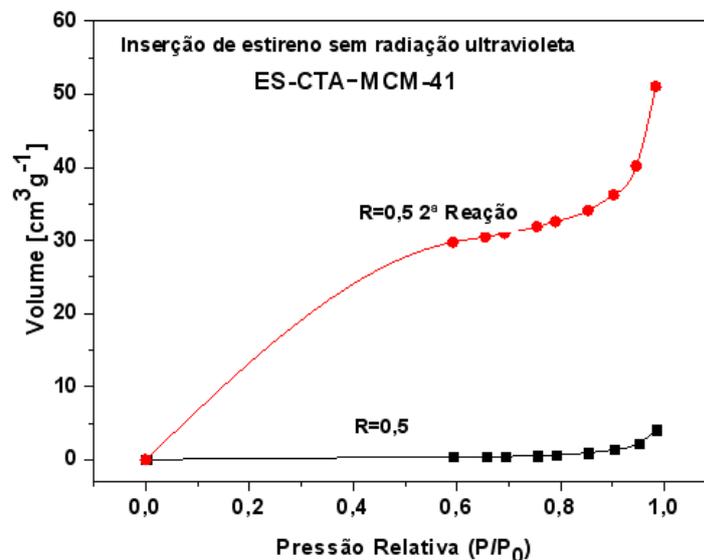


Figura 5.32: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras ES-CTA-MCM-41 razão Est/CTA = 0,5 na tal como sintetizado e após a 2ª reação.

O volume de mesoporos aumenta consideravelmente após o segundo uso do catalisador. Este aumento de volume está relacionado a lixiviação dos cátions CTA^+ para o meio reacional sendo considerado pouca interação do estireno com as caudas do surfactante.

C) Estabilidade dos catalisadores PE-MCM-41 Método Grün modificado

A Figura 5.33 compara a atividade catalítica dos diversos catalisadores PE-CTA-MCM-41, na reação de transesterificação de monoéster, sendo (a) conversão do acetato de etila na transesterificação e (b) a atividade catalítica residual.

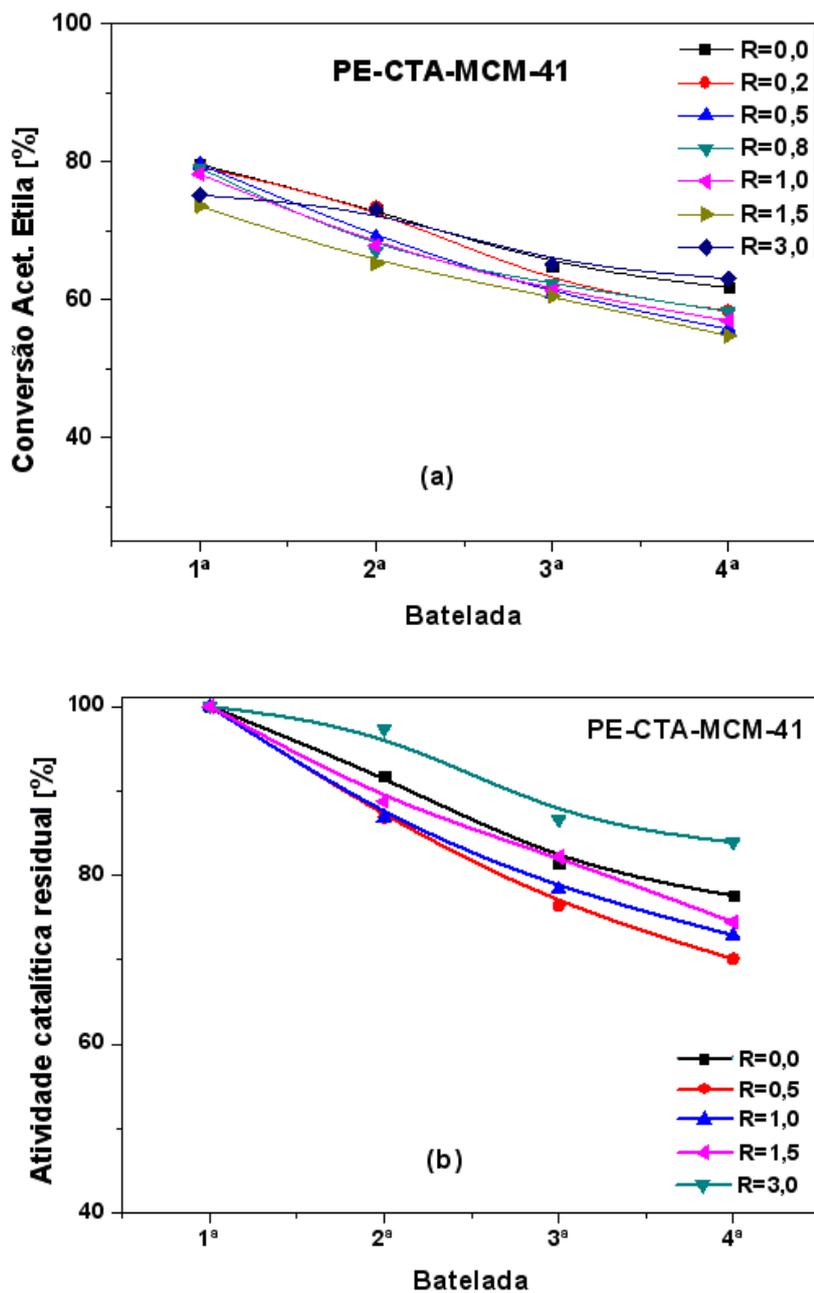


Figura 5.33: Avaliação da estabilidade dos catalisadores PE-CTA-MCM-41(Grün modificado).

Não se pode observar com clareza a influência da razão Est/CTA nos catalisadores com o aumento da estabilidade. O fato é que as conversões estão muito próximas, as quais podem conter erros e causar imprecisão nas análises. Houve a necessidade de se modificar as condições da transesterificação, reduzindo a atividade catalítica inicial para poder diferenciar a atividade catalítica e identificar os melhores catalisadores modificados.

A Figura 5.34 mostra as conversões do acetato de etila obtidas para os catalisadores PE-CTA-MCM-41 após a etapa de extração descrita no item 4.6.2.

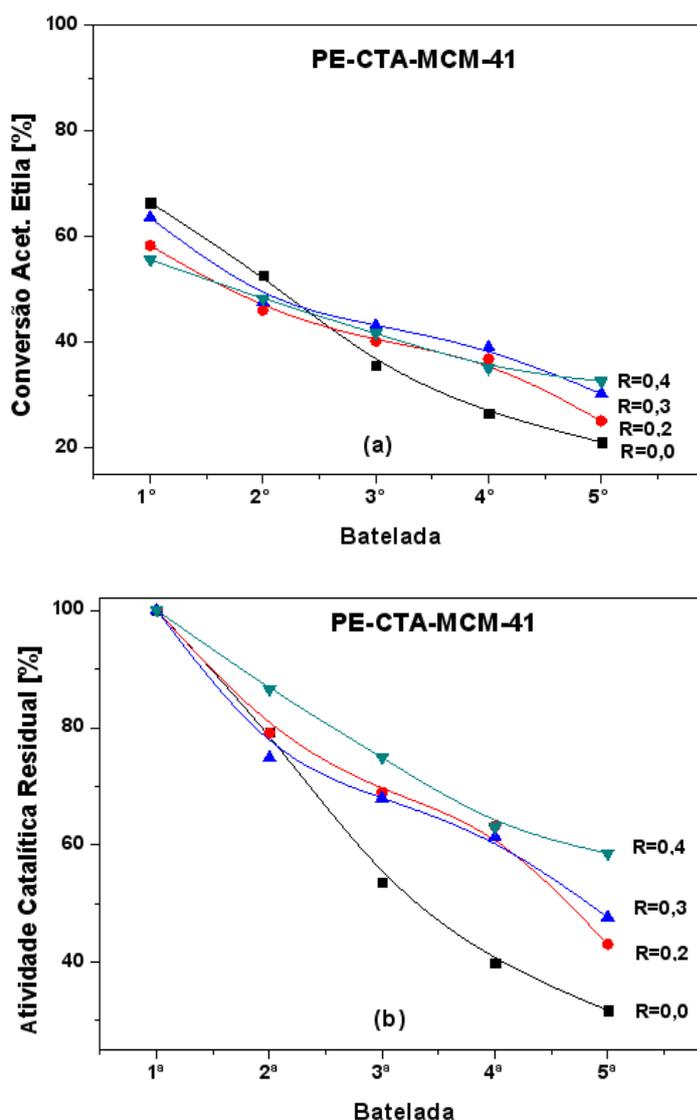


Figura 5.34: Avaliação da estabilidade dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 (Grün modificado com extração).

Pode-se observar principalmente na Figura 5.35 (b) que o aumento da razão Est/CTA (R) na síntese dos catalisadores apresentou contribuição significativa para o aumento da estabilidade do material sendo o catalisador PE-CTA-MCM-41 $R = 0,4$ o material mais estável cataliticamente. Outra observação é que se pode diferenciar melhor os novos materiais, pois as conversões estão mais baixas devido à etapa de extração realizada antes da reação de transesterificação.

Aumentando a razão Est/CTA nos catalisadores PE-CTA-MCM-41 observa-se diminuição na atividade e estabilidade catalítica (Figura 5.35), onde se comparou as razões Est/CTA = 0,0; 0,4 e 1,5.

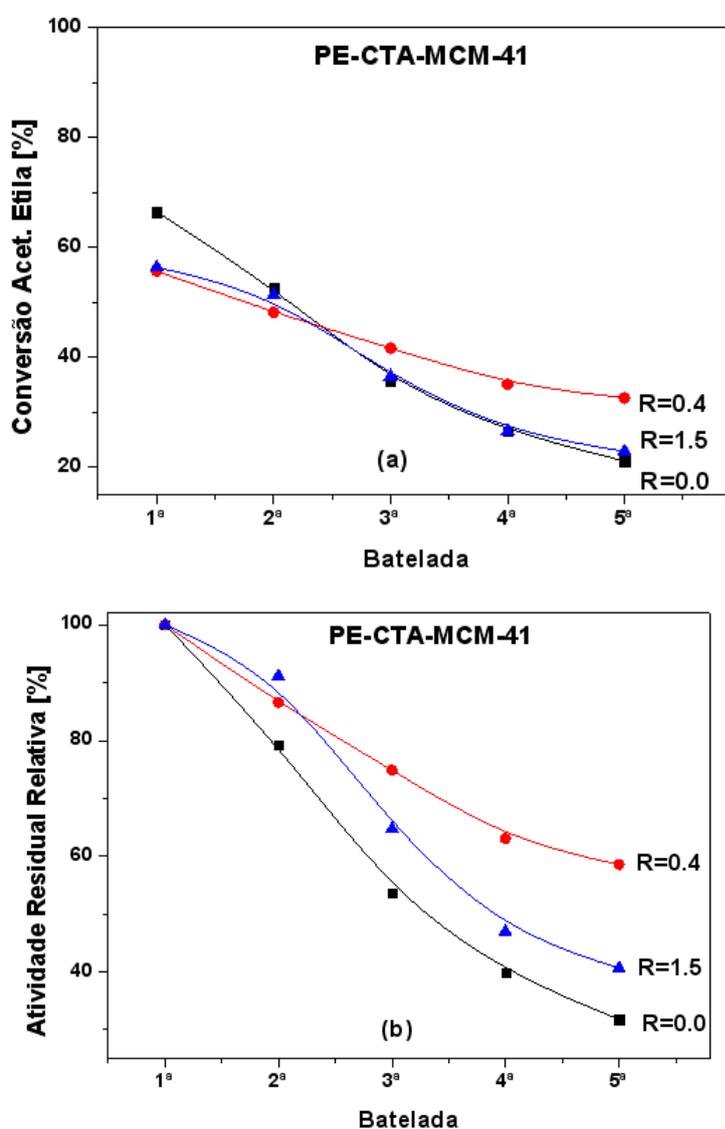


Figura 5.35: Avaliação da estabilidade dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual 0,0; 0,4 e 1,5.

As conversões iniciais mais baixas obtidas nos materiais com adição de estireno comparada à conversão inicial da CTA-MCM-41 ($R = 0,0$), pode estar relacionada com o grau de organização do material. A diminuição do grau de organização da MCM-41 é uma relação direta com a largura à meia altura dos picos de difração, significa menores densidades de sítios como pode ser observado na Figura 5.36 abaixo, o que leva a menores conversões de acetato de etila na transesterificação.

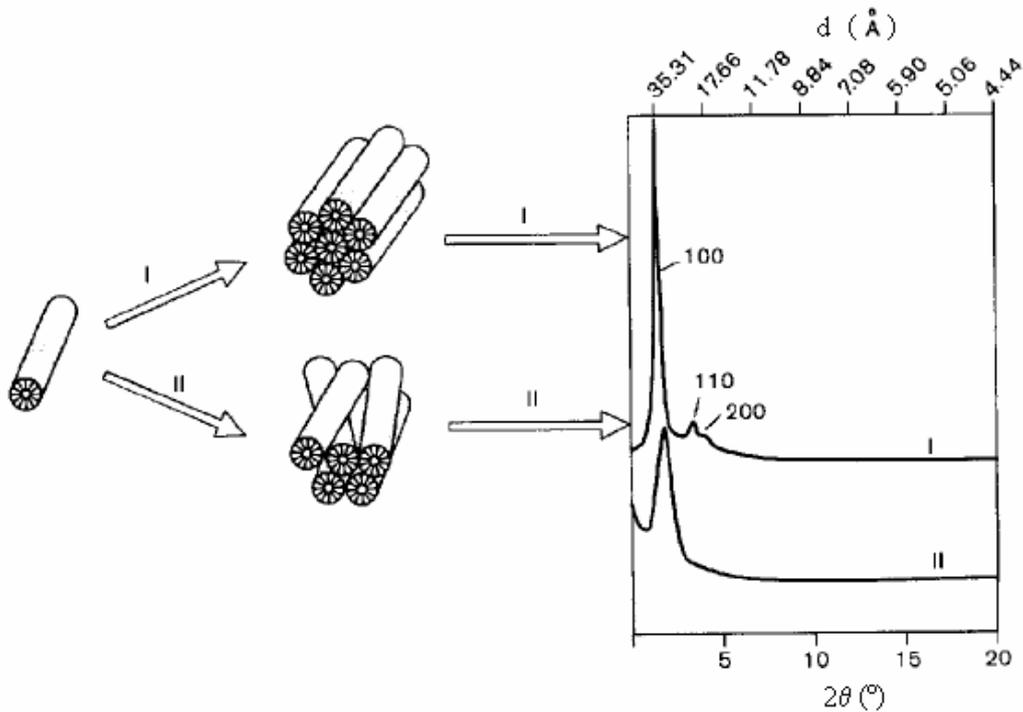


Figura 5.36 Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma (BRINKER, 1996).

A análise de fisissorção de nitrogênio para o catalisador PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual a 1,0 sintetizada pelo Método Grün nos revela uma interação física entre o polímero ocluído nos poros da CTA-MCM-41 com as caudas do surfactante. Como podemos notar na Figura 5.37, no quarto uso consecutivo o catalisador permanece com um volume de poros pequeno atingindo o objetivo de estabilização do catalisador através das caudas hidrofóbicas deste.

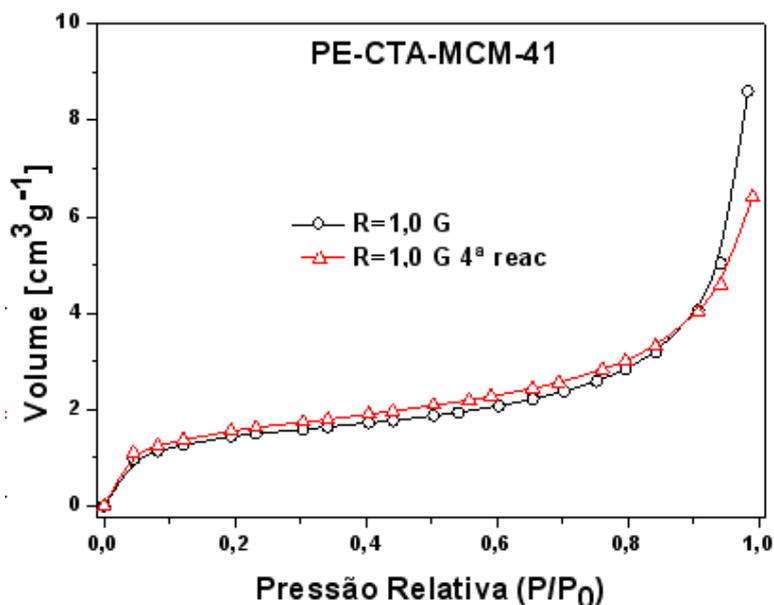


Figura 5.37: Isoterma de adsorção de nitrogênio para o catalisador PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual 1,0.

A análise termogravimétrica dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 com razões molares Est/CTA igual a 0,0 e 0,5 após a transesterificação mostra que o catalisador com estireno contém uma maior quantidade de material orgânico (Figura 5.38).

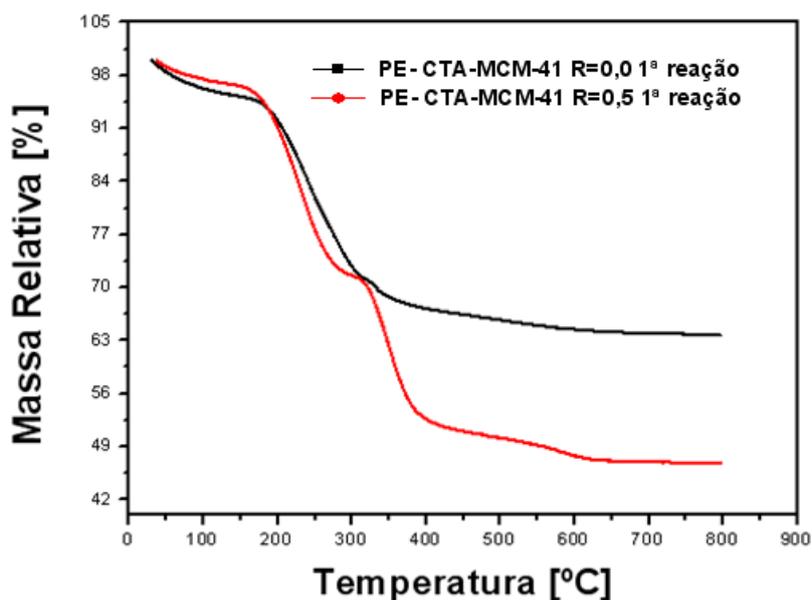


Figura 5.38: Análise termogravimétrica dos materiais CTA-MCM-41 e PE-CTA-MCM-41.

Segundo Gomes (2005) a perda de massa abaixo de 120 °C (região I) é atribuída à água fisissorvida entre os aglomerados de partículas. A perda de massa entre 120 e 318 °C (região II) é atribuída à decomposição dos cátions orgânicos. Entre 318 e 385 °C

(região III) ocorre uma combustão de compostos orgânicos residuais. Acima de 385 °C (região IV) ocorre perda de massa, que corresponde à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (desidroxilação). A quantidade residual de massa é atribuída à sílica.

D) Estabilidade para os catalisadores PS-MCM-41 Método Grün modificado

Para os híbridos PS-CTA-MCM-41 os resultados de transesterificação estão apresentados na Figura 5.39.

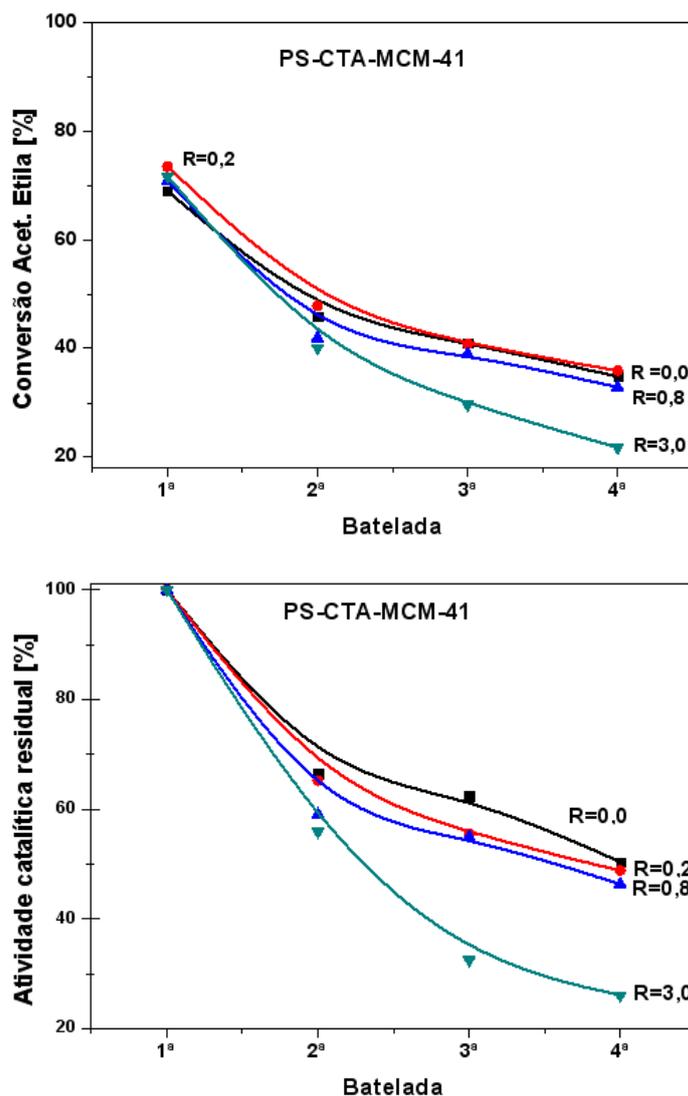


Figura 5.39: Avaliação da estabilidade dos catalisadores PS-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual 0,0; 0,2; 0,8 e 3,0.

Para os materiais sintetizados pela rota polimerização pós-síntese não foram evidenciadas melhorias significativas na estabilidade dos catalisadores na transesterificação do acetato de etila. Os resultados de conversão na transesterificação mostram que as modificações feitas na síntese desses materiais não conferiram estabilidade catalítica mostrando-se semelhantes aos catalisadores não modificados. Apenas a PS-CTA-MCM-41 $R=3,0$ apresentou uma curva mais acentuada para a desativação catalítica.

E) Estabilidade para os catalisadores PE-MCM-41 Método Cheng

Os catalisadores sintetizados pelo método Cheng apresentaram os melhores resultados relacionados à estabilidade na transesterificação comparados com o Método Grün Modificado.

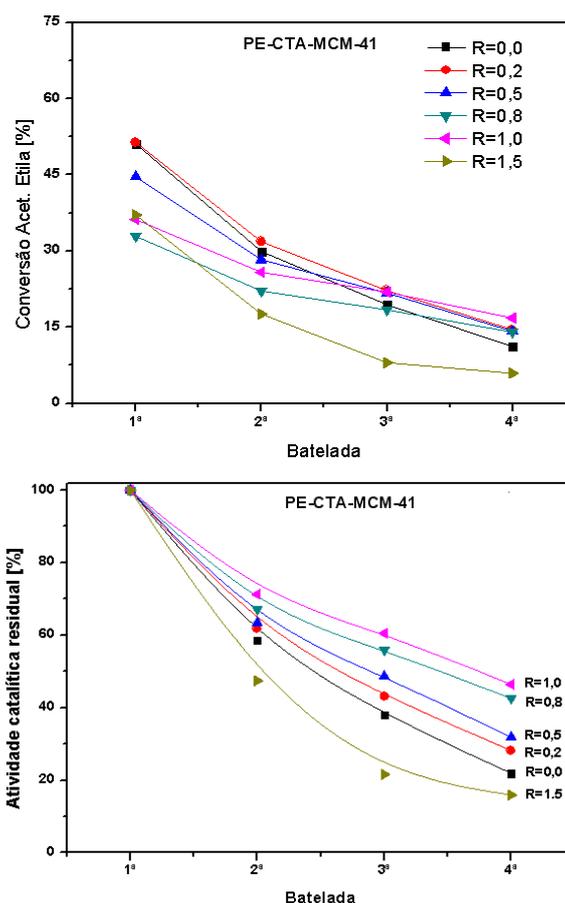


Figura 5.40: Avaliação catalítica e estabilidade dos catalisadores PE-CTA-MCM-4, sintetizados pelo Método de Cheng.

Inicialmente as conversões (1ª batelada) foram inferiores à conversão dos outros catalisadores sintetizados pelo Métodos Grün modificado.

O gráfico de conversão obtido (Figura 5.40) manteve uma sequência crescente em relação à presença do poliestireno nos canais da CTA-MCM-41. À medida que se aumenta a razão de estireno na síntese da PE-CTA-MCM-41 (Método Cheng), se observa maior estabilidade para os catalisadores sintetizados por essa metodologia.

Pode-se observar na Figura 5.40 que o catalisador PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual a 1,5 é o menos estável, por esse motivo não será apresentado o teste de estabilidade para o catalisador PE-CTA-MCM-41 com $R=3,0$.

Todos os demais catalisadores $R [0,2; 1,0]$ se mostraram mais estáveis que a CTA-MCM-41 $R=0,0$.

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 sintetizadas pelo método Cheng são apresentadas na Figura 5.41.

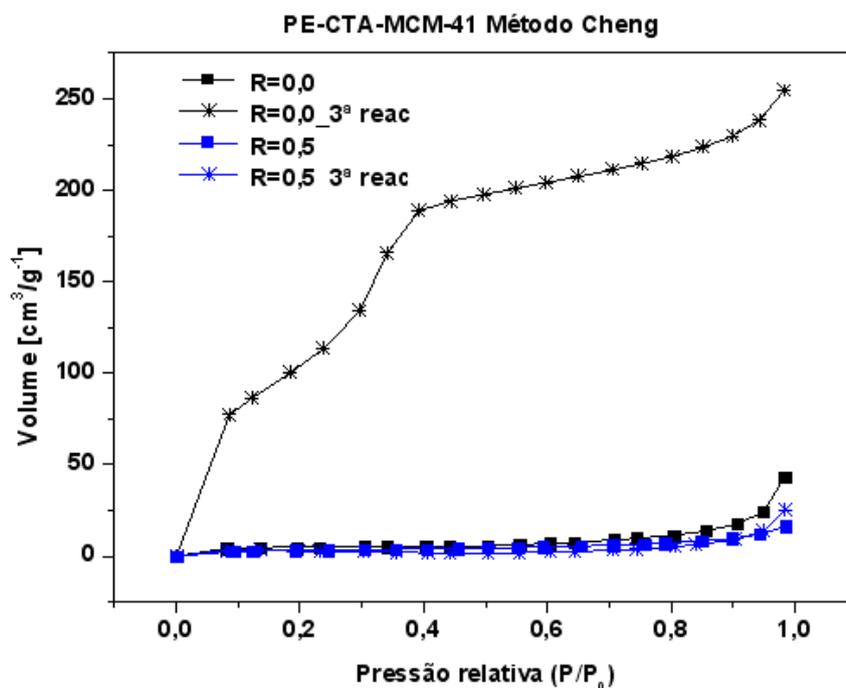


Figura 5.41: Isoterma de adsorção de nitrogênio para o catalisador PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual a 0,0 e 0,5 pelo método Cheng.

Com a análise de fisissorção de nitrogênio, observamos uma isoterma do tipo II para os catalisadores antes da reação. Após a reação o catalisador sem o poliestireno aumenta seu volume de poros tornando uma isoterma do tipo IV que é encontrada

quando a adsorção ocorre em pós não mesoporosos (BARTON, 1999). A isoterma para os catalisadores PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual a 0,5 não apresentou modificação mantendo o perfil de isoterma do tipo II.

A razão C/N para as amostras de CTA-MCM-41 com razão Est/CTA=0,5 após os sucessivos usos estão apresentadas na Tabela 5.12. Essa análise foi realizada para verificar se a lixiviação do estireno e do CTA⁺ é proporcional à composição, ou seja, se após os reusos os catalisadores mantêm a mesma razão molar C/N experimental.

Tabela 5.12: Análise elementar para a CTA-MCM-41

Análise Química						
Amostra	N	C	H	C/N	N/Si	Est/CTA _{exp}
	m/m %	m/m %	m/m %	Razão molar		Razão molar
R=0,5	2,06	43,3	7,8	24,4	0,19	0,70
R=0,5 (lixiviada)	3,05	62,6	10,9	23,9	0,56	0,62
R=0,5 (2º uso)	2,52	37,7	7,9	17,4	0,21	0,19
R=0,5 (3º uso)	1,64	28,1	5,8	20,0	0,11	0,13

Verificou-se que as razões estireno Est/CTA não se mantiveram após os diversos usos dos catalisadores na reação de transesterificação. Isso informa que a lixiviação não acontece na mesma proporção para os constituintes dos materiais híbridos. Uma fração maior do estireno é lixiviada enquanto parte do cátion CTA⁺ permanece na fase sólida.

A amostra PE-CTA-MCM-41 (R=0,5 lixiviada) apresentou uma razão molar CTA/Si igual a 0,56, entretanto este valor não representa de fato que uma maior quantidade de sítios básicos está em contato com os reagentes.

5.6.3 Lixiviação do cátion CTA⁺

Os resultados do teste de lixiviação estão apresentados na Figura 5.42 e mostram que, a quantidade de CTA⁺ que é lixiviada possui uma atividade catalítica significativa ($\geq 60\%$), utilizando o filtrado obtido da lixiviação do metanol (item 4.6.3). Os cátions CTA⁺ lixiviados para o metanol, possivelmente formam a espécie CTA⁺CH₃O⁻, cujo ânion é ativo na transesterificação e considerada catálise homogênea.

Conversões em fase homogênea para catalisadores CTA-MCM-41 em outras reações também foram observados por Martins *et al.* (2008).

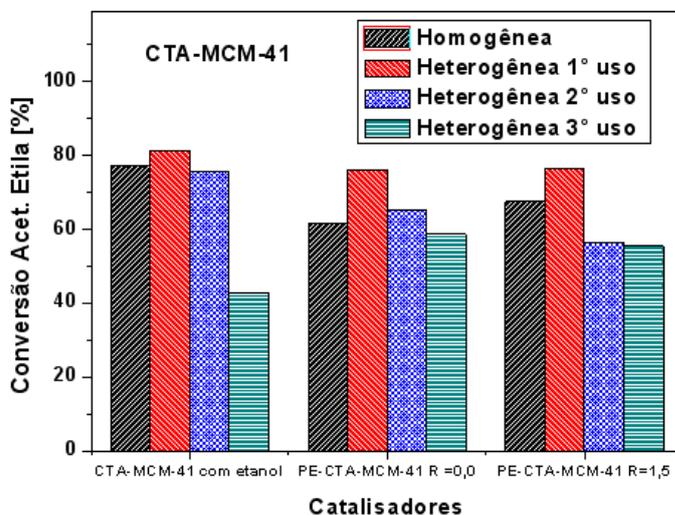


Figura 5.42 Transesterificação em fase homogênea e heterogênea.

Fabiano *et al.* (2010) também realizaram testes de lixiviação e afirmaram que a reação de transesterificação catalisada por esses materiais, sem uma prévia estabilização dos cátions CTA^+ , ocorre tanto na fase heterogênea quanto na homogênea. A fim de verificar se a transesterificação com os catalisadores CTA-MCM-41 ocorrem em fase homogênea, realizou-se o teste (item 4.6.3).

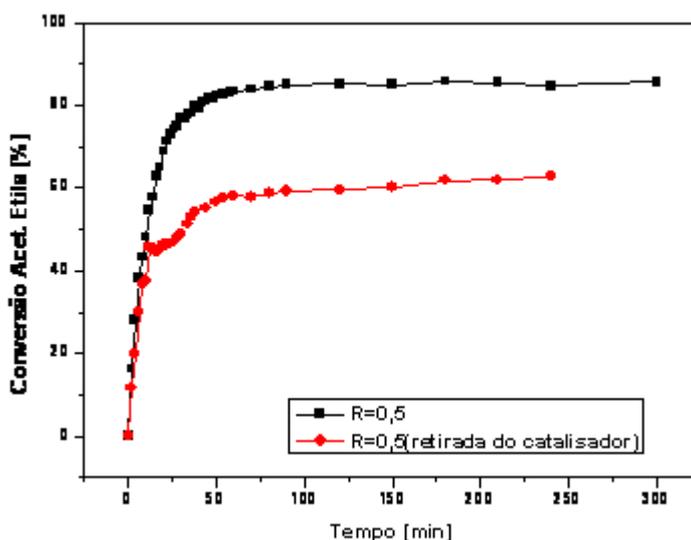


Figura 5.43: Verificação da contribuição da catálise homogênea na transesterificação para os catalisadores CTA-MCM-41 R=0,5.

A Figura 5.43 mostra a cinética da reação de transesterificação após a retirada do catalisador mostrando que os catalisadores utilizados após a etapa de lixiviação se mantêm ativos.

Após a retirada do catalisador do meio reacional, a reação prossegue apresentando um aumento da atividade catalítica por meio da contribuição da catálise homogênea.

6. CONCLUSÕES

As novas rotas de síntese utilizadas: inserção de estireno, polimerização em microemulsão, polimerização pós-síntese foram efetivas na obtenção dos novos materiais CTA-MCM-41.

As técnicas de caracterizações utilizadas: o espalhamento de raios X a ângulos pequenos, difração de raios X, espectroscopia na região de infravermelho e análise química confirmaram que o monômero estireno é emulsificado pelo surfactante, permanecendo no interior hidrofóbico das micelas e, após submissão à radiação ultravioleta, parte do polímero continua emulsificados provocando a expansão da estrutura. Pode-se comprovar esta expansão observando o deslocamento a ângulos pequenos da curva referente à difratometria de raios X.

As avaliações catalíticas mostram que os novos catalisadores heterogêneos CTA MCM 41 possuem força básica suficiente para realizar a transesterificação, isso é devido à presença do ânion silóxi na superfície do material.

Os novos catalisadores PE-CTA-MCM-41 sintetizados pelo método de Cheng (polimerização em microemulsão) apresentaram maior estabilidade nas reações de transesterificação quando comparadas ao Método Grün modificado.

O método Grün modificado apresenta vantagens relacionadas à síntese dos materiais estudados. Este método de síntese é realizado a temperaturas baixas (30°C) e a concentração do surfactante CTABr na mistura reacional não contribui para o aumento elevado da viscosidade, podendo o sistema de agitação, durante a síntese, ser conduzido por agitação magnética. Os difratogramas deram excelentes graus de organização, porém altos teores de estireno afetam o grau de organização dos materiais a longa distância.

Os materiais submetidos à radiação ultravioleta (pós-síntese), quando comparados a CTA-MCM-41 sem a adição de estireno, não apresentaram mudanças significativas quanto à difração de raios X ou quanto à atividade e estabilidade catalítica.

O catalisador PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA = 0,4 sintetizado pelo método Grün, apresentou-se mais estável para a reação de transesterificação, mostrando que o objetivo da fixação das caudas do surfactante através da polimerização do estireno no interior das micelas foi alcançado. Além disto, todos os catalisadores

PE-CTA-MCM-41 [0,0; 3,0] sintetizados pelo método Grün modificado apresentaram melhor estabilidade quando comparados aos catalisadores sintetizados tal como sintetizado por Grün *et al.* (1999), com adição de etanol, sendo que esse fato pode ser relacionado à morfologia dos aglomerados de partícula da CTA MCM-41 formados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Modificar as condições da reação de transesterificação, modificando a razão metanol/éster de 6 para 2, diminuindo assim a conversão dos catalisadores e tornando mais evidente a diferença na atividade catalítica.
2. Avaliar o catalisador PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA < 0,4 na transesterificação com reagentes mais semelhantes aos ésteres de óleos vegetais:
 - Ésteres do glicerol, (por exemplo, triacetina).
3. Utilizar a técnica de caracterização espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) para caracterizar a basicidade dos materiais.
4. Utilizar a técnica de caracterização ressonância magnética nuclear de carbono para complementar comprovação do estireno e poliestireno nos mesoporos das sílicas.

REFERÊNCIAS

- Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D.G.; Lebel, N.A.; Stevens. Química Orgânica. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- Altiparmak, D.; Keskin, A.; Koca, A.; Gürü, M. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends. Bioresource Technology, p.1-6. 2006.
- Andrade, J. B.; Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. de P.; *J. Braz. Chem. Soc.* 2005, 16, 1313-1330. Journal of Brazilian Chemical Society, v.16, p.1313-1330. 2005.
- Antonietti, M.; Landfester, K.; Polyreactions in Miniemulsion. Prog. Polym Sci, v.27, p.689-757. 2002.
- Anwander, R. Surface Organometallic Chemistry at Periodic Mesoporous Silica. Chem. Mater., v.13, p.4419-4438. 2001.
- Araújo, J. A. Avaliação do CTA-MCM-41, modificado por metacrilatos, na transesterificação de monoéster, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- Aswal, V. K.; Goya L, P. S.; Amenitsch, H.; Bernstorff, S. Counterion condensation in ionic micelles as studied by a combined use of SANS and SAXS. Journal of Physics., v. 63, p. 333-338, 2004.
- Ban, T., Mitaku, H., Suzuki, C., Matsuba, J., Ohya, Y., Takahashi Y. Silicalite-I Synthesis from Silicate Aqueous Solutions Including Amines as a Base. Journal of Porous Materials, v.12, p.255-263. 2005.
- Barthomeuf, D. J. Phys. Chem. B, v.88, p.42. 1984.
- Barton, T. J.; Bull, L. M.; Klemperer, W. G.; Loy, D. A.; McEnaney, B.; Misono, M.; Monson, P. A.; Pez, G.; Scherer, G. W.; Vartuli, J. C.; Yaghi, O. M.. Tailored Porous Materials. Chem. Mater., v.11, p.2633-2656. 1999.
- Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.-W.; Olson, D.H.; sheppard, E.W.; Mccullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L.. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating. J. Am. Chem. Soc., v.114, p.10834 – 10843. 1992.
- Behrens, P., Glaue, A.; Haggemüller, Ch., Schechner, G. Structure directed materials syntheses Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas. Solid State Ionics, v.101-103, p.255-260. 1997.
- Beynese, C. R.; Herve, H.; Martene, J. US Patent 5,508,457 (1996)

- Bhaumik, A.; Tatsumi T. Organically modified titanium-rich Ti-MCM-41, efficient catalysts for epoxidation reactions. J. Catal., v.189, p.31-39. 2000.
- Biz, S.; Occelli, M. L. Catal. Rev. Sci. Eng., v.40, p.329. 1998.
- Blin, J. L.; Grignard, J.; Zimny, K.; Stébé, M. J. Investigation of the C₁₆(EO)₁₀/decane/water system for the design of porous silica materials. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v.308, p.71-78. 2007.
- Blin, J. L.; Otjacques, C.; Herrier, G.; Su, B. Pore Size Engineering of Mesoporous Silicas Using Decane as Expander. Langmuir, v.16, p.4229-4236. 2000.
- Blin, J. L.; Su, B. L. Su. Tailoring Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas Using One or Two Organic Auxiliaries as Expanders. Langmuir, v.18, p.5303-5308. 2002.
- Botan, R.; Nogueira, T. R.; Lona, L. M. F.; Wypych, F. Síntese e caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno: Hidróxido Duplo Lamelar via polimerização in situ. Polímeros, v. 21, p. 34-38, 2011
- Brinker, C. J. Porous Inorganic Materials, v.1, p.798-805. 1996.
- Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc., v.60, n.309-319. 1938.
- Cai, Q.; Lin, W. Y.; Xiao, F. S.; Pang, W. Q.; ;Chen, X. H.; Zou, B. S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. Microporous Mesoporous Mater., v.32, p.1-15. 1999.
- Campos, A. A. Compósitos Micro/Mesoestruturados Tipo Zeólita ZSM-5/SBA-15. Universidade Federal de São Carlos, 2004. 96 p.
- Canakci, M.; Gerpen, V. Biodiesel production via acid catalysis. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v.5, p.1203-1210. 1999.
- Capek, I. Microemulsion polymerization of styrene in the presence of a cationic emulsifier. Advances in Colloid and Interface Science, v.92, p.195-233. 2001.
- Capek, I.; Fouassier, J. P. Kinetics of photopolymerization of butyl Acrylate in direct micelles. Eur. Polym. J., v.33, p.173-181. 1996.
- Cardoso, A. L. H.; Cardoso, A.; Galembeck, F. Obtenção e Caracterização de Látex Copoliméricos. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 1992.
- Cheng, C. F.; Park, D. H.; Klinowski, J. Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41. J. Chem. Soc. Faraday Trans., v.93, p.123. 1997.

- Colombié, D.; Sudol, D. E.; El-Aasser, M. S. Role of Mixed Anionic-Nonionic Systems of Surfactants in the Emulsion Polymerization of Styrene: Effect on Particle Nucleation. Macromolecules, v.33, p.7283-7291. 2000.
- Colthup, N. B. Daly, L. H., Wiberley S. E, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3^a ed., Academic Press, San Diego-USA. 1990.
- Contant, S. Modelagem de Reatores de Polimerização: Determinística e por Redes Neurais. Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2007.
- Cullity, D. B. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Pub. 1967.
- Cundy, C. S. e P. A. Cox. Microporous Mesoporous Mater., v.82, p.1. 2005.
- Davis, M. E. e R. F. Lobo. Chem. Mater., v.4, p.756. 1992.
- di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res., v.45, p.3009-3014. 2006.
- Doyle, A. M.; Ahmed, E.; Hodnett, B. K.. The evolution of phases during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48. Catal. Today, v.116, p.50-55. 2006.
- Edler, K.J.; Brennana, T.; Roser, S.J.; Mann, S.; Richardson, R.M. Formation of CTAB-templated mesophase silicate films from acidic solutions. Microporous and Mesoporous Materials v. 62,p. 165-175, 2003.
- Fabiano, D. P. Síntese e Avaliação de Sílica Tipo M41S Contendo Cátions CTA⁺ em Transesterificação Catalítica. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- Fabiano, D. P.; Hamad, B.; Essayem, N.; Cardoso, D.. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. J. of Catal. v.276, p.190-196. 2010.
- Felizardo, P.; Correia, P.; Maria, J. N.; Raposo, I.; Mendes, J. F.; Berkemeier, R.; Bordado, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. Waste Management, v.26, p.487-494. 2006.
- Felizardo, P. M. G.; Berkemeier, R.; Bordado, J.; Correia, M. J. Produção de Biodiesel a partir de Óleos Usados de Fritura. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, RJ, Brasil, 13 a 16 de outubro de 2003.
- Feng, Z.; Xiong, G.; Li, J.; Yang, Q.; Ying, P.; Xin, Q.; Li, C. UV resonance Raman spectroscopic studies on the genesis of highly dispersed surface molybdate species on alumina, J. Phys. Chem. B, v.15, p.3581, 2000.

- Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M.; Smith, J. V. Silicalite, a new hydrophobic crystalline. Nature, v.271, 09/02/1978, p.271. 1978.
- Franco, F. H. Síntese de macro-agentes de transferência de cadeia do tipo PEO-RAFT e sua utilização na polimerização em miniemulsão do estireno. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- Gan, L. M.; Chew, C. H.; Ng, S. C.; Loh, S. E. Polyimerization of Methacrilate in Ternary Systems: Emulsion and Microemulsion. Langmuir, v.9, p. 2799-2803, 1993.
- Gies, H.; Marler, e B. Zeolites, v.12, p.42. 1992.
- Gilbert, R. G., Ed. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Aproach, Academic Press. London ed. 1995.
- Gomes, E. L. Síntese de Peneiras Moleculares Contendo Nióbio ou Titânio e Aplicação em Epoxidação Catalítica, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- Gonzalez, W. A.; Nunes, P. P.; Ferreira, M. S.. Biodiesel a partir de óleos vegetais. Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas, 2006.
- Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41materials: control of porosity and morphology. Microporous Mesoporous Mater., v.27, p.207-216. 1999.
- Guo, J.; Han, A.J.; Yu, H.; Dong, J.-P.; He, H.; Long, Y.C. Microporous Mesoporous Mater., v.94, p.166. 2006.
- Güven, G.; Tuncel, A.; Piskin, E.. Monosized cationic nanoparticles prepared by emulsifer-free emulsion polymerization. Colloid Polym. Sci., v.282, p.708-715. 2004.
- He, J.; Shen, Y.; Evans, D. G. A nanocomposite structure based on modified MCM-48 and polystyrene. Microporous Mesoporous Mater., v.109, p.73-83. 2008.
- Huo, Q.; Margolese, D. L.; Ciesla, U.; Leonowicz, M. E.; Feng, P. G., T.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chemelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. . Chem. Materials, v.6, p.1176-1191. 1994.
- Currie, L.A.; IUPAC Commission on Analytical Nomenclature; Pure Appl. Chem. 1995
- Knothe, G.; Gerpen, V.; Krahl, J.; Pereira, L. R. Biodiesel: The use of vegetable Oils and their derivatives as alternative diesel fuels, ed. Zaragoza Acirbia Espanha. 2006.
- Knothe, G.; Gerpen, H. V.; Krahl, J. (Ed.) The biodiesel handbook. Illinois: AOCS PRESS, 2005.

- Kohler, H. H.; Stranad, J.; Heindl, A. Effect of Aromatic Solubilisates on the Shape of CTABr Micelles. J. Phys. Chem., v.97, p.742-746. 1993.
- Koller, H.; Lobo, R. F.; Burkett, S. L.; Davis, M. E.. J. Phys. Chem. B, v.99, p.12588. 1995.
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; W.J., R.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized bay a liquid-crystal template mechanism. Nature., v.359, p.710-712. 1992.
- Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. A unified interpretation of high-temperature pore size expansion process in MCM-41 mesoporous silicas. J. Phys. Chem. B, v.103, p.4590-4598. 1999.
- Kubota, Y.; Ikeya, H.; Sugi, Y.; Yamada, T.; Tatsumi, T. J. Mol. Catal. A: Chem, v.249, p.181. 2006.
- Kubota, Y.; Nishizaki, Y.; Ikeya, H.; Saeki, M.; Hida, T.; Kawazu, S.; M.Yoshida; Fujii, H.; Sugi, Y. Microporous Mesoporous Mater., v.70, p.135. 2004.
- Kunieda, H.; Ozawa, K.; Huang, L.K. J. Phys. Chem. B, v.102, p.831. 1998.
- Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M. Formulation and Stability Mechanism polymerizable Miniemulsions. Macromolecules, v.32, p.5222-5228. 1999.
- Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. J. Am. Chem. Soc., v.78, p.1161-1165. 2001.
- Li, H; Cao, Y. Micellar solutions of amphipathic copolymers based on carboxymethyl cellulose. Polym Int., v.52, p.869-875, 2003.
- Llewellyl, P. L.; Ciesla, U.; Decher, H.; Stadler, R.; F. Schuth, F.; Unger, K. K.. Stud. Surf. Sci. Catal., v.84, p. 2013-2020. 1994.
- Lucente, A. G. B. Estudo da Copolimerização em Mini Emulsão De Metacrilato de Metila/Metacrilato de Etila. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- Luna, J. F. e U. Schuchardt. Química Nova, v.24, p.885-892. 2001.
- Ma, F.; M. A. Hanna. Biodiesel production: a review. Bioresour. v.70, p.1-15. 1999.
- Macedo, A. L. O. Desenvolvimento de Látices Nitrílicos Carboxilados. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errzu, A. F. Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable. Energy Reviews, p.1-12. 2005.

- Marinangelo, G. Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólido., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- Marques, A. L. S.; Monteiro, J. L. F.; Pastore, H. O. Microporous Mesoporous Mater. v.32, p.131. 1999.
- Martins, L., Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica. Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- Martins, L.; Boldo, R. T.; Cardoso, D. Microporous Mesoporous Mater. 2007.
- Martins, L.; Bonagamba, T. J.; Azevedo, E. R. d.; Bargiela, P.; Cardoso, D. Appl. Catal. A., v.312, p.77. 2006.
- Martins, L. e D. Cardoso. Quim. Nova, v.29, p.358. 2006.
- Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah, R. W. Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra. New Jersey, John Wiley & Sons. 2003
- Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.10, p.248-268. 2006.
- Meier, W. M.; Baerlocher C. H. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier. 2001.
- Meier, W. M.; Olson D. H. Zeolites, v.17, p.1. 1996.
- Meier, W. M.; D. H. Olson. Atlas of zeolite structure types. v.201. 1992.
- Moller, K.; Bein, T.. Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts. Chem. Mater., v.10, p.2950-2963. 1998.
- Moraes, R. P. Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.
- Nagy, J. B.; Bodart, P.; Hannus, I.; Kiricsi, I. Synthesis, chacterization and use of zeolitic microporous materials. Hungria, Ed. DecaGen Ltd. 1998.
- Obregón, C. L. Obtenção de biodiesel através de transesterificação enzimática: energia alternativa para auto-desenvolvimento: <http://www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/biodiesel-transesterificacaoenzimatica-energia-alternativa-desenvolvimento-1.htm>, 2004.
- Odian, G., 1991. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons, 3a ed., EUA.

- Oliveira, A. C., L. Martin., Cardoso, D. Catalytic Basic Properties of As-synthesized Molecular Sieves in Knoevenagel Condensation. Microporous Mesoporous Mater. v.120, p. 206–213. 2009.
- Oye, G.; Sjöbloma, J.; Stöcker, M. A multivariate analysis of the synthesis conditions of mesoporous materials. Microporous Mesoporous Mater., v.34, p.291-299. 2001.
- Parente, E. J. S. Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado. Fortaleza. 2003
- Pérez, C. N.; Moreno, E.; Henriques, C. A.; Valange, S.; Gabelica, Z.; Monteiro, J. L. F. On the Stability of MCM-41 after Ion-exchange and Impregnation with Cesium Species in Basic Media. Microporous Mesoporous Mater., v.41, p.137-148. 2000.
- Pinnavaia, T. J.; Kim, S. S.; Zhang, Z.; Liu, Y. International Zeolites Conference, 2004. 14-24 p.
- Plá, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. Indic. Econ. FEE, v.30, p.179-190. 2002.
- Pool, R.; Bolhuis, P. G. Accurate free energies of micelle formation. Journal of Physical Chemistry B, v. 109, n. 14, p. 6650-6657, 2005.
- Puig, J. E.; Luna, V. H. P.; González, M. P.; Macías, E. R.; Rodríguez, B. E.; Kaler, E. W. Comparison of oil-soluble and water-soluble initiation of styrene polymerization in a three-component microemulsion. Colloid Polym. Sci., v.271, p.114-123. 1993.
- Ruggles, J. L.; Gilbert, E. P.; Holt, S. A.; Reynolds, P. A.; White, J. W. Expanded Mesoporous Silicate Films Grown at the Air-Water Interface by Addition of Hydrocarbons. Langmuir, v.19, p.793-800. 2003.
- Run, M.T.; Wu, S.Z.; Zhang, D.Y.; Wu, G. A polymer/mesoporous molecular sieve composite: Preparation, structure and properties. Materials Chemistry and Physics, v. 105, p.341-347, 2007.
- Sayari, A; S. Hamoudi. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. Chem. Mater., v.13, p.3151-3168. 2001.
- Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Slke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H.. Oil. Chem. Soc. 1988.
- Shantz, D. F., Lobo, R. F.. Microporous Mesoporous Mater., v.43, p.127. 2001.
- Sheehan, J.; V. Camobreco, J.; Duffield, M.; Graboski, H.; Shapouri. An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles. National Renewable Energy Laboratory. 1998.
- Silva, M. L. P. Síntese e caracterização de peneira moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

Silva, S. C. F., Tokumoto, M. S. Cardoso, D. Síntese da peneira molecular mesoporosa si-mcm-41 com poros expandidos e aplicação na reação de Knoevenagel. VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Carlos, 2007. 6 p.

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. Princípios de Análise Instrumental. Bookman. 2002.

Smeets, N. M. B.; Moraes, R. P.; Wood, J. A.; McKenna, T. F. L. A New Method for the Preparation of Concentrated Translucent Polymer Nanolatexes from Emulsion Polymerization. Langmuir, v.27, p.575-581. 2010.

Song, M.; Wang, X.; Zhou, W.; He, H.; Sun, Y.; Wu, T.; Long, Y. J. Solid State Chem, v.164, p.19. 2002.

Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. Appl. Catal. A, v.289, p.128. 2005.

Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. Appl. Catal. A, v.257, p.213. 2004.

Suppes, G. L.; Bockwinkel, K.; Lucas, S.; Botts, J. B.; Mason, M. H.; Heppert, J. A.. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., v.78, p.139-45. 2001.

Tauer, K., Müller, H. On the role of initiator in emulsion polymerization. Colloid Polym. Sci., v.281, p.52-65. 2003.

Tiemann, M.; Goletto, V.; Blum, R.; Babonneau, F.; Amenitsch, H.; Lindén M. In-Situ SAXS Studies on the Formation of Silicate/Surfactant Mesophases with Solubilized Benzene under Acidic Conditions. Langmuir, v. 18, n. 26, p.1053-1057, 2002.

Trindade, T.; Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. Química Nova, v.27, n.5, p.798-806. 2004.

Urioste, D., Castro, M. B. A., Biaggio F. C., Castro H. F. Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta. Quim. Nova, v. 31, 407-412, 2008.

Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F. Preparation and Use of Hybrid Organic-Inorganic Catalysts. Catal. Rev. Sci. Eng., v.44, p.321-374. 2002.

Vaudry, F.; Espiau, P.; Fajula, F. Zeolites, v.19, p.253. 1997.

Vital, J. D. A revolução do Biodiesel. Inovação CBMM. Belo Horizonte: Conteúdo Expresso. 2 2005.

Walker, L. M.; Kuntz, D. M. Wormlike micelles as a template for polymerization. Current Opinion in Colloid & Interface Science, v.12, p.101-105. 2007.

Wang, B.; Gao, J.; Ji, D.; X. Wang; Suo, J. Appl. Catal. A, v.274, p.167. 2004.

- Wu, C. G.; Bein, T. Synthesis of polystyrene-silica hybrid mesoporous materials via thenonsurfactant-templated sol-gel process. Science, v.264, p.1757. 1994.
- Xie, W.; Peng, H. L. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.246, p.24-32. 2006.
- Xie, W.; Peng, H. L.; Chen, L.. Applied Catalysis A, v.300, p.67-74. 2006.
- Yamakawa, C. K. Estudo dos parâmetros texturais da peneira molecular mesoporosa Si-MCM-41. (Trabalho de Graduação). Departamento de Engenharia Química, Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- Yang, C. M.; Chao, K. J. Functionalization of Molecularly Templated Mesoporous Silica. J. Chin. Chem. Soc., v.49, p.883-893. 2002.
- Zhang, X.; Wang, M.; Wu, T.; Jiang, S.; Wang, Z.. In Situ Gamma Ray-Initiated Polymerization To Stabilize Surface Micelles. J. Am. Chem. Soc., v.126, p.6572-6573. 2004.
- Zhang, Y.; Dubé, M. A.; MaLean, D. D.; Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil. Bioresource technology, v.90, p.229-240. 2003.

APÊNDICE I: REAGENTES UTILIZADOS

Tabela: Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores e transesterificação

REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA
Acetato de Etila	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	FMAIA
Acetato de Metila	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	VETEC
Acetona		ACRÓS ORGANICS
Ácido Nítrico	HNO_3	MERCK
Água deionizada	H_2O	
Ar sintético		AGA
Benzoína	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$	SIGMA-ALDRICH
Brometo de Hexadeciltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Br N}$	ACROS ORGANICS
Estireno	C_8H_8	ACROS ORGANICS
Hélio	He	AGA
Hidrogênio	H_2	AGA
Hidróxido de Amônio PA	NH_4OH	QHEMIS
Hidróxido de Tetrametilamônio	$\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SIGMA-ALDRICH
Metanol	CH_3OH	MERCK
Ortossilicato de Tetraetila	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	ACRÓS ORGANICS
Peróxido de Benzoíla	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$	ACRÓS ORGANICS
Persulfato de Amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	SIGMA-ALDRICH
Persulfato de Potássio	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	SIGMA-ALDRICH
Sílica Aerosil 380	SiO_2	DEGUSSA

APÊNDICE II: PLANILHA DE SÍNTESE DO MÉTODO CHENG MODIFICADO

SÍNTESE DA MCM-41 - Cheng

Composição → 1SiO₂ : 0,19 TMAOH : 0,27 CTABr : 40 H₂O

Reagentes	
Direcionador	CTABr (Aldrich)
Fonte de SiO ₂	Aerosil 380 (Acros Organics)
Outros	TMAOH.5H ₂ O
	H ₂ O

Elemento Químico	PM
C	12,011
H	1,008
O	15,999
Si	28,086
N	14,007
Br	79,904

Componente no Gel	Razão Molar	MM Reagente	Massa de Reagente	Massa Percentual
Aerosil 380	1	60,08	60,08	0,07
CTABr	0,27	364,45	98,40	0,11
TMAOH	0,19	91,15	17,32	0,02
H ₂ O	40	18,02	720,61	0,79
EST	0,135	104,15	14,06	0,02
EST/CTABr	0,5		910,48	

Número de Autoclaves	4	Massa da Mist.	Fator de Síntese	Reagente Usado	Massa de Reagente
Massa na Autoclave (g)	25	100	0,110	Aerosil	6,60
				CTABr	10,81
				TMAOH	3,78
				H ₂ O	77,27
				Estireno	1,54

Preparação:	
1º Adicionar	10,81 g CTABr
2º Adicionar	77,27 g H ₂ O (40°C)
3º Adicionar	3,78 TMAOH(29%)
4º Agitar por	15 min a 30 °C (solubilização)
6º Adicionar	1,54 Estireno
	1 horas (Agitação , 30°C)
7º Adicionar	6,60 Silica
	2 horas (Agitação , 30°C)
8º	24 horas de envelhecimento
9º	48 horas de tratamento hidrotérmico

APÊNDICE III: PLANILHA DE SÍNTESE DO MÉTODO GRÜN MODIFICADO

SÍNTESE DA MCM-41 - Michael Grün

Composição → 1TEOS : 11 NH3 : 0,3 CTABr :144 H2O: 4 EtOH

Reagentes	
Direcionador	CTABr (Aldrich)
Fonte de SiO ₂	TEOS (Acros Organics)
Outros	NH ₄ OH(29%) 32
	EtOH
	H ₂ O

Elemento Químico	PM
C	12,01
H	1,01
O	16,00
Si	28,09
N	14,01
Br	79,90

Componente no Gel	Razão Molar	MM Reagente	Massa de Reagente	Massa Percentual
TEOS	1,00	208,33	208,33	0,07
CTABr	0,30	364,45	109,33	0,04
NH ₄ OH(29%)	11,00	17,03	187,34	0,06
EtOH	4,00	46,07	0,00	0,00
H ₂ O	144,00	18,02	2594,20	0,83
Estireno	0,15	104,15	15,62	0,01
Est/CTA	0,50	-	3114,82	1,00

Síntese	1	Massa da Mist.	Fator de Síntese	Reagente Usado	Massa de Reagente
Massa (g)	100	100	0,032	TEOS	6,69
				CTABr	3,51
				NH ₄ OH	18,79
				EtOH	0,00
				H ₂ O	70,51
				Estireno	0,50

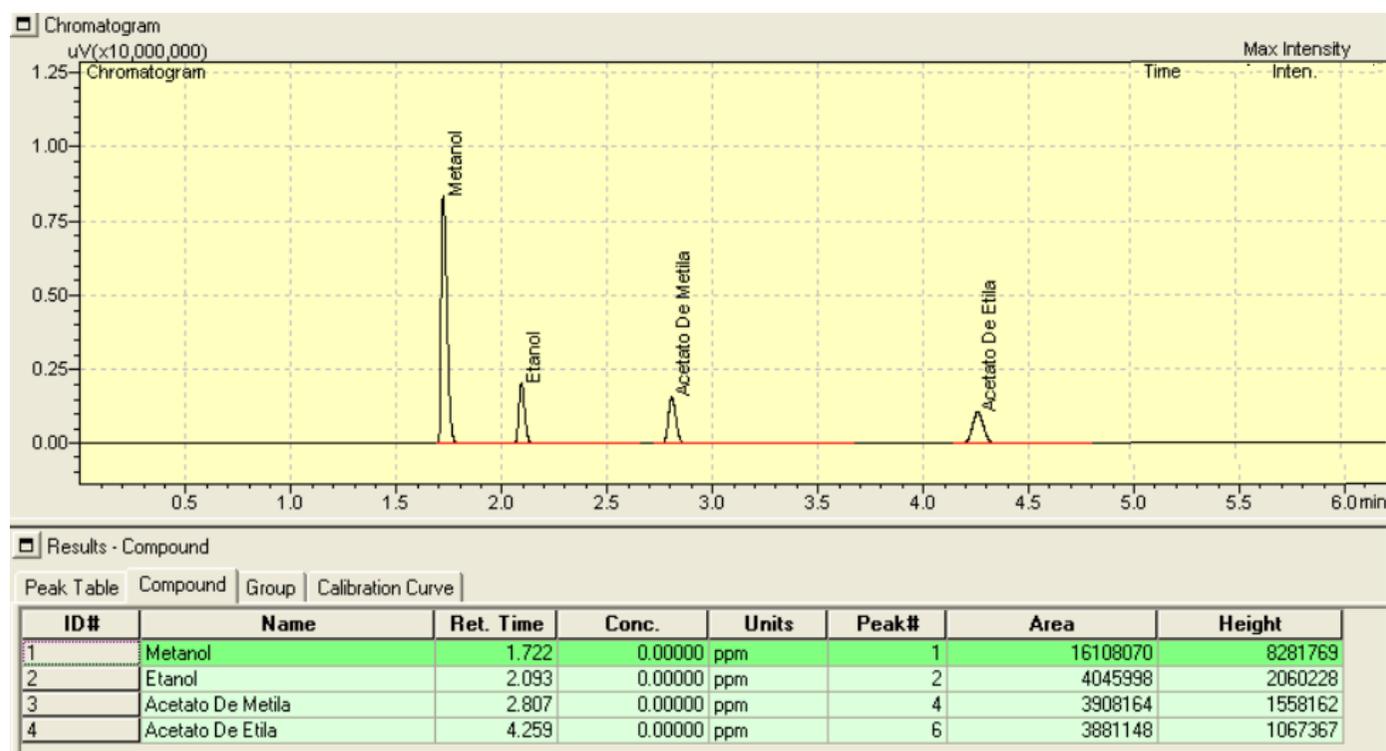
Preparação:

- 1º Adicionar **3,51** g CTABr
- 2º Adicionar **70,51** g H₂O
- 3º Adicionar **18,79** NH₄OH(29%)
- 4º Adicionar **0,00** g EtOH
- 5º Agitar por 15 min a 30°C (solubilização)
- 6º Adicionar **0,50** Estireno
1 horas (Agiotação , 30°C)
- 7º Adicionar **6,69** TEOS
2 horas (Agiotação , 30°C)
- 8º Lavar e filtrar e secar

APÊNDICE IV: PLANILHA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

REAÇÃO TRANSESTERIFICAÇÃO					
REAGENTES	unidade	ACETATO DE ETILA	→	METANOL	
NÚMERO DE MOLS	[mol]	1		6	
MASSA MOLECULAR	[g/mol]	88,01		32,04	
DENSIDADE	[g/mL]	0,90		0,79	
MASSA	[g]	88,01		192,24	
VOLUME	mL	97,57		242,73	VOLUME TOTAL 340,30
CÁLCULO PARA MASSA DO CATALISADOR					
VOLUME TOTAL	340,30 mL		⇒	58,40 mL	VOLUME MISTURA REACIONAL
VOLUME ACET. ETILA	97,57 mL			X	} VOLUME DE REAGENTE NA MISTURA REACIONAL
VOLUME METANOL	242,73 mL			Y	
		X		16,74 mL	
		Y		41,66 mL	
MASSA ACET. ETILA	X'			15,10 g	
MASSA METANOL	Y'			32,99 g	48,09 MASSA TOTAL
MASSA TOTAL	48,09 g		⇒	96 %	
	Z			4 % mássica cat.	
		Z		2,00 g	

APÊNDICE V: CROMATOGRAMA TÍPICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ACETATO DE ETILA E METANOL.



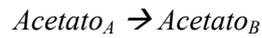
Quantificação dos picos de um cromatograma e seus respectivos tempos de retenção:

($tr_{\text{Metanol}} = 1,72 \text{ min}$; $tr_{\text{Etanol}} = 2,09 \text{ min}$; $tr_{\text{Ac. Metila}} = 2,81 \text{ min}$; $tr_{\text{Ac. Etila}} = 4,25 \text{ min}$).

ANEXO I:

CÁLCULO DA CONVERSÃO DO ACETATO DE ETILA EM ACETATO DE METILA.

Consideremos a reação:



A conversão do reagente *Acetato A* (X_A) pode ser dada pela equação abaixo:

$$X_A = \frac{-\Delta N_{A(\text{total})}}{N_{A_0}}$$

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A_0})}{N_{A_0}}$$

Onde, N_A = número de mols de acetato *A* no final da reação (ou seja, que não foi convertido a Acetato B);

N_{A_0} = número de mols do Acetato *A* que havia no início da reação.

Se considerarmos que o Acetato *A* seja convertido apenas a Acetato *B* (ou seja, não haja reações paralelas), podemos dizer que:

$$N_{A_0} = N_A + N_B$$

Assim, a equação da conversão pode ser reescrita:

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A_0})}{N_{A_0}}$$

$$X_A = \frac{-[N_A - (N_A + N_B)]}{N_A + N_B}$$

$$X_A = \frac{-[-(N_B)]}{N_A + N_B}$$

$$X_A = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

O rendimento em Acetato B (R_B) pode ser dado pela equação a seguir:

$$R_B = \frac{\Delta N_{A,B}}{N_{A_0}}$$

Onde, $\Delta N_{A,B}$ = número de mols do Acetato B formado subtraído pelo número de mols do Acetato B que havia inicialmente.

Considerando-se que no início da reação tínhamos apenas o acetato A, podemos dizer que:

$$\Delta N_{A,B} = N_B - N_{B_0} = N_B$$

Assim,

$$R_B = \frac{N_B}{N_{A_0}}$$

$$R_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

Podemos notar que neste caso, a conversão e rendimento são iguais. Isso se deve pelo fato da seletividade em Acetato B ser de 100 %.

Para obtermos o número de mols do Acetato A e B através das medidas feitas no cromatógrafo, usaremos a área dos picos obtidas no cromatograma, como foi mostrado no Anexo 1.

Sabe-se que a área de cada composto é proporcional a massa do mesmo, teremos:

$$S_A = k_1 \times m_A$$

Onde, S_A = área do pico referente ao Acetato A

k_1 = constante de proporcionalidade da área e da massa

m_A = massa de Acetato A

Sabendo-se que:

$$N_A = \frac{m_A}{MM_A}$$

Onde:

MM_A = massa molar do Acetato A

Teremos:

$$N_A = \frac{\left(\frac{S_A}{k_1}\right)}{MM_A}$$

De modo análogo para o Acetato B, temos:

$$N_B = \frac{\left(\frac{S_B}{k_2}\right)}{MM_B}$$

E considerando que $k_1 = k_2$, teremos:

$$X_A = \frac{\left(\frac{S_B}{MM_B}\right)}{\left[\left(\frac{S_A}{MM_A}\right) + \left(\frac{S_B}{MM_B}\right)\right]}$$

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Classificação quanto à razão surfactante/sílica (BIZ e OCELLI; 1998) ...	22
Tabela 3.2: Principais monômeros utilizados na polimerização em emulsão (LUCENTE, 1995).....	31
Tabela 4.1: Configuração do Cromatógrafo para reação de transesterificação.....	46
Tabela 5.1: Solubilidade do estireno na solução micelar.....	48
Tabela 5.2: Tempo de polimerização; absorbância, teor de inibidor e solubilidade do estireno em H ₂ O	51
Tabela 5.3: Características texturais das amostras ES-CTA-MCM-41 com diferentes razões de EST/CTA (R).....	54
Tabela 5.4: Absorbância das amostras com diferentes razões EST/CTA.....	56
Tabela 5.5 Distância intermicelar em função da razão monômero/surfactante..	57
Tabela 5.6: Parâmetros texturais das amostras de CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA.....	62
Tabela 5.7: Análise química CTA-MCM-41 com diferentes razões EST/CTA (R)....	67
Tabela 5.8 Características texturais das amostras PS-CTA-MCM-41 com diferentes razões de EST/CTA (R).....	69
Tabela 5.9: Absorbância das amostras contendo diferentes razões Est/CTA.	71
Tabela 5.10: Distância intermicelar em função da razão Est/CTA.....	72
Tabela 5.11: Grau de organização das amostras PE-MCM-41 em diferentes razões Est/CTA.....	74
Tabela 5.12: Análise elementar para a CTA-MCM-41	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Transesterificação de um triglicerídeo (URIOSTE et al., 2004). Figura 2.1 Representação dos materiais híbridos CTA-MCM-41 modificado por poliestireno.....	13
Figura 2.1 Representação dos materiais híbridos CTA-MCM-41 modificado por poliestireno	17
Figura 3.1 (a) Moléculas lineares são adsorvidas pela peneira molecular a, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b) (Luna et al., 2001).....	18
Figura 3.2: Esquema representativo das estruturas que compõem os sólidos da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Adaptado de BEHRENS et al., 1997)	20
Figura 3.3: Micela de surfactante catiônico (CTA ⁺) (SILVA et al. 2007).....	21
Figura 3.4: Mecanismos propostos por Beck et al. (1992) para a formação da MCM-41: (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo Cooperativo (adaptada por GOMES, 2005)..	22
Figura 3.5: Sílica mesoporosa Si-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA ⁺ . (Martins et al., 2008).....	23
Figura 3.6: Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador [CTA]Si-MCM-41 (Martins et al., 2006).	24
Figura 3.7: Conversão de acetato de etila dos catalisadores híbridos M41S. (Fabiano, 2010).....	25
Figura 3.8: Etapas envolvidas na reação de transesterificação com álcoois na presença de catalisadores básicos (MA et al., 1999).....	25
Figura 3.9: Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol (1:6) em função do uso do catalisador [CTA]Si-MCM-41; 10 % (m/m), 50 °C, 2 h de reação (FABIANO, 2010).....	26
Figura 3.10: Monômero acrilonitrila inserido e polimerizado nos canais da MCM-41 (Wu, 1994).....	27
Figura 3.11: Polimerização in situ do metacrilato de metila na estrutura da MCM-48 (RUN et al., 2007).....	27
Figura 3.12: Surfactantes polimerizáveis (<i>Surfmers</i>): (A) MUTB; (B) AUTEAB e a interação das caudas. (WALKER 2007) (ZANG, 2009).....	28

Figura 3.13: Esquema representativo dos intervalos típicos de uma polimerização em emulsão. (MEULDIJK <i>et al.</i> , 2003).....	30
Figura 4.1: Aparato experimental para determinação da solubilidade do estireno	33
Figura 4.2: Fluxograma de síntese da CTA-MCM-41 pelo Método Cheng	35
Figura 4.3: Etapas de formação dos materiais CTA-MCM-41 pelo Método Grün Modificado.	36
Figura 4.4: Etapas de formação dos materiais CTA-MCM-41 pelo Método Grün.....	37
Figura 4.5: Aparato para polimerização utilizando lâmpadas ultravioletas UVC.....	38
Figura 4.6: Parâmetros estruturais do arranjo mesoporoso hexagonal: d_{100} corresponde à distância interplanar entre os planos (100), obtida através da Lei de Bragg; a_H , é parâmetro de rede. (Silva <i>et al.</i> , 2009)	40
Figura 4.7: Difratoograma de raios X de uma zeólita MFI.....	41
Figura 4.8: Metodologia de cálculo para o grau de organização através do difratograma da CTA-MCM-41 contendo MFI.....	42
Figura 4.9: Reação de transesterificação de um monoéster etílico com metanol.....	45
Figura 4.10: Reator utilizado na reação de transesterificação dos catalisadores CTA-MCM-41 (Martins, 2006).....	46
Figura 4.11: Filtro Millex (0,45 μm).....	47
Figura 5.1: Cinética de polimerização do estireno em microemulsão; (a) sem iniciador, (b) peróxido de benzoíla, (c) benzoína, (d) persulfato de amônio e (e) persulfato de potássio.....	49
Figura 5.2: Polimerização em microemulsão: (a) sem iniciador, (b) peróxido de benzoíla, (c) benzoína, (d) persulfato de amônio, (e) persulfato de potássio.....	50
Figura 5.3: Curvas de SAXS dos híbridos ES-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R).....	52
Figura 5.4: Difração de raios X das amostras ES-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R).....	53
Figura 5.5: Expansão dos poros da ES-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R).....	55
Figura 5.6: Aspecto da solução micelar após submissão à radiação ultravioleta; (a) $R=0,0$, (b) $R=0,5$, (c) $R=1,0$, (d) $R=1,5$, (e) $R=3,0$	55
Figura 5.7: Curvas de SAXS das microemulsões com diferentes razões Est/CTA obtidas pelo método Grün..	57

Figura 5.8 Deslocamentos de bandas das curvas de SAXS das microemulsões com diferentes razões Est/CTA obtidas pelo método Grün.	58
Figura 5.9 Micrografias em campo claro geradas por feixes de elétrons espalhados (microemulsão R=0,5).....	59
Figura 5.10: Micrografias em campo claro geradas por feixes de elétrons espalhados (microemulsão R=1,0).....	59
Figura 5.11: Micrografias em campo claro e escuro geradas por feixes de elétrons espalhados da microemulsão R=0,2 (STEM-TECNAI).....	60
Figura 5.12: Curvas de SAXS dos sólidos modificados com poliestireno	61
Figura 5.13: Difratomogramas de raios X da CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA.....	62
Figura 5.14: Expansão dos poros da PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA.....	63
Figura 5.15: Isoterma de adsorção de nitrogênio para as amostras PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual a 0 e 1,5.....	64
Figura 5.16: Espectros de infravermelho dos CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA = R.....	65
Figura 5.17: Comparação dos espectros de IV dos materiais dos constituintes da CTA-MCM-41.....	66
Figura 5.18: Razão molar EST/CTA no sólido em função da razão molar na mistura reacional.....	68
Figura 5.19: Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo método de polimerização após a síntese utilizando diferentes razões Est/CTA (R).....	68
Figura 5.20: Aspecto da solução micelar após submissão à radiação ultravioleta com diferentes razões Est/CTA (R); (a) R=0,0, (b) R=0,2, (c) R=0,5, (d) R=0,8, (e) R=1,0, (e) R=1,5, (g) R=3,0.....	70
Figura 5.21: Curvas de SAXS das microemulsões com diferentes razões Est/CTA obtidas pelo método Cheng.....	71
Figura 5.22: Deslocamento de bandas das microemulsões com diferentes razões Est/CTA (R) obtidas pelo método Cheng.....	72
Figura 5.23 : Curvas de SAXS das amostras de PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA.....	73

Figura 5.24: Difractogramas das amostras de PE-CTA-MCM-41 com diferentes razões Est/CTA (R).....	74
Figura 5.25: Obtenção dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 (Expansão dos poros)...	75
Figura 5.26: Microscopias eletrônicas de varredura com diferentes ampliações respectivamente nas linhas: Método Grün , Método Grün Modificado e Método Cheng (R=0,0).....	76
Figura 5.27: Microscopias eletrônicas de varredura e ampliações respectivamente PE-CTA-MCM-41 R=0,5 (linha 1) e R=1,5 (linha 2) Método Grün.	77
Figura 5.28: Microscopias eletrônicas de varredura e ampliações R=0,5 (linha 1) e R=1,5 (linha 2) Método Cheng.....	77
Figura 5.29: Conversão de acetato de etila em função do tempo empregando o catalisador MCM-41 e ES-MCM-41 (Est/CTA =1,5).....	78
Figura 5.30: Avaliação da estabilidade dos catalisadores CTA-MCM-41 sem estireno.	79
Figura 5.31: Estabilidade dos catalisadores ES-CTA-MCM-41- Método Grün Modificado.	80
Figura 5.32: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras CTA-MCM-41 e ES-CTA- MCM-41 razão Est/CTA = 1,5.....	81
Figura 5.33: Avaliação da estabilidade dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 (Grün modificado).....	82
Figura 5.34: Avaliação da estabilidade dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 (Grün modificado com extração)..	83
Figura 5.35: Avaliação da estabilidade dos catalisadores PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual 0,0; 0,5 e 1,5.....	84
Figura 5.36: Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma (BRINKER, 1996).....	85
Figura 5.37: Isoterma de adsorção de nitrogênio para o catalisador PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual 1,0... ..	86
Figura 5.38: Análise termogravimétrica dos materiais CTA-MCM-41 e PE CTA MCM-41.....	86
Figura 5.39: Avaliação da estabilidade dos catalisadores PS-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual 0,0; 0,2; 0,8 e 13,0.....	87

Figura 5.40: Avaliação catalítica e estabilidade dos catalisadores PE-CTA-MCM-4, sintetizados pelo Método de Cheng.....	88
Figura 5.41: Isoterma de adsorção de nitrogênio para o catalisador PE-CTA-MCM-41 com razão Est/CTA igual a 0,0 e 0,5 pelo método Cheng.....	89
Figura 5.42: Transesterificação em fase homogênea e heterogênea.....	91
Figura 5.43: Verificação da contribuição da catálise homogênea na transesterificação para os catalisadores CTA-MCM-41 R=0,5.....	91