

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

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DA
[CTA⁺]-SiMCM-41
NA ATIVIDADE DA TRANSESTERIFICAÇÃO**

Fernanda Tátia Cruz

**SÃO CARLOS
2010**

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

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DA
[CTA⁺]-SiMCM-41
NA ATIVIDADE DA TRANSESTERIFICAÇÃO

Fernanda Tátia Cruz

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise.

SÃO CARLOS

2010

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

C957ec

Cruz, Fernanda Tátia.

Efeito das condições de preparação da [CTA+]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação / Fernanda Tátia Cruz. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

90 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

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

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **FERNANDA TÁTIA CRUZ** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE FEVEREIRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Karina Arruda Almeida
UFSJ



Heloise de Oliveira Pastore
UNICAMP



Leandro Martins
UNESP

AO PAI ETERNO.

**"Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados,
capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo
só depende de nossa vontade e perseverança".**

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao **Prof. Dr. Dilson Cardoso**, não apenas pela grande orientação prestada no decorrer deste trabalho, mas, sobretudo pelo constante incentivo, apoio e amizade.

Aos meus pais **José Euzébio** e **Maria da Graças** pelo apoio e amor incondicional.

A minha querida irmã **Flávia Cruz** pelo exemplo de perseverança e determinação.

Ao Renato por todo amor e companheirismo.

As minhas amigas de república **Luciana** e **Silmara**.

À **Letícia Ledo Marciniuk** e **Jailson** pela revisão desta dissertação.

Aos colegas do grupo pelo apoio e amizade: **Hérica, Kátia, Patrícia, Fabrício, Thiago Faheina, Ana Paula, Rucilana, Diana, Nádhia, Amanda**, em especial, **Ivana, Letícia Marciniuk, Leandro Martins, Demian** e **Jailson** e **Karina**.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Engenharia química da UFSCar que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta dissertação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Tópicos	Página
BREVE CURRÍCULO DA AUTORA	i
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO	ii
ABSTRACT	iii
RESUMO	iv
CAPÍTULO I.....	1
1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - Objetivos	4
CAPÍTULO II.....	5
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - Histórico	5
2.2 - Basicidade de peneiras moleculares mesoporosas	9
2.3 – Síntese da MCM-41	13
2.3.1 – A função do surfactante na síntese da MCM-41	14
2.4 – Mecanismo de formação da MCM-41	16
2.5 – Variação das condições de síntese	17
2.6 – Basicidade	18
2.7 – Mecanismo da reação de transesterificação	22
CAPÍTULO III	24
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 – Síntese da peneira molecular [CTA⁺]-SiMCM-41	24
3.2 – Avaliação catalítica	28
3.3 – Termogravimetria	31
3.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
3.5 – Difração de raios X (DRX)	32
3.5.1 – Padronização dos difratogramas de raios X	36

CAPÍTULO IV	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 – Síntese dos catalisadores	38
4.1.1 – Método A	38
4.1.2 – Método B	47
4.1.3 – Método C	54
4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.3 – Termogravimetria	63
4.4 – Avaliação catalítica.....	66
4.4.1 – Método A	66
4.4.2 – Método B	67
4.4.3 – Método C	69
CAPÍTULO V	72
5 – CONCLUSÕES	72
CAPÍTULO VI.....	74
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS	80
ANEXO A – Planilha de síntese - Método A.....	80
ANEXO B – Planilha de síntese - Método B	81
ANEXO C – Planilha de síntese - Método C	82
ANEXO D - Cromatograma.....	83
LISTA DE FIGURAS	84
LISTA DE TABELAS	88
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	89

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Fernanda Tátia Cruz nasceu na cidade de João Monlevade no estado de Minas Gerais.

Em março de 2001 ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em 2005. Neste mesmo ano retornou à sua cidade natal onde trabalhou na docência em escolas públicas para o ensino médio. Em junho de 2007 foi admitida para trabalhar como Analista de Controle Qualidade e Processos na empresa Weber Quartzolit pertencente ao grupo Saint Gobain.

Em março de 2008 pediu afastamento das atividades para ingressar ao Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, na Área de Reatores Heterogêneos e Catálise, sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

Em fevereiro de 2010, a autora foi submetida e aprovada no Exame de Defesa da Dissertação de Mestrado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química com o trabalho intitulado: “Efeito das condições de preparação da [CTA⁺]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação”.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO

CRUZ, F. T.; Cardoso, D. Efeito das condições de preparação da peneira molecular MCM-41 na atividade da reação de transesterificação. In: 15 Congresso Brasileiro de Catalise / 5 Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Búzios.

CRUZ, F. T.; Cardoso, D. Atividade catalítica da peneira molecular [CTA⁺]-SiMCM-41 na transesterificação de monoésteres. In: XXII Congresso Ibero-Americano de Catálise, 2010, Cón-Cón/Chile (submetido).

CRUZ, F. T.; Cardoso, D. Effect of preparation conditions of the [CTA⁺]-SiMCM-41 activity of transesterification. In: 8th International Conference on the Properties and Utilization of Natural Zeolites, 2010, Sófia (submetido).

CRUZ, F. T.; Cardoso, D. Transesterificação catalítica: efeito das condições de preparação da MCM-41. In: IX Encontro Regional de Catálise – IXERCAT 2010, 2010, Lavras (submetido).

RESUMO

A peneira molecular mesoporosa [CTA⁺]-SiMCM-41 (onde CTA⁺ é o cátion cetiltrimetilamônio) foi empregada, tal como sintetizada, na transesterificação do acetato de etila com metanol. Esta é uma reação modelo para testar catalisadores para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras. Os sítios básicos do catalisador são identificados como sendo os ânions silóxi associados aos cátions CTA⁺ ($\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$). Como os poros da MCM-41 estão preenchidos pelo cátion orgânico, a reação ocorre provavelmente na boca dos poros. Este trabalho buscou avaliar diferentes procedimentos de síntese da [CTA⁺]-SiMCM-41 promovendo variações nos parâmetros de tratamento térmico (tempo e temperatura) e verificar as suas influências na atividade dos materiais tal como sintetizados. Observou-se que o desempenho catalítico está diretamente relacionado com o grau de organização da estrutura, uma vez que, a fase mesoporosa mais organizada provavelmente apresenta maior densidade de bocas de poro. Dessa forma, os sítios catalíticos (ânions $\equiv\text{SiO}^-$) encontram-se mais acessíveis para catalisar a reação.

ABSTRACT

The hybrid [CTA⁺]-SiMCM-41 mesoporous material (where CTA⁺ is the cetyltrimethylammonium cation) was employed as synthesized in the transesterification reaction between ethyl acetate and methanol. This is a model reaction to test catalysts for the production of biodiesel from vegetable oils and fats. The basic sites of this catalyst were identified as the siloxy anions, generated by the presence of CTA⁺ cations ($\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$). As the MCM-41 pores are obstructed by these cations the catalytic reaction occurs probably at the pore mouth. The aim of this work was to evaluate different methods of synthesis, studying the effect of thermal parameters treatment (time and temperature) in the activity of as synthesized catalysts. It was observed that the catalytic activity performance is directly related with a better hexagonal structure organization of the samples, then the most organized mesoporous phase presents a larger amount of organized pores. Therefore, the catalytic sites (anions $\equiv\text{SiO}^-$) are more accessible to catalyze the reaction.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 – Introdução

O cenário mundial apresenta um contínuo crescimento do consumo energético, o que desperta a consciência coletiva para a necessidade de esforços mundiais que visem o aumento da produção e a diversificação da matriz energética, de forma a suprir a demanda. Ao mesmo tempo, é necessário reduzir os impactos nocivos ao meio ambiente, em especial os relativos ao aquecimento global, e suas conseqüências ao futuro do planeta (LAURINDO, 1998).

Acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate ao efeito estufa, o Brasil introduziu o biodiesel na matriz energética com as condições de mercado e a produção regulamentada pela Lei nº. 11097, em 13 de janeiro de 2005. Esta lei estabelece a obrigatoriedade de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. O percentual obrigatório foi de 2 %, três anos após a publicação da referida lei e de 5 %, oito anos após mesma. Nesse mesmo ano, foi publicado o decreto nº. 5.448 que já autorizava a adição de 2 % de biodiesel ao óleo diesel (B2) comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Recentemente, o governo brasileiro fez mais um acréscimo do percentual tornando-se obrigatório a adição de 5 % de biodiesel ao diesel (B5) comercializado em janeiro de 2010 [web site 1].

Em termos gerais pode-se dizer que a transesterificação de um óleo com um monoálcool primário, promove a alcoólise da molécula dos triacilglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerol como subproduto. O peso molecular desses monoésteres produzidos é próximo ao diesel, podendo ser utilizado em carros e qualquer outro veículo com motor a base do ciclo diesel. Esses ésteres, sejam derivados do metanol ou etanol, são chamados de biodiesel (GERIS *et al.*, 2007).

O biodiesel é perfeitamente miscível e semelhante do ponto de vista físico-químico ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem necessidade de adaptações. Apresenta como vantagens: (1) ser um combustível renovável livre de enxofre e aromáticos e com reduzida emissão de carvão, (2) ótimo lubrificante e não precisa de ajustes no motor, (3) possui baixo risco de explosão e (4) auxilia na rotação de culturas e está de acordo com as normas do Protocolo de Kyoto (HAAS *et al.*, 2006).

A catálise é um aspecto muito importante na produção de biodiesel. Nesse contexto um fator que merece atenção especial é a análise dos catalisadores utilizados sejam eles homogêneos ou heterogêneos. O processo mais utilizado para produção de biodiesel é a catálise alcalina homogênea, com a reação entre óleo vegetal (triacilglicerídeo) e álcool (metanol ou etanol), gerando biodiesel (éster) e glicerol. Nela, o catalisador e substrato estão na mesma fase. Podem ser utilizados catalisadores de baixo custo e temperaturas próximas à ambiente. As bases mais utilizadas são os hidróxidos de sódio e potássio. Entretanto, este processo tem como inconvenientes:

- A etapa de separação do glicerol é demorada e dispendiosa;
- Os óleos e gorduras utilizados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (inferior a 1 %), limitando sua aplicação a óleos refinados, que são mais caros;
- O custo associado aos óleos vegetais e gorduras utilizados é relativamente alto e constitui cerca de 80 % do custo total de produção do biodiesel (CAMACHO *et al.*, 2005).

A catálise heterogênea apresenta-se como uma alternativa potencialmente capaz de melhorar os métodos de síntese, eliminando os custos adicionais do processo associados à purificação para remoção de catalisador, etapa necessária na catálise homogênea (SCHUMACHER *et al.*, 1996). Logo, os custos da produção de biodiesel podem certamente ser reduzidos com a substituição da catálise homogênea pela heterogênea, obtendo-se uma melhor qualidade dos ésteres e glicerol (SERIO *et al.*, 2006).

Dentre as vantagens do processo catalítico heterogêneo, podem ser citadas (VICENTE *et al.*, 2004):

- Menor número de etapas;
- Facilidade na separação;
- Simplicidade na purificação dos produtos;
- Diminuição dos custos de produção;

- Fácil reutilização do catalisador sólido, sem necessidade de neutralização e/ou separação que gerem resíduos.

A principal limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo (BRAY, 2004). Atualmente, a procura por catalisadores sólidos que possam substituir as bases utilizadas em fase líquida na reação de transesterificação, vem sendo o objetivo de muitas pesquisas na área de catálise (CORMA; IBORA, 2006).

Pinto e colaboradores (2005) publicaram recentemente um trabalho de revisão a respeito dos diferentes sistemas catalíticos heterogêneos empregados em processos de transesterificação. Nestes sistemas foram citados como catalisadores heterogêneos: enzimas, guanidinas suportadas sobre polímeros orgânicos, compostos metálicos alcalinos, entre outros.

Os catalisadores heterogêneos mais estudados para a transesterificação são os óxidos metálicos, entretanto estes apresentam problemas devido a sua fácil carbonatação e sua lixiviação parcial no meio da reação. Dentre os óxidos metálicos básicos, a aplicação dos derivados de hidróxidos duplos lamelares vem sendo extensamente estudada em diferentes sistemas catalíticos (CAVANI *et al.*, 1991).

O óxido de cálcio (CaO) foi estudado em processos catalíticos para obtenção de biodiesel, entretanto a fração solúvel deste faz com que a contribuição da reação homogênea não possa ser desprezada (LOPÈS *et al.*, 2007). Portanto o óxido de cálcio, apesar de ser muito ativo em reações metálicas de transesterificação de triglicerídeos, lixívia-se para o meio reacional.

A peneira molecular mesoporosa [CTA⁺]-SiMCM-41 tal como sintetizada, ou seja, os seus mesoporos contém o cátion orgânico cetiltrimetilamônio, foi utilizada por Martins e colaboradores (2006) na conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel (reação modelo para caracterizar a basicidade dos materiais) em diferentes temperaturas (50 – 30 – 10 °C). Estes autores observaram que o material mostrou-se bastante ativo até mesmo a 10 °C. Cruz (2008) utilizou a [CTA⁺]-SiMCM-41 na transesterificação do acetato de etila com metanol a 50 °C em 5 h de reação e obteve uma conversão de 78 %.

1.2 – Objetivos

Este trabalho tem como objetivo encontrar condições ótimas para a síntese de catalisadores heterogêneos para a transesterificação, almejando futuramente uma possível redução dos impactos nocivos ao meio ambiente, em especial os relativos ao aquecimento global.

Preparou-se catalisadores por diferentes procedimentos de síntese para a peneira molecular mesoporosa tal como sintetizada, ou seja, os mesoporos estão ocluídos com o cátion orgânico: [CTA⁺]-SiMCM-41. Suas propriedades básicas foram testadas por pesquisadores (MARTINS *et al.*, 2006; KUBOTA *et al.*, 2004) na reação modelo de Condensação de Knoevenagel e mostrou-se bastante ativa até mesmo em baixas temperaturas (10 °C). Verifica-se assim o potencial deste material para a transesterificação, reação de formação do biodiesel, que pode ser realizada na presença dos sítios básicos.

Nesse contexto situa-se o trabalho, que foi dividido em quatro etapas:

- (i) Síntese dos materiais por diferentes procedimentos, em que a variável de estudo foi o tempo e temperatura de tratamento térmico;
- (ii) Caracterização dos materiais;
- (iii) Avaliação catalítica na transesterificação com monoésteres;
- (iv) Análise da atividade catalítica com o grau de organização (GO) dos materiais tal como sintetizados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Histórico

Em 1756 o barão sueco Axel Cronstedt descobriu as zeólitas, ao perceber que suas pedras “ferviam” ao serem aquecidas, por causa da água acumulada nos microporos (daí a origem do nome, *zeo* = que ferve, *lithos* = pedra, em grego). Há quase 5 décadas elas começaram a ser utilizadas como catalisadores em reações de craqueamento. A partir daí se tornaram fundamentais para a indústria química (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Além de diminuir a energia de ativação das reações, causada pela forte aproximação entre as moléculas do reagente com os canais, as zeólitas são capazes de isolar, craquear e direcionar as moléculas dos reagentes, em condições semelhantes às reações gasosas, propiciando uma reação mais rápida e eficaz (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Para classificar o grande conjunto de materiais porosos, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) determinou dois critérios:

- O tipo de estrutura: utilizando um código de três letras da **IZA** – *International Zeolite Association* ou
- O diâmetro dos poros.

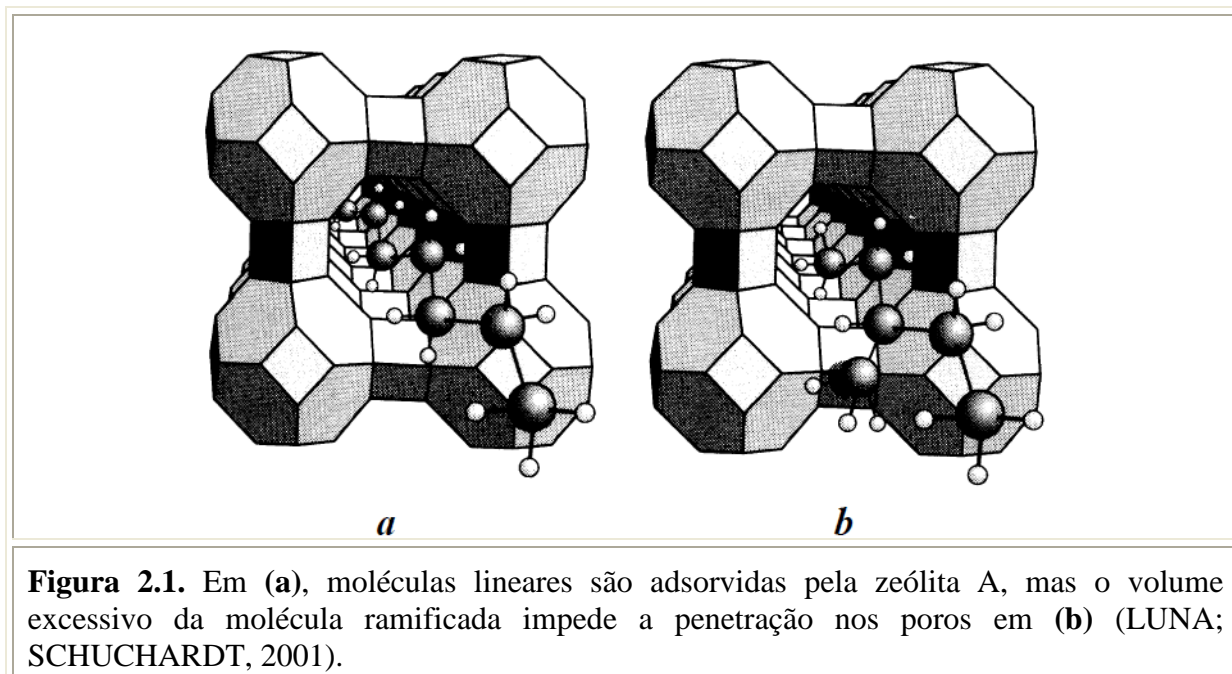
Assim, quanto ao diâmetro de poros estes materiais podem ser classificados segundo a IUPAC (1978):

- Peneiras moleculares microporosas: $D_p \leq 2 \text{ nm}$
- Peneiras moleculares mesoporosas: $2 \text{ nm} < D_p \leq 50 \text{ nm}$
- Peneiras moleculares macroporosas: $D_p > 50 \text{ nm}$

Onde D_p é o diâmetro de poro.

O termo “peneira molecular” aplica-se a sólidos porosos capazes de adsorver

seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais, como ilustrado na Figura 2.1 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).



Na Figura 2.2 é apresentado um gráfico da distribuição de diâmetros de poros de sólidos porosos, incluindo alguns exemplos importantes (GOMES, 2005):

- KA é a forma potássica da zeólita A: Dp 0,3 nm;
- Y, a zeólita Y: Dp 0,7 nm;
- VPI-5 é um aluminofosfato microporoso: Dp 1,4 nm;
- M41S é uma família de materiais mesoporosos.

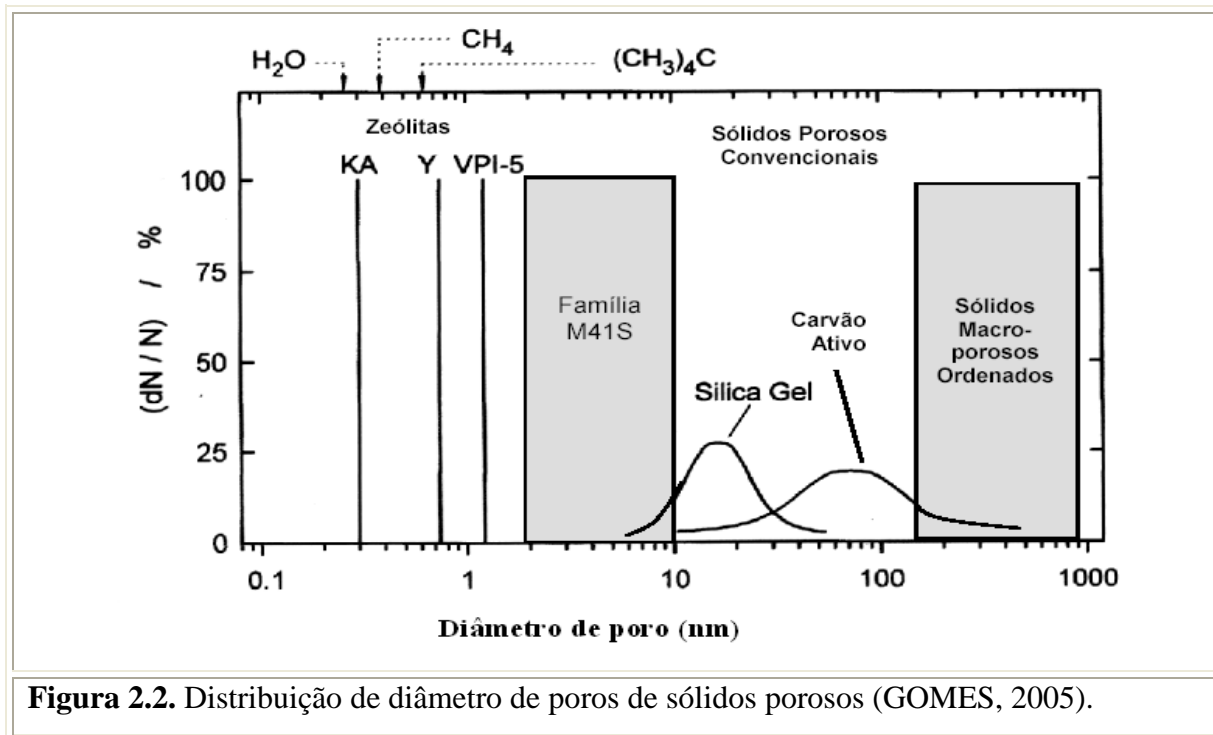


Figura 2.2. Distribuição de diâmetro de poros de sólidos porosos (GOMES, 2005).

A maioria dos sólidos porosos “convencionais” tem sua faixa de diâmetros de poro acima de 10 nm (em média, 100 nm), e por algum tempo havia uma lacuna na faixa inferior dos mesoporos. Este intervalo foi preenchido com a descoberta dos materiais mesoporosos da família M41S (família de materiais mesoporosos que agrega a MCM-41 - *Mobil Composition of Matter of Number 41*, MCM-48 e MCM-50) e correlatos. Os materiais desta família apresentam um arranjo regular de mesoporos com diâmetro uniforme (GOMES, 2005).

A eficácia do catalisador está apoiada em algumas propriedades peculiares:

- (i) Alta área superficial e capacidade de adsorção cujas propriedades de adsorção que variam em um amplo espectro desde altamente hidrofóbico a altamente hidrofílica;
- (iii) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos ou básicos;
- (iv) Tamanhos de canais e cavidades compatíveis com a maioria das matérias-primas usadas na indústria;
- (v) Uma complexa rede de canais que lhes conferem diferentes tipos de seletividade: seletividade de forma, de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

O emprego das peneiras moleculares pode proporcionar aumento significativo na seletividade à formação de produtos com menor diâmetro cinético, devido a limitações estéricas e difusionais nos poros do catalisador. Um exemplo do efeito desta seletividade, denominada como seletividade de forma, é a adição cíclica do dióxido de carbono a epóxidos. Esta reação gera produtos que apresentam grande variedade de aplicações despertando, conseqüentemente, o interesse industrial (MARTINS; CARDOSO, 2006).

A seguir estão apresentados os tipos de seletividade de forma para os catalisadores que permitem aos reagentes difundirem-se para o interior de seus poros (ex.: zeólitas). Logo, conduzem a reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001):

a) Seletividade ao reagente (Figura 2.3): quando ocorre limitações de acesso dos reagentes aos sítios catalíticos existentes no interior das zeólitas.

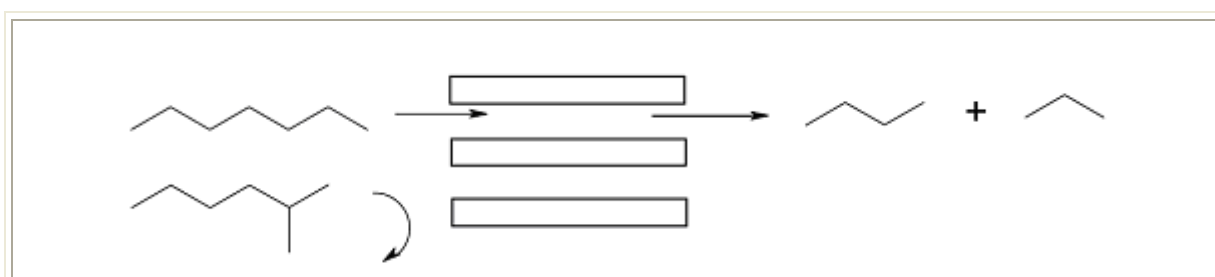


Figura 2.3. Seletividade de reagentes.

b) Seletividade aos produtos (Figura 2.4): quando produtos formados no interior dos canais sofrem restrições para sair.

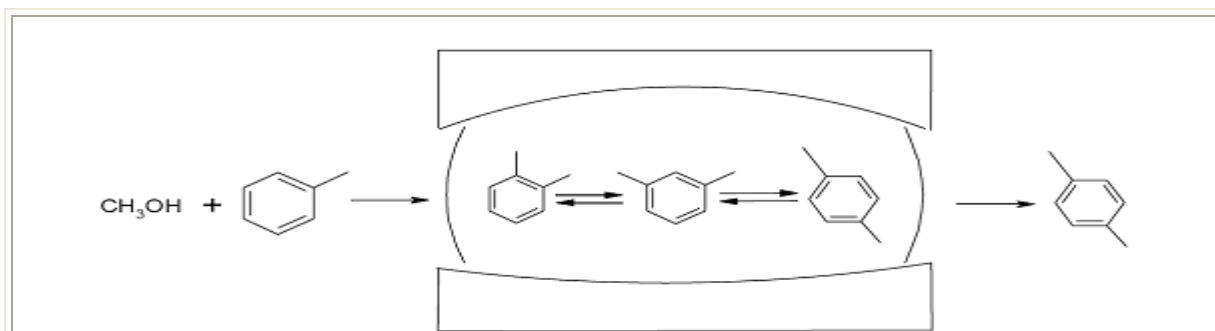
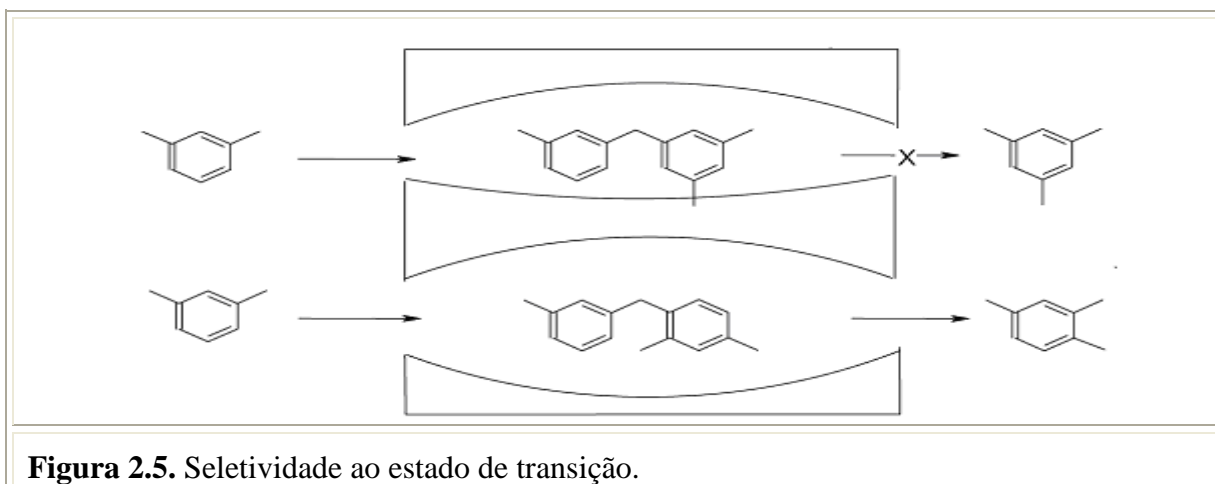


Figura 2.4. Seletividade de produtos.

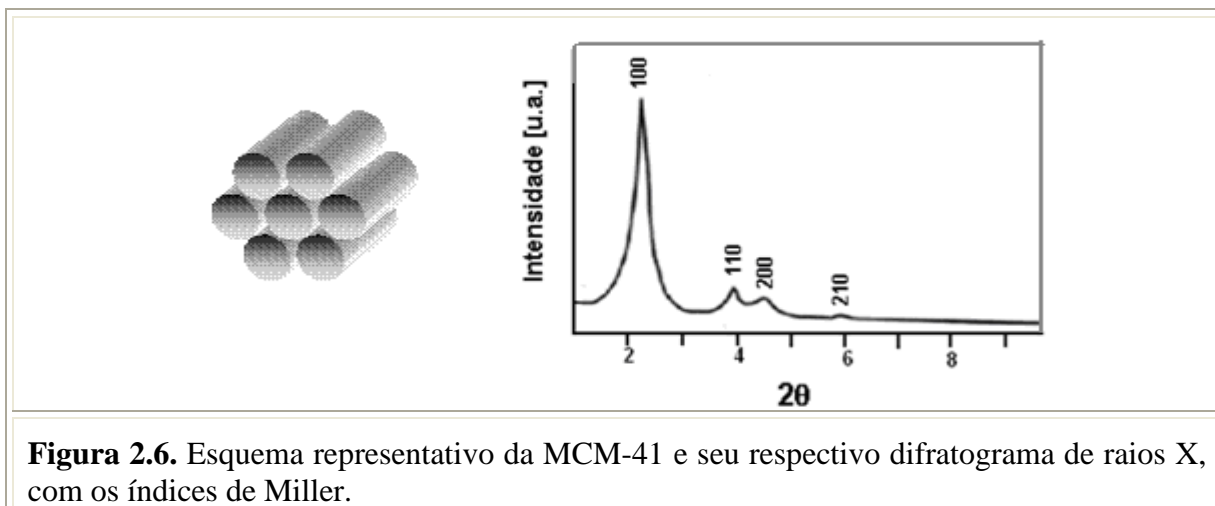
c) Seletividade ao estado de transição (Figura 2.5): é observada quando os sítios cataliticamente ativos estão em locais com pouco espaço, limitando a formação do estado de transição durante a reação química. Ocorre principalmente em reações que envolvem rearranjo molecular, ou em reações bimoleculares.



2.2 - Família de materiais mesoporosos: M41S

Em 1992, os pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* publicaram a síntese de uma família de materiais mesoporosos, designada de M41S (BECK *et al.*, 1992), constituída pelos seguintes materiais:

a) MCM-41 (Figura 2.6): estrutura hexagonal e sistema unidimensional de poros.



b) MCM-48 (Figura 2.7): estrutura cúbica e sistema tridimensional de poros interconectados.

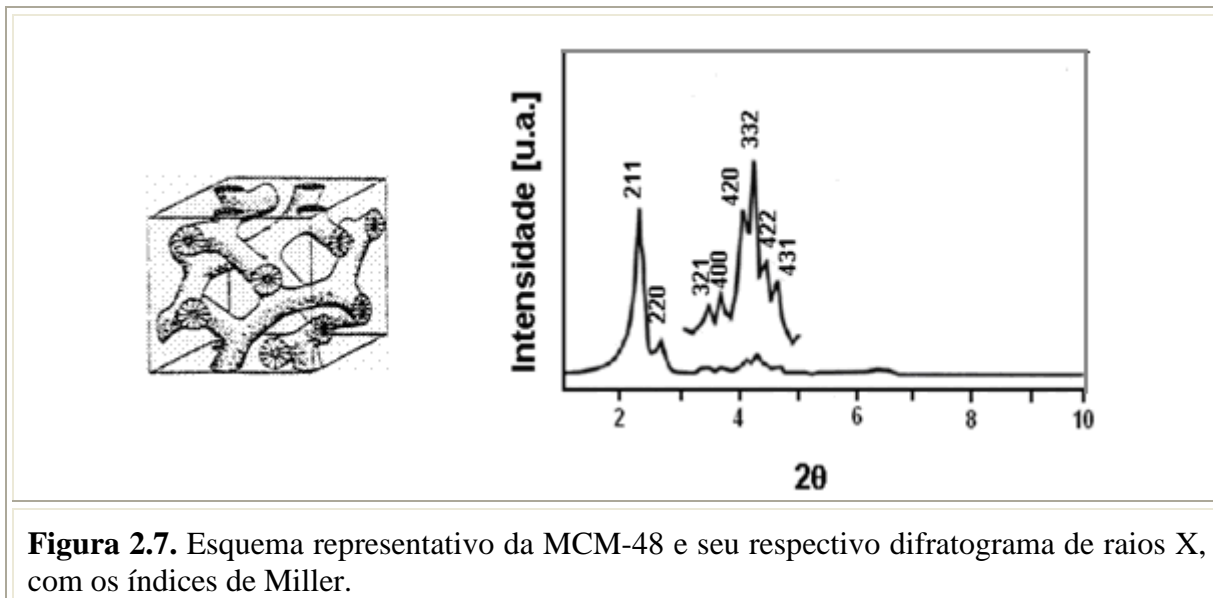


Figura 2.7. Esquema representativo da MCM-48 e seu respectivo difratograma de raios X, com os índices de Miller.

c) MCM-50 (Figura 2.8): estrutura lamelar e sistema bidimensional de camadas de sílicas alternadas por camadas duplas de surfactantes.

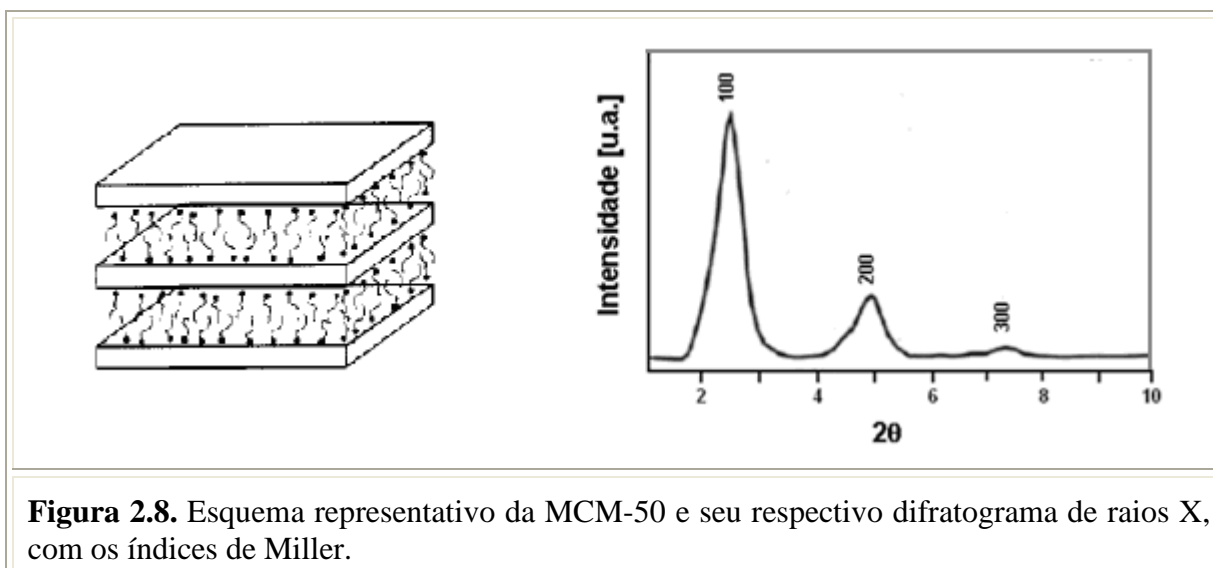


Figura 2.8. Esquema representativo da MCM-50 e seu respectivo difratograma de raios X, com os índices de Miller.

Constata-se que as zeólitas empregadas como catalisadores industriais, geralmente, apresentam poros na faixa de microporos que não permitem o processamento de moléculas de grandes diâmetros cinéticos, como por exemplo, as moléculas de óleos e gorduras para

transesterificação e assim, para a produção do Biodiesel. Para viabilizar o processamento dessas moléculas podem-se empregar peneiras moleculares mesoporosas com diâmetros de 2 a 50 nm. Dentre as peneiras moleculares mesoporosas destaca-se a MCM-41, que tem despertado grande interesse no meio científico e tem sido muito estudada devido às suas possibilidades de aplicação em processos químicos. Exemplo:

- Separação de proteínas,
- Seletividade na absorção de grandes moléculas em efluentes,
- Destilação de óleos crus, principalmente, como adsorvente e catalisador.

Segundo Beck e colaboradores (1992), a diferença entre esses materiais da mesma família é determinada pela relação surfactante/silício e ressalta-se que: MCM-41 é formada quando essa relação (surfactante/silício) é menor que 1. Os difratogramas da MCM-41, conforme mostrado na Figura 2.6, apresentam dois picos principais (planos 100 e 110) e picos secundários (planos 200 e 210). Os planos secundários são um indicativo que a fase foi formada e está muito bem estruturada.

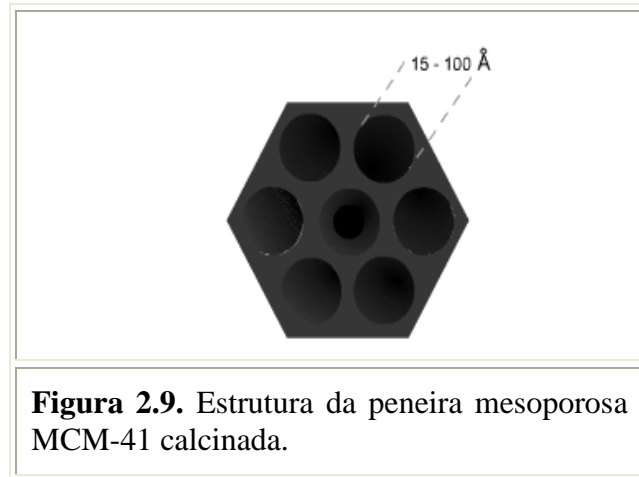
Para a fase cúbica MCM-48 forma-se na composição inferior e a fase lamelar MCM-50 superior do seguinte intervalo: $1 < \text{surf/Si} < 2$.

Ademais, as principais características da MCM-41 (calcinadas) são:

- Elevada área superficial específica, acima de $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
- Elevada capacidade de adsorção de hidrocarbonetos em torno de $0,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poros entre 1,5 a 10 nm em uma estreita distribuição de tamanho.

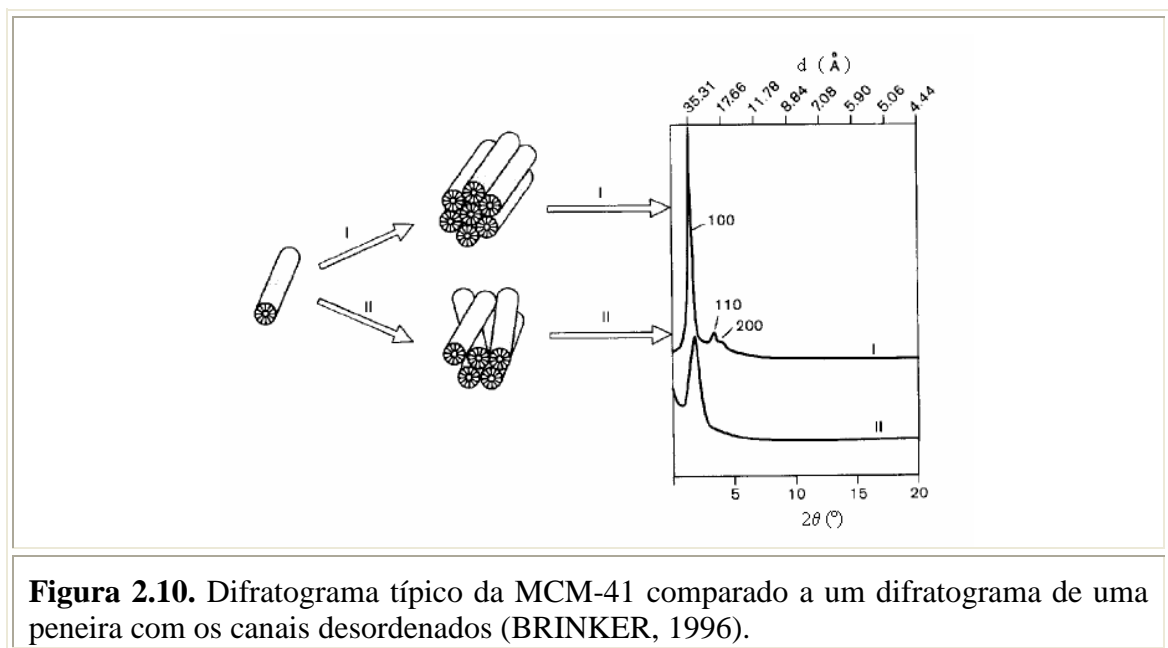
É interessante mencionar que os materiais M41S, diferente das zeólitas, possuem as paredes amorfas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica não possuem uma distribuição regular no espaço. A ordenação do material é devido ao arranjo dos poros (MARTINS; CARDOSO, 2006).

A Figura 2.9 apresenta a estrutura da MCM-41, com seus canais hexagonais direcionados ao longo do eixo dos canais.



A Figura 2.10 apresenta os difratogramas que podem ser obtidos dependendo do ordenamento da estrutura hexagonal (BRINKER, 1996):

- Verifica-se em (I) os canais bem organizados, num acoplamento com ótima simetria dos canais, o que produz um difratograma com picos nítidos e bem definidos, que podem apresentar inclusive os picos secundários;
- Em (II) a estrutura hexagonal não se encontra muito bem organizada, obtendo-se conseqüentemente um difratograma com menor definição; o pico principal apresenta-se menos intenso e mais alargado, sem a presença de picos secundários.



2.3 - Síntese da MCM-41

A síntese típica da MCM-41 envolve os seguintes reagentes:

Fonte de silício: tem como função servir de unidade de construção das paredes do material mesoporoso. As fontes mais conhecidas são: sílica pirolisada (Aerosil), tetraetil ortossilicato (TEOS), silicato de sódio, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, etc. A cinética da solubilização dos materiais é muito importante, pois a construção da fase mesoporosa depende da disponibilidade das espécies monoméricas ou oligoméricas de silicato pela fonte de sílica, determinando o grau de organização do material final, o tempo e a temperatura de síntese (GOMES, 2005).

Surfactante: são moléculas que apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas, que em concentrações adequadas formam as micelas que servem como direcionadores na formação da estrutura dos mesoporos.

A Tabela 2.1 apresenta alguns surfactantes testados por Beck e colaboradores (1992).

Tabela 2.1. Surfactantes empregados para a síntese da MCM-41 (BECK *et al.*, 1992).

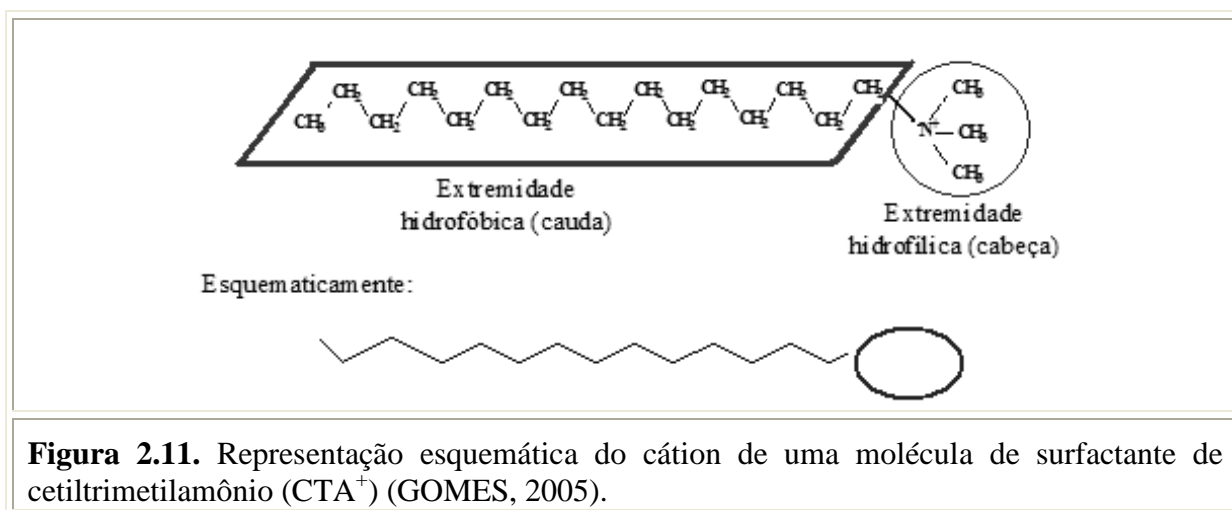
Valor de n	Símbolo	Cátion Surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$
8	OTMA	Octiltrimetilamônio
9	NTMA	Noniltrimetilamônio
10	DECTMA	Deciltrimetilamônio
12	DODTMA	Dodeciltrimetilamônio
14	TDTMA	Tetradeciltrimetilamônio
16	HDTMA ou CTMA	Hexadeciltrimetilamônio

Atualmente, o hexadeciltrimetilamônio, também chamado de cetiltrimetilamônio (CTMA), nas suas formas de cloreto, brometo ou hidróxido têm sido os mais abundantemente utilizados nas pesquisas.

Fonte de Hidroxila (OH): podem ser várias bases orgânicas ou inorgânicas. O hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG *et al.*, 1997), por exemplo, além de fornecer hidroxilas para o meio reacional, o seu cátion orgânico auxilia na formação das unidades básicas de construção de sílica. Pode-se usar também o NH_4OH (CAI *et al.*, 1999) como fonte de OH^- , porém o cátion amônio não é muito efetivo na formação das unidades básicas. O pH do meio está relacionado à solubilização da sílica e ao comportamento das espécies em solução (KRUK *et al.*, 1999).

2.3.1 - A função do surfactante na síntese da MCM-41

Um surfactante é uma molécula que apresenta um grupo hidrofílico e outro hidrofóbico, como ilustrado na Figura 2.11.



O surfactante em solução aquosa assume a disposição mais favorável a sua característica bifuncional, agrupando-se de modo que as caudas hidrofóbicas se direcionam para o centro e as extremidades hidrofílicas para a superfície, formando estruturas denominadas micelas, que estão ilustradas esquematicamente na Figura 2.12.

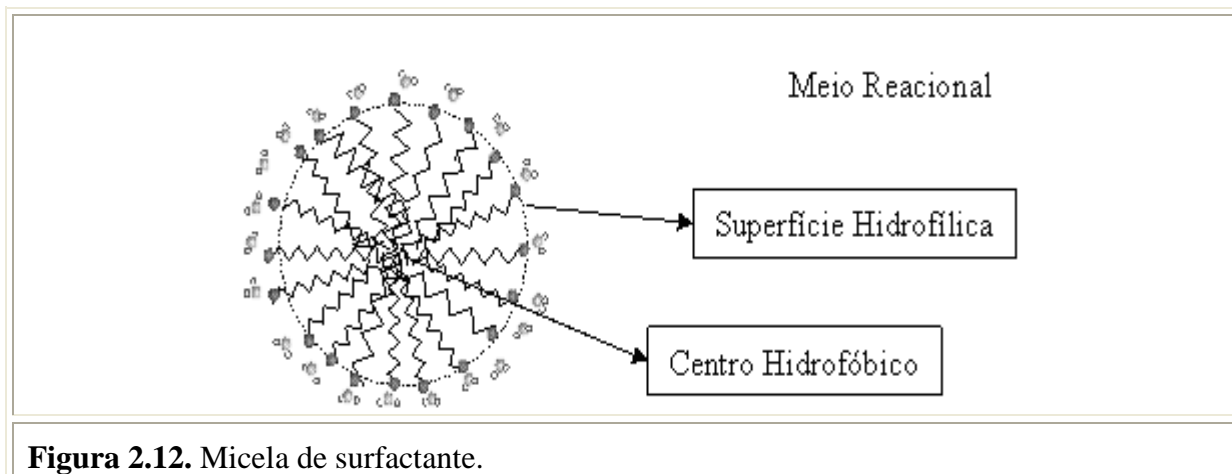


Figura 2.12. Micela de surfactante.

A síntese da MCM-41 com relação ao surfactante depende principalmente de:

Comprimento de sua cadeia carbônica: determinará o diâmetro das micelas e conseqüentemente o diâmetro dos poros do material sintetizado. A Tabela 2.2 mostra que aumentando o comprimento da cadeia carbônica (n), acarreta no aumento do tamanho da micela. Sendo d_{100} a distância interplanar do plano 100 por DRX e a_H o arranjo do parâmetro hexagonal = $2d_{100}/3^{1/2}$

Tabela 2.2. Efeito do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante (BECK *et al.*, 1992).

Comprimento da cauda do surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ n =	d_{100} (nm)	a_H (nm)
8	2,7	3,1
9	2,8	3,2
10	2,9	3,3
12	2,9	3,3
14	3,3	3,8
16	3,5	4,0

Concentração em meio aquoso: sua quantidade influi na morfologia, rendimento e ordenamento do material; está também relacionada à mobilidade e solubilidade das espécies;

Razão surfactante/Si: está diretamente relacionada ao rendimento entre material estruturado e o material amorfo. Logo:

- Surf/Si < 1: formação da MCM-41;
- $1 < \text{surf/Si} < 2$: na composição inferior do intervalo forma-se a fase cúbica MCM-48 e na superior a fase lamelar MCM-50;

Condições de reação: diversas variáveis influem na síntese e no rendimento do material (temperatura, agitação, ordem de adição de reagentes, etc.).

2.4 - Mecanismo de formação da MCM-41

Beck e colaboradores (1992), baseados em seus resultados experimentais, propuseram dois mecanismos para compreender a formação da MCM-41 (Figura 2.13):

- I) Mecanismo LCT (Liquid Crystal Templating): Primeiramente, forma o molde hexagonal de cristal líquido, pela organização das micelas do surfactante. Após a adição do silicato, este se organiza em torno do molde de cristal líquido. Com a calcinação, o direcionador orgânico é eliminado, restando os cilindros vazios num arranjo hexagonal (Figura 2.13 – rota 1).
- II) Mecanismo Cooperativo: são as espécies silicato que promovem a formação da fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura (Figura 2.13 – rota 2).

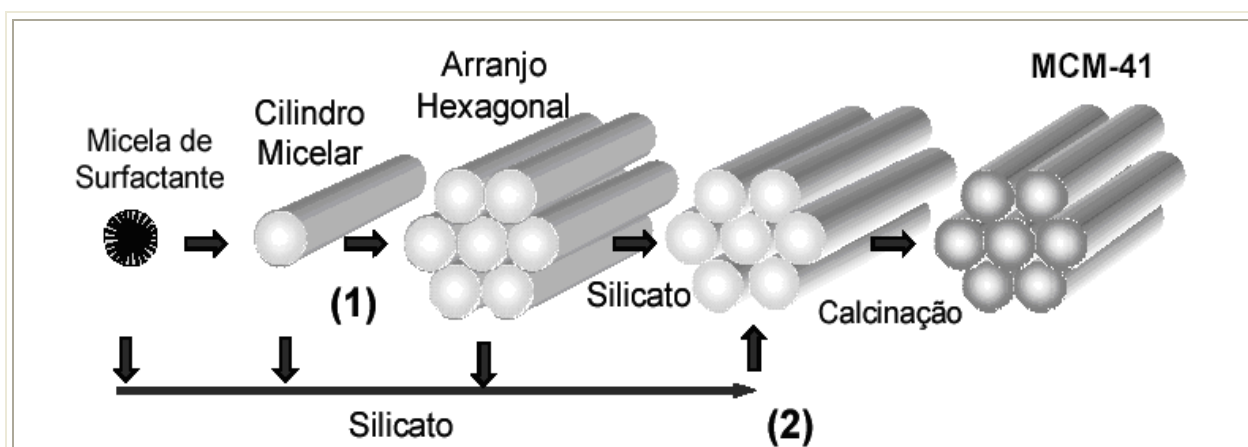


Figura 2.13. Possíveis mecanismos para formação da MCM-41: (1) Mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido e (2) Mecanismo iniciado pelo ânion silicato (BECK *et al.*, 1992).

É válido mencionar que estes mecanismos foram propostos inicialmente, mais tarde surgiram outros que melhor explicavam a formação da fase mesoporosa. A evolução das técnicas de caracterização tem proporcionado a compreensão de novos mecanismos que envolvem o surgimento do compósito orgânico-inorgânico organizado (GOMES, 2005).

2.5 – Influência das condições de síntese na estrutura da MCM-41

Diversos autores estudaram a expansão dos mesoporos da [CTA⁺]-SiMCM-41 por meio da variação das condições de síntese.

Cheng e colaboradores (1997) observaram o aumento do arranjo mesoporoso hexagonal (a_H) de 4,63 para 5,13 nm e da distância interplanar de 4,01 a 4,44 nm com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 70 a 150 °C e tempo fixo de 2 dias. Em 2 dias e a temperatura de 150 °C, o diâmetro médio de poro obtido foi de 3,25 nm. Para longos tempos (acima de 3 dias) a MCM-41 tende para a fase lamelar (MCM-50). A composição do meio reacional utilizada foi: 1 SiO₂: 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H₂O, a fonte de silício empregada foi a sílica pirolisada e cetiltrimetilamônio como surfactante.

Mokoya (2001) estudou a influência do tempo de tratamento térmico na morfologia do material e verificou que o aumento do tempo (2 a 7 dias) a temperatura constante de 150 °C, o parâmetro a_H aumentou de 4,94 até 7,07 nm e a distância interplanar de 4,28 até 6,12 nm. A morfologia de aglomerados de partículas arredondadas se modifica em aglomerados cilíndricos longos com o aumento do tempo de síntese, o diâmetro médio de poro obtido foi de 3,87 a 4,42 nm. Os reagentes e a composição utilizados foram os mesmos de Cheng *et al.* (1997).

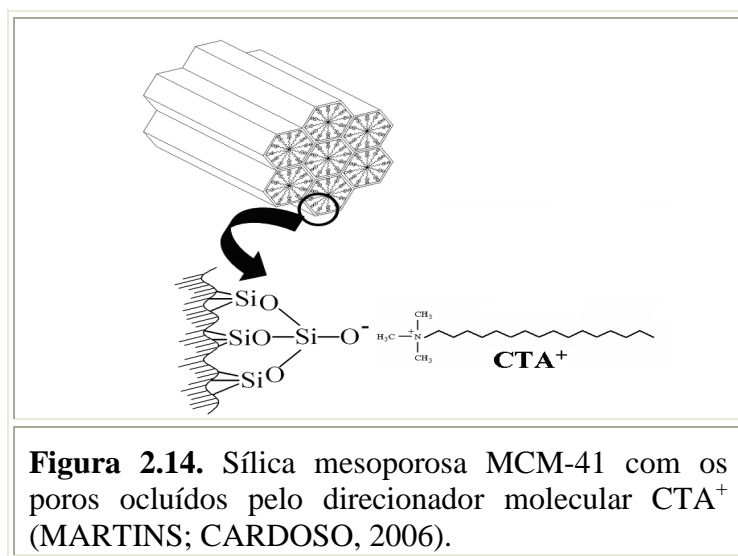
Diversos pesquisadores têm se dedicado ao estudo da preparação da MCM-41 (CAI *et al.*, 1999; CHENG *et al.*, 1997; GRÜN *et al.*, 1999), modificando os métodos de síntese conhecidos ou desenvolvendo novos métodos, com a finalidade de aumentar a sua organização estrutural, aumentar sua resistência ao vapor, diminuir os custos de produção e melhorar a atividade catalítica, buscando assim, soluções para viabilizar a aplicação industrial.

2.6 – Basicidade

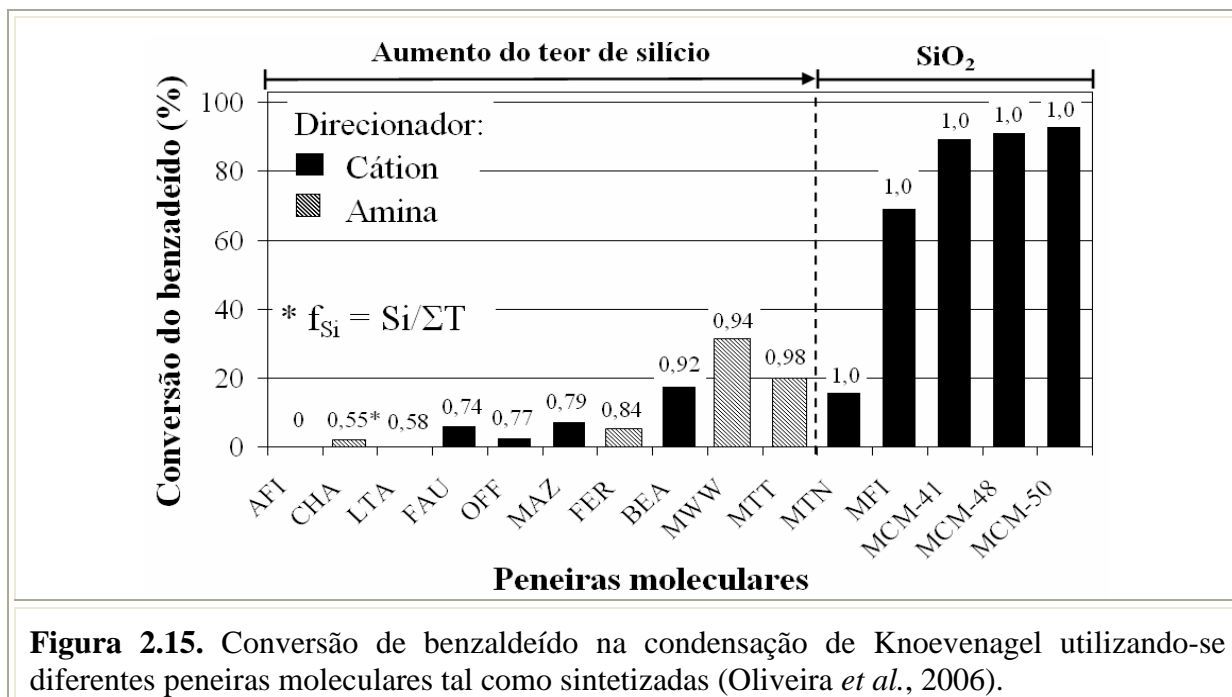
As peneiras moleculares mesoporosas apresentam potencial para serem utilizadas na catálise básica. Os sítios básicos presentes nestes materiais podem se apresentar de quatro formas possíveis (MARTINS; CARDOSO, 2006):

1. Basicidade intrínseca, gerada por elementos trivalentes, pertencentes à rede, como por exemplo o Al, que pode ser controlada através de procedimentos de troca iônica;
2. Óxidos metálicos com alto caráter básico dispersos nos canais destes materiais mesoporosos;
3. Compostos orgânicos ligados à rede, contendo grupos funcionais com propriedades básicas (funcionalização);
4. Grupos SiO^- terminais, de alta basicidade, pertencentes à estrutura presentes na superfície externa ou nos canais.

Constata-se, na última forma indicada, que Kubota e colaboradores (2004) obtiveram bons resultados com a MCM-41 gerando sítios básicos. Sugeriram seu potencial de aplicação na catálise básica: utilizaram o material mesoporoso $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$, ou seja, com os poros preenchidos pelo surfactante iônico $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ (Figura 2.14).



Diferentes estruturas, composições químicas e agentes direcionadores de uma série de peneiras moleculares foram sintetizados (Oliveira *et al.*, 2006), no qual se evidencia que os ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$), em combinação com o direcionador orgânico, tem um papel importante na atividade de catalisadores (Figura 2.15).

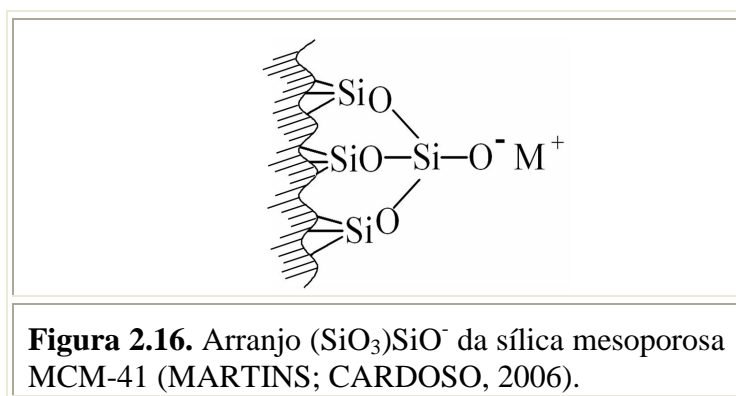


Ao empregar a MCM-41 tal como sintetizada na condensação de Knoevenagel, reações que envolvem uma etapa de abstração protônica pelos sítios básicos, foram obtidas altas conversões à temperatura ambiente (25 °C). Este resultado apresenta uma melhoria significativa, em comparação aos resultados obtidos à temperatura de 80 °C, normalmente utilizada para esta reação quando se emprega zeólitas básicas - faujasitas com baixa razão Si/Al e contendo céσιο (MARTINS, 2008). O emprego de baixas temperaturas é muito importante, não só pela economia de energia nos processos industriais, mas também pela eliminação de subprodutos.

Resultados de ^{29}Si MAS NMR (*nuclear magnetic resonance*) e O1s XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) da MCM-41 com os poros preenchidos com CTA^+ , indicaram a presença de grande quantidade de arranjos $(\text{SiO}_3)\text{SiO}^-$ (Figura 2.16, onde $\text{M}^+ = \text{CTA}^+$) na sua superfície. Uma vez que o material mesoporoso não continha óxidos metálicos ou resíduos de aminas, os resultados de catálise mostram que os sítios ativos são os ânions $\equiv\text{SiO}^-$ terminais, de alta basicidade (MARTINS *et al.*, 2006). Considerando que os mesoporos ainda continham

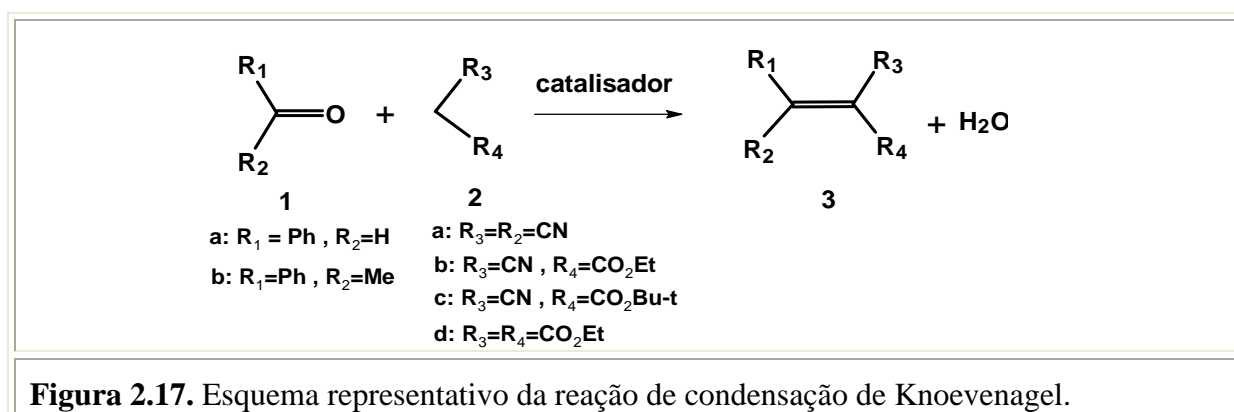
o direcionador de estrutura, CTA^+ , conclui-se que a atividade catalítica observada era referente aos grupos $\equiv\text{SiO}^-$ localizados na entrada dos poros (MARTINS *et al.*, 2006).

Diferentemente de hidróxidos ou alcóxidos metálicos, o cátion orgânico CTA^+ apresenta baixa mobilidade no meio reacional e está localizado próximo ao sítio $\equiv\text{SiO}^-$ da estrutura do material mesoporoso. Os resultados de conversão mostraram também que, ao se reutilizar o catalisador, a sua atividade diminui a cada nova reação e tende a se estabilizar. Este comportamento revela que durante a reação pode ter ocorrido a formação de grupos $(\text{SiO}_3)\text{SiOH}$ ($\text{M}^+ = \text{H}^+$ na Figura 2.16) mais estáveis, responsáveis pela diminuição da basicidade do catalisador.

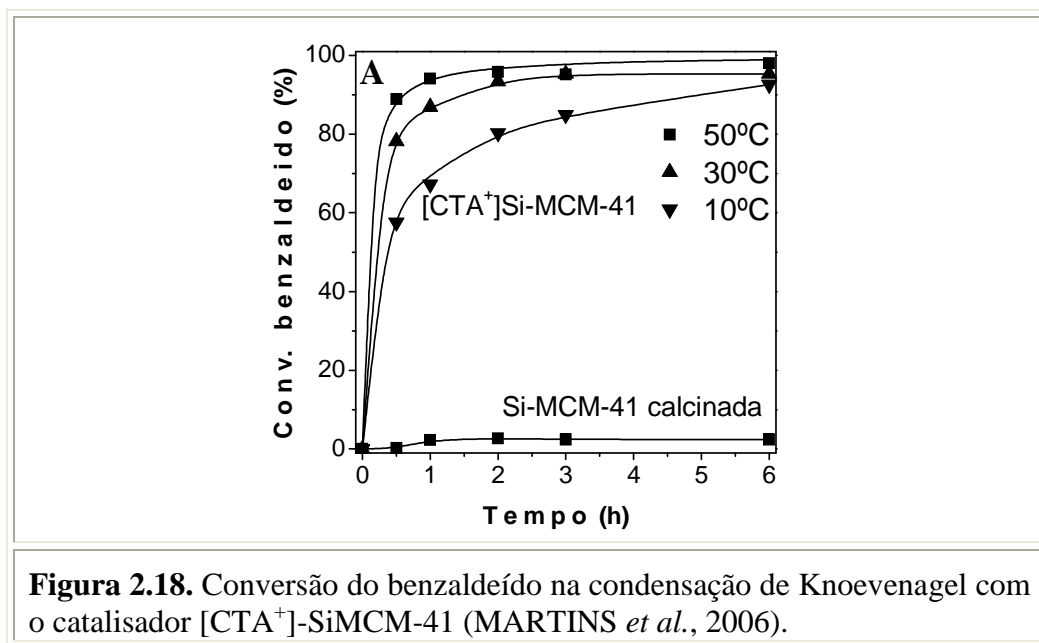


A reação de condensação de Knoevenagel (Figura 2.17) é de particular interesse por sua grande aplicação na indústria. A condensação entre compostos carbonílicos e ésteres metilênicos produz muitos produtos chaves, que incluem nitrilas utilizadas em polimerização aniônica e ésteres intermediários α , β -insaturados que são aplicáveis na síntese de vários produtos farmacológicos e drogas terapêuticas (JOSHI, 2003).

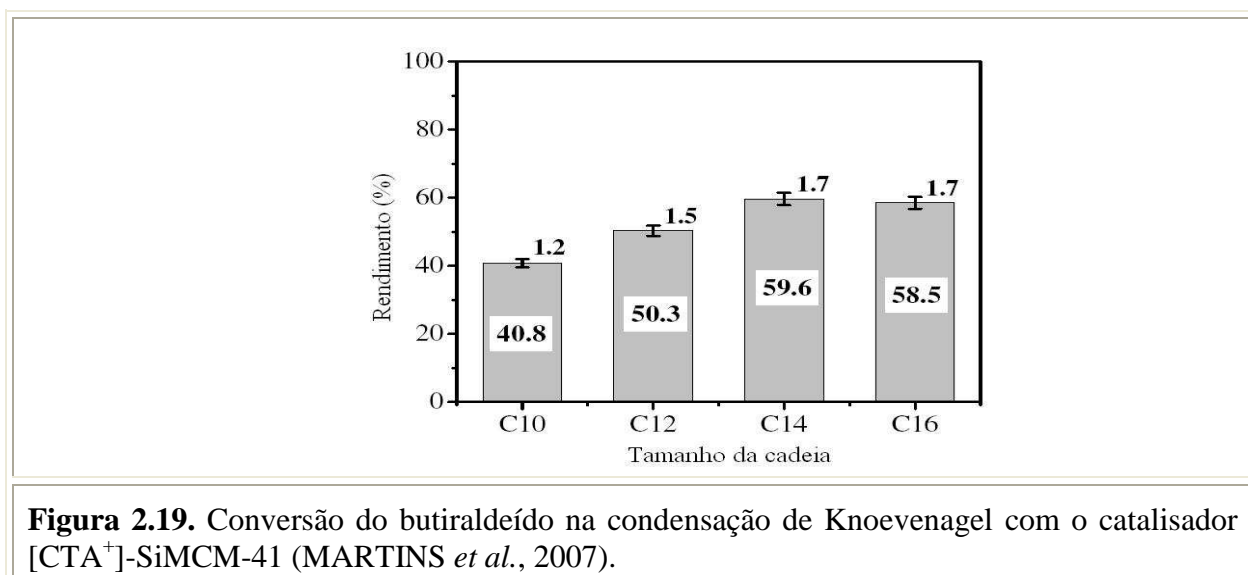
Como esta é uma reação que exige catalisadores básicos para ocorrer, esforços têm sido concentrados na pesquisa de novos catalisadores heterogêneos básicos.



O catalisador básico $[CTA^+]$ -SiMCM-41 foi utilizado por Martins e colaboradores (2006) na reação de condensação de Knoevenagel, entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, em diferentes temperaturas. O catalisador nesta reação apresentou excelente atividade até mesmo à baixa temperatura (10 °C), conforme mostra a Figura 2.18.

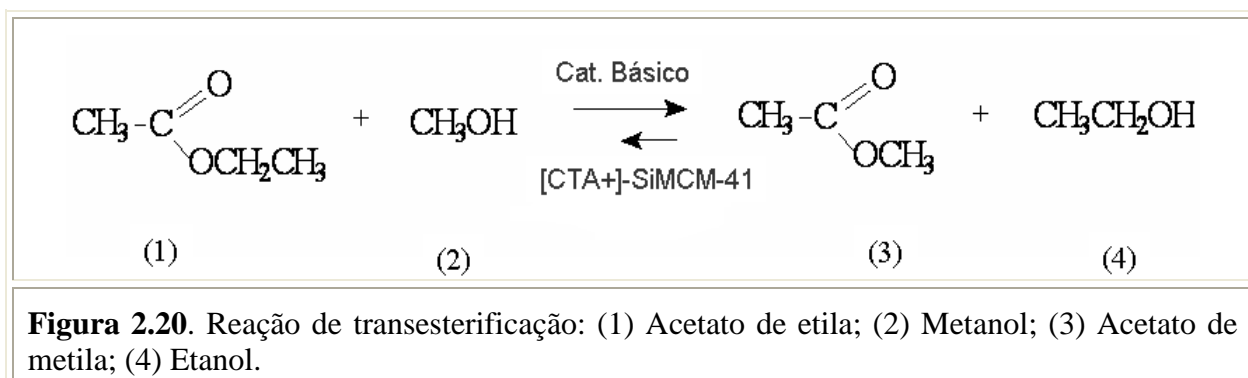


Martins e colaboradores (2007) analisaram a influência do comprimento da cadeia carbônica do CTA ($10 \leq n \leq 16$) na atividade catalítica da $[CTA^+]$ -SiMCM-41. Verifica-se na Figura 2.19 que o aumento do comprimento da cadeia do cátion CTA^+ provoca um aumento na atividade do catalisador por apresentar maior grau de organização a estrutura hexagonal.



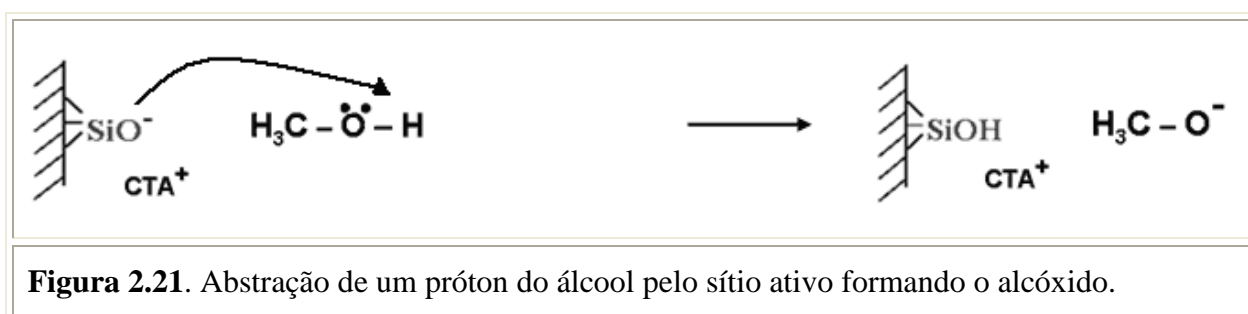
2.7 – Mecanismo

Para exemplificar o mecanismo da transesterificação a Figura 2.20 ilustra uma reação modelo na presença de um catalisador básico:



Seguem as etapas envolvidas na reação de transesterificação (MA *et al.*, 1999, adaptado):

1ª Etapa) A Figura 2.21 mostra o ânion silóxi (SiO^- → sítio catalítico ativo da $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$) abstraindo de um próton do metanol (álcool) formando o metóxi (alcóxido).



2ª Etapa) Em seguida (Figura 2.22) ocorre o ataque nucleofílico do metóxi ao carbono (deficiente em elétrons) da carbonila do acetato de etila (éster), dando origem a um intermediário tetraédrico.

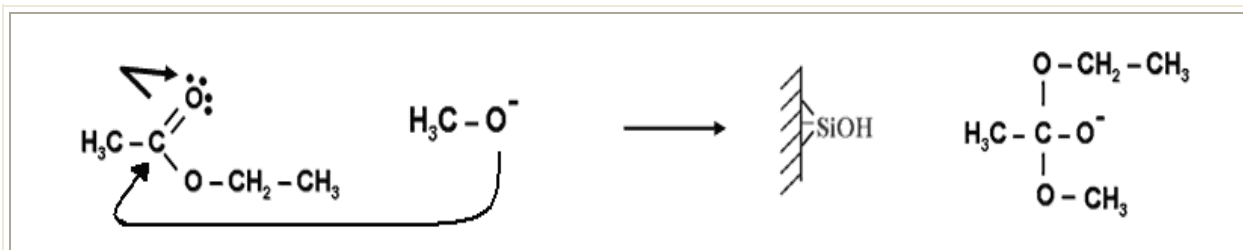


Figura 2.22. Ataque nucleofílico do alcóxido ao éster.

3ª Etapa) O intermediário tetraédrico reage com o sítio silanol (SiOH) recuperando o sítio ativo (SiO⁻) e assim permitindo a continuidade do processo reacional. Seguido também, da formação de um novo intermediário (Figura 2.23).

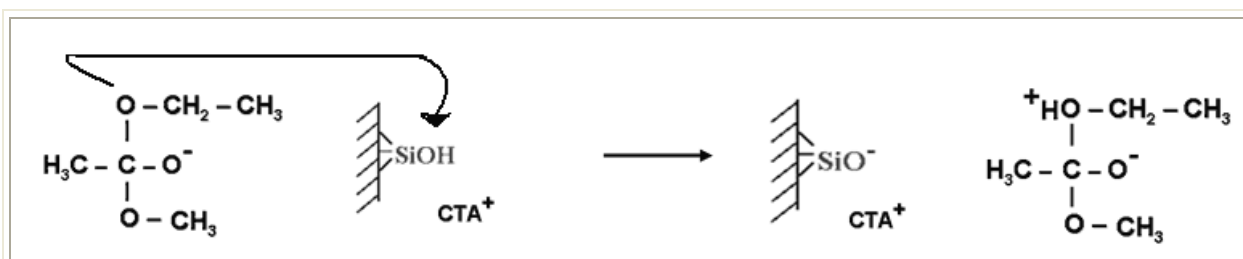


Figura 2.23. Regeneração do sítio ativo.

4ª Etapa) O novo intermediário tetraédrico rearranja-se formando o acetato de metila (novo éster) e etanol (álcool), conforme a Figura 2.24.

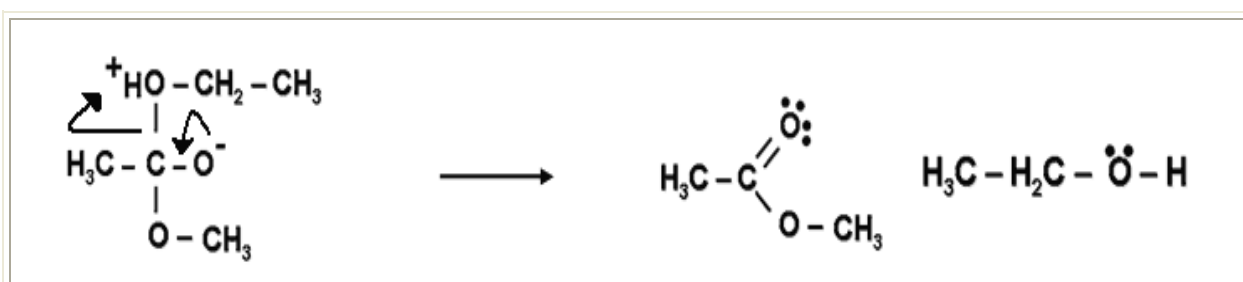


Figura 2.24. Rearranjo do intermediário levando a formação um novo éster.

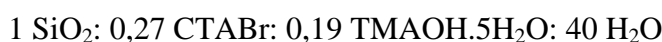
CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Síntese da peneira molecular [CTA⁺]-SiMCM-41

Método A (M_eA): Este método baseia-se no trabalho de Cheng *et al.* (1997).

A amostra foi preparada a partir da sílica Aerosil, do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e do hidróxido de tetrametilamônio penta-hidratado (TMAOH.5H₂O). A composição molar da mistura reacional foi:

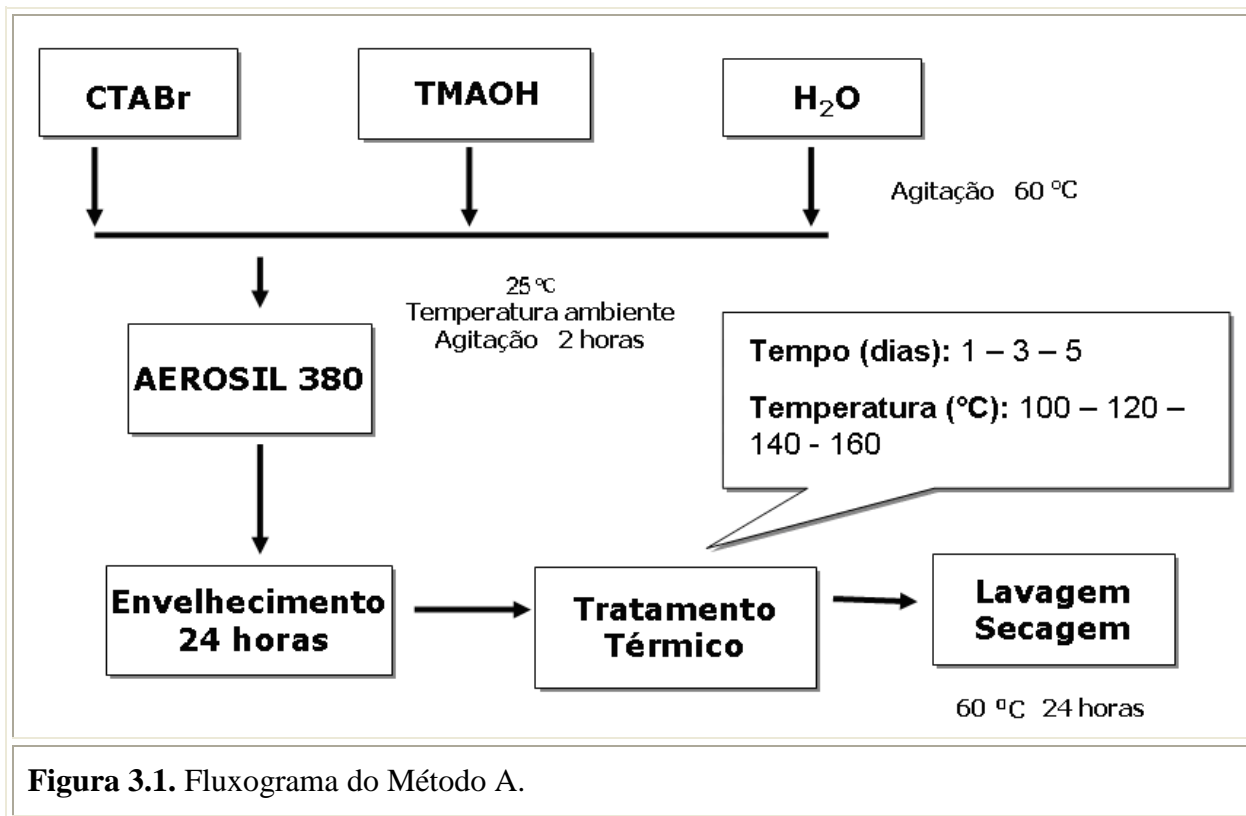


Primeiramente, dissolveram-se 13,83 g de TMAOH.5H₂O (Aldrich) e 39,52 g de CTABr (Acros Organics) em 282,52 g de água deionizada. Em seguida manteve-se a mistura sob agitação a 60 °C até a obtenção de uma solução límpida. Após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente (25 °C), adicionou-se 24,13 g da fonte de sílica (Aerosil - 380), agitando-se a solução por mais 2 h. Obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 12. A amostra foi envelhecida por 24 h sem agitação antes de seguir para o tratamento térmico, que foi realizado em autoclaves sob pressão autógena e submetida às seguintes condições de tratamento térmico:

- Temperatura (°C): 100 – 120 – 140 – 160
- Tempo (dias): 1 – 3 – 5

Finalmente, a amostra foi filtrada, lavada com água deionizada (300 mL) e seca a 60 °C por 24 h. O rendimento de sólido ficou próximo de 8 % em relação à massa do gel. A planilha utilizada para este método está apresentada no apêndice A.

A Figura 3.1 mostra a representação esquemática da síntese do Método A



Método B (M_B): Este método baseia-se no trabalho de Grün *et al.* (1999).

A amostra foi preparada a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), do hidróxido de amônio (NH₄OH) e utilizando-se uma mistura etanol-água como solvente. Segue a composição molar da mistura reacional para cada autoclave:

1 TEOS: 0,3 CTABr: 11 NH₃: 144 H₂O: 28 EtOH

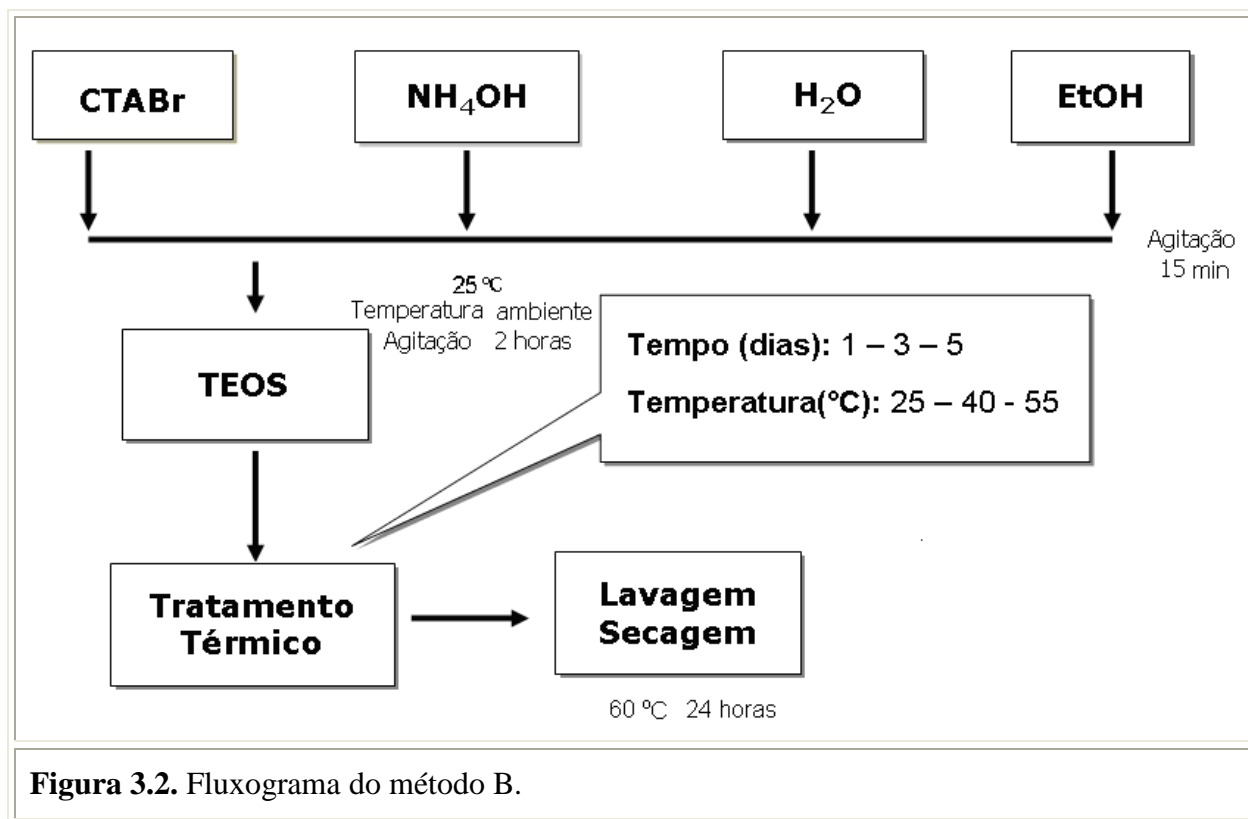
Primeiramente, dissolveram-se 11,21 g de CTABr em 208,32 g de água deionizada, 76,83 g de uma solução de amônia (25 %, Mallinckrodt) e 113,38 g de etanol absoluto. A solução foi agitada por 15 min e na sequência 21,36 g de TEOS (Acros Organics) foram adicionados. Após 2 h de agitação, mediu-se o pH da mistura reacional e obteve próximo a 12. A amostra foi submetida às seguintes variações de tratamento térmico em autoclaves sob pressão autógena em banho termostático:

- Temperatura (°C): 25 – 40 – 55
- Tempo (dias): 1 – 3 – 5

Após esta etapa o precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada (300 mL) e seco a 60 °C por 24 h.

É válido mencionar que foram utilizadas variações de temperatura e tempo de tratamento térmico iguais ao Método A (100 – 120 – 140 – 160 °C) a fim de comparar as metodologias de síntese. Infelizmente, verificou-se que estas temperaturas foram elevadas, ocorrendo a degradação do material. Conforme a literatura retrata (GRÜN *et al.*, 1999), este material forma-se a temperatura ambiente, sem tratamento térmico. Todavia, como objeto de estudo, utilizou-se valores de temperatura próximos aos de formação desse material (25 – 40 – 55 °C). A planilha utilizada para este método está apresentada no apêndice B.

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma do Método B.



Método C: Este método baseia-se no trabalho de Grün *et al.* (1999).

A amostra foi preparada a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), do hidróxido de amônio (NH₄OH). Segue a composição molar da mistura reacional para cada autoclave:



Primeiramente, dissolveram-se 8,74g de CTABr em 378,35 g de água deionizada, 30,07 g de uma solução de amônia (25 %, Mallinckrodt). A solução foi agitada por 15 min e na sequência 32,84 g de TEOS (Acros Organics) foram adicionados. A mistura permaneceu 2 h sob agitação e logo em seguida foi submetida às seguintes variações de tratamento térmico em autoclaves sob pressão autógena em banho termostático:

- Temperatura (°C): 25 – 40 – 55
- Tempo (dias): 1 – 3 – 5

Após esta etapa o precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada (300 mL) e seco a 60 °C por 24 h (Figura 3.3).

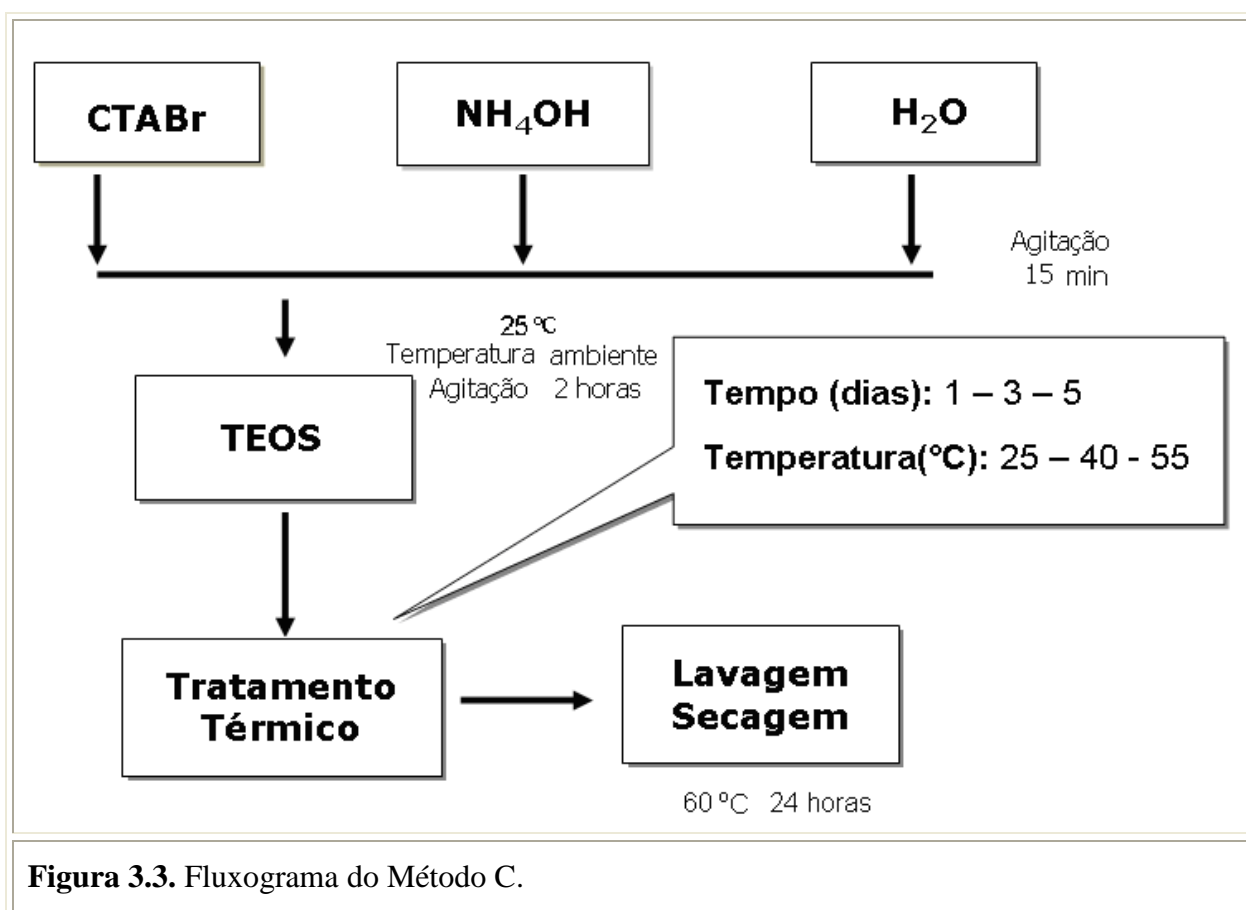


Figura 3.3. Fluxograma do Método C.

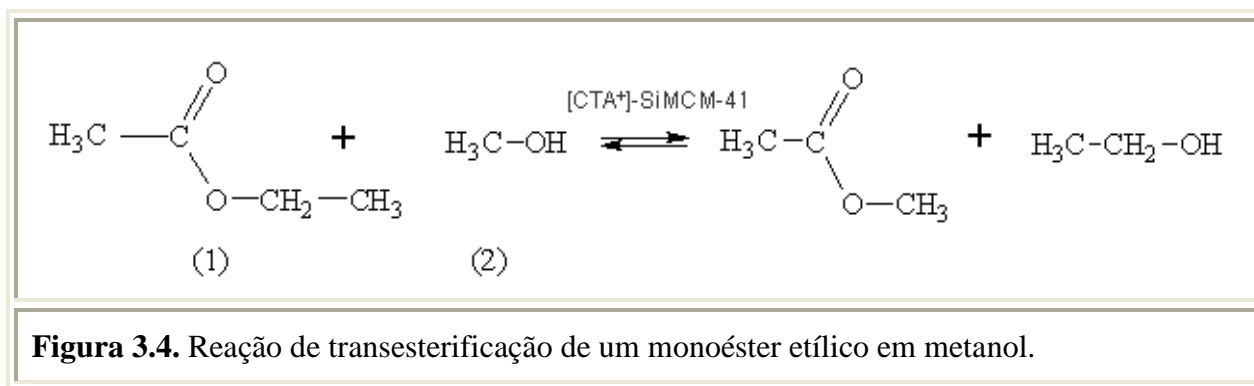
A planilha utilizada para este método está apresentada no apêndice C.

A Tabela 3.1 apresenta comparações entre os três métodos de síntese realizados:

Tabela 3.1. Comparações entre os métodos de síntese.					
Método	Metodologia de síntese	Fonte OH	Fonte sílica	Co-solvente	Temperatura (° C) Tratamento Térmico
A	Cheng <i>et al.</i>	TMAOH	Aerosil	-	100-120-140-160
B	Grün <i>et al.</i>	NH ₃	TEOS	Etanol	25-40-55
C	Grün <i>et al.</i>	NH ₃	TEOS	-	25-40-55

3.2 – Avaliação catalítica

Os catalisadores foram avaliados na transesterificação do acetato de etila (1) em metanol (2), de acordo com a Figura 3.4:



Cálculo para conversão:

$$X(\%) = \frac{\text{mol de acetato de etila inicial} - \text{mol de acetato de etila final}}{\text{mol de de acetato de etila inicial}} \cdot 100$$

As reações foram realizadas em minireatores com 2 mL de volume útil. O sistema de reatores está representado na Figura 3.5. Ele é composto por seis reatores, lacrados

hermeticamente e adaptados a uma base dotada de encaixes para fixação, o sistema foi dotado de uma tampa e parafuso de fixação para contenção do sistema (MARTINS *et al.*, 2007). A mistura reacional foi composta por 4 % m/m de catalisador [CTA⁺]-SiMCM-41 com uma razão acetato de etila/metanol igual a 1/6 sendo agitada magneticamente a uma temperatura controlada de 50 °C por 30 min.

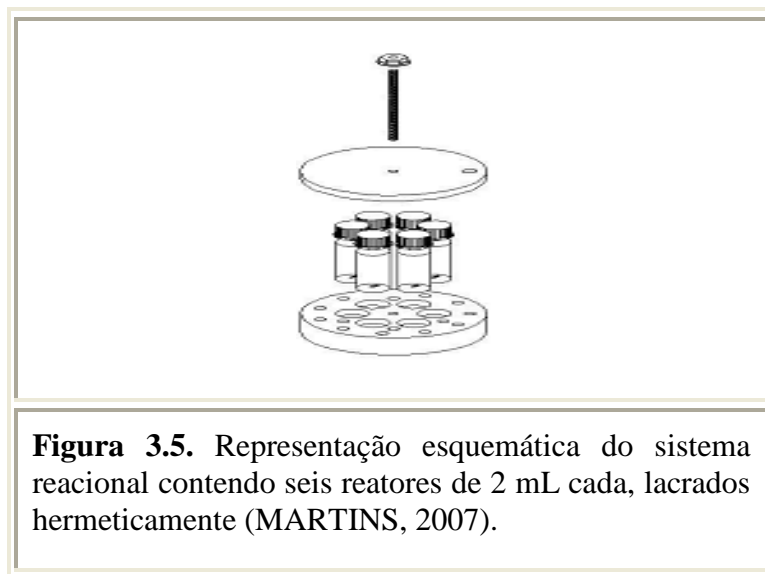


Figura 3.5. Representação esquemática do sistema reacional contendo seis reatores de 2 mL cada, lacrados hermeticamente (MARTINS, 2007).

Sabe-se que para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o álcool geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (GERIS *et al.*, 2007). A Figura 3.6 apresenta a reação química do triacilglicerídeo com álcool ($R_4 = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ou CH_3OH) na presença de um catalisador.

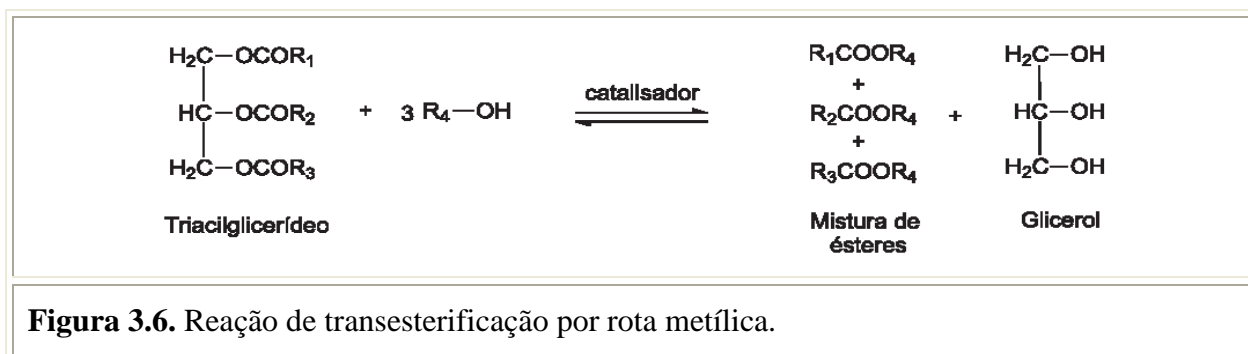


Figura 3.6. Reação de transesterificação por rota metílica.

Após a reação, os minireatores foram colocados imediatamente em um banho de gelo, para diminuir a energia cinética das moléculas e por consequência a continuidade da reação.

Esperou-se 5 minutos para o catalisador decantar na mistura reacional.

Fizeram-se as injeções no cromatógrafo Varian que possui uma coluna capilar DB-1, detector de ionização por chama (DIC) e uma coluna capilar HP-1 de 50 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro e filme com espessura de 1 μm para as análises dos reagentes e produtos da transesterificação (fase líquida). A Tabela 3.1 apresenta a configuração do cromatógrafo:

Tabela 3.2. Configuração do cromatógrafo para reação de transesterificação.

	Valor Operacional
Temperatura da Coluna	65 °C
Temperatura do Injetor	170 °C
Temperatura do Detector	110 °C

É interessante mencionar que a técnica de cromatografia gasosa (CG) é utilizada para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução).

As substâncias separadas saem da coluna dissolvida no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (Figura 3.7).

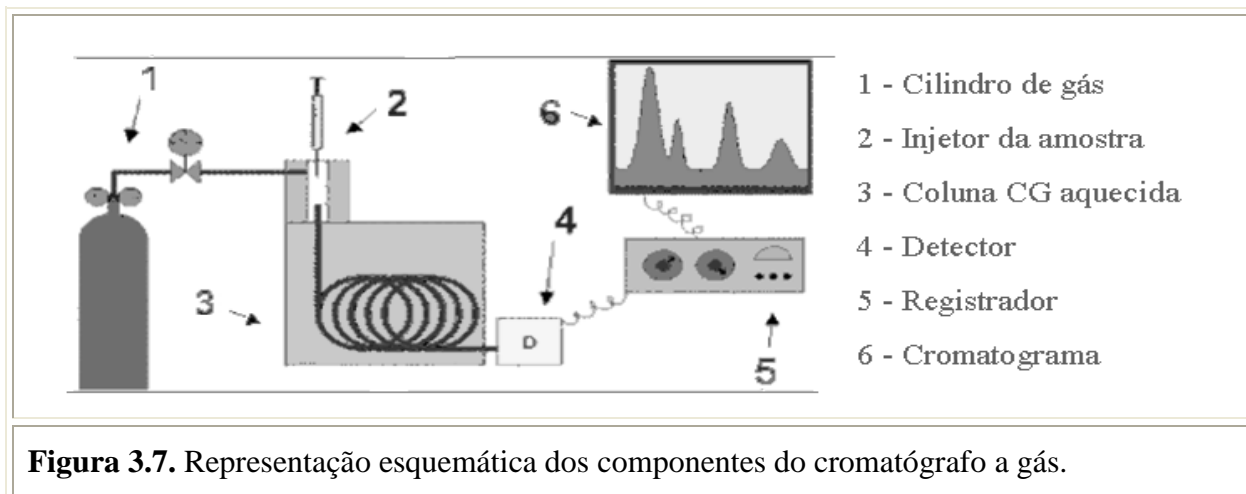


Figura 3.7. Representação esquemática dos componentes do cromatógrafo a gás.

O tempo de retenção é característico do composto e o tipo de coluna utilizada. Ele representa a distância sobre os eixos dos tempos, desde o ponto de injeção da amostra até ao pico de um componente eluído. O Apêndice D apresenta o cromatograma típico da transesterificação estudada e a indicação dos tempos de retenção (t_r) para cada componente da mistura reacional.

3.3 – Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma das técnicas de análise térmica em que as variações de massa da amostra são monitoradas como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura sob uma atmosfera especificada. Esta técnica fornece informações a respeito da faixa de temperatura em que ocorre uma determinada reação de decomposição.

A utilização deste método, além da estabilidade térmica, permite avaliar a quantidade de água livre e ligada presente nas amostras e a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos da amostra.

Na termogravimetria a variação da massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. Um gráfico da perda de massa ou da porcentagem de perda de massa em função da temperatura é chamado de curva termogravimétrica (curva TG). Outra curva de grande utilidade em análises termogravimétricas é a primeira derivada da curva TG, a qual é chamada

de termogravimetria derivada (TGD). Ela fornece informação sobre a faixa da variação de massa de cada evento na curva TG, indicando a faixa de temperatura onde ocorre uma determinada reação de decomposição.

A análise foi feita em uma termobalança (Therma Analyst 2100, TA Instruments) instalada no Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. Aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida, em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante (ar sintético).

3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de determinar a morfologia e tamanho médio de partículas. Para esta análise utilizou-se 10 mg de amostra que foram dispersas em acetona e, em seguida, submetidas a um tratamento usando o ultra-som durante 5 min, provocando a desaglomeração das partículas. Com o auxílio da pipeta de Pasteur, a amostra foi depositada sobre um porta-amostra de alumínio, previamente polido. Após a evaporação da acetona, o porta-amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à superfície.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30-TMP, operando a 30 KV, com resolução de 2 nm, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar.

3.5 - Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X em pequenos ângulos foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica dos materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para identificar as fases, determinar o parâmetro de arranjo hexagonal e quantificar o grau de organização dos materiais sintetizados.

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada e o comprimento de onda λ e, ainda, pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância interplanar d funcionam como rede de difração

produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg (CULITY, 1967).

A equação de Bragg de difração de raios X (Equação 3.3) considera os raios X gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material que, então, os difrata em determinado ângulo. Assim, os raios difratados são detectados e transformados em sinais. Estes são transformados em um gráfico de intensidade, cuja unidade é expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura (2θ) (CULITY, 1967).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Equação 3.3}$$

Em que:

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

θ = ângulo de Bragg, direção na qual se observa a difração (em radianos);

d = distância interplanar.

$n = 1$, tipicamente adotado.

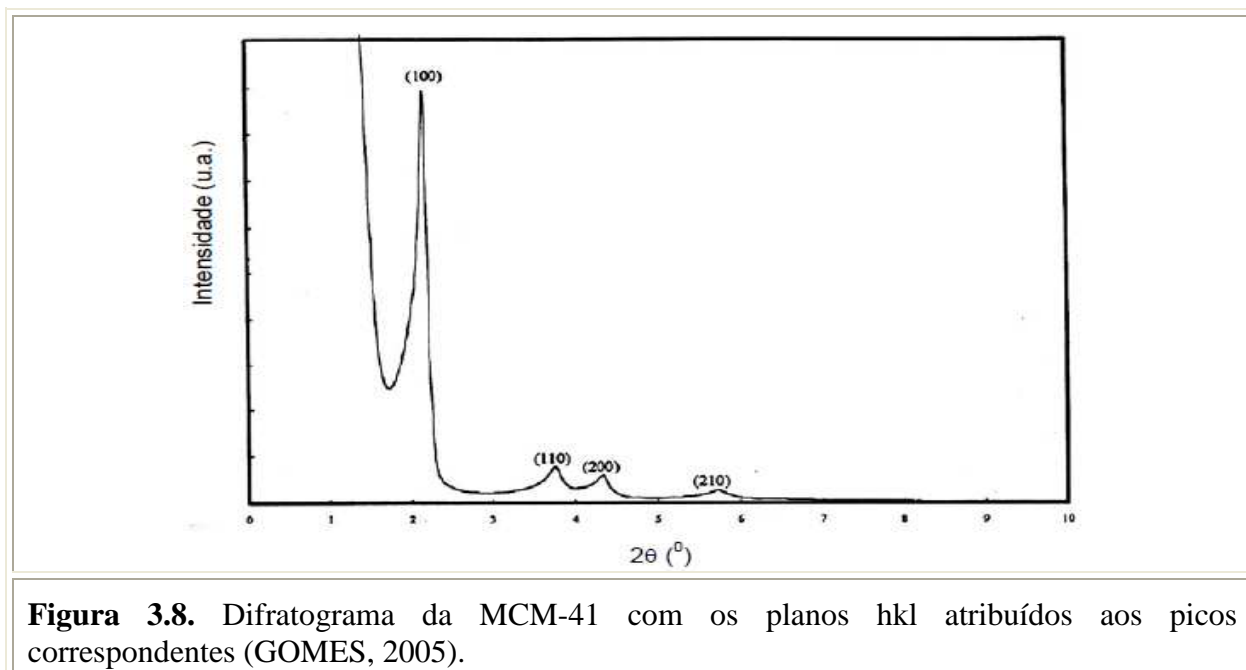
Pela equação de Bragg é possível avaliar os espectros de difração e conhecer a distância entre os planos do cristal e a orientação em relação ao feixe incidente. O ângulo de Bragg (θ) pode ser determinado diretamente na análise.

Simplificando a Equação 3.3, temos a Equação 3.4, que foi utilizada para o cálculo das distâncias interplanares relativas ao plano (hkl), em nanômetro (nm).

$$d_{hkl} = \frac{0,15418}{2.\text{sen}(\theta)} \quad \text{Equação 3.4}$$

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro RIGAKU, modelo Multiflex, instalado no Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. Empregou-se a radiação Cu-K α ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) operando a 40 kV e 40 mA com filtro de níquel e velocidade de goniômetro de 0,5 %/min. A amostra mesoporosa foi analisada na faixa de 2θ de 1 ° a 10 ° (difração a ângulos pequenos) para a obtenção dos difratogramas, utilizou-se o método do pó. Ao colocar o material no porta-amostra, procedeu com a compactação seguida de

deslizamento da placa superior, sempre no mesmo sentido, para uniformização do procedimento. A Figura 3.8 mostra um difratograma típico da MCM-41, no qual o pico de maior intensidade está no plano 100.



A peneira molecular mesoporosa [CTA⁺]-SiMCM-41 não possui uma estrutura cristalina. Os átomos que constituem a parede inorgânica não apresentam uma distribuição regular no espaço, pois as paredes são amorfas. A ordenação é devido ao arranjo hexagonal, que é avaliado pelo parâmetro (a_H). De posse das distâncias interplanares dos planos (hkl) é possível calcular os valores de a_H pela Equação 3.5:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 4 \cdot \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{3a_H^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 3.5}$$

Após o cálculo dos parâmetros arranjo hexagonal (a_H) para cada plano dos arranjos mesoporosos, utilizou-se do método de Debye-Scherrer para o cálculo do parâmetro de arranjo de cada material mesoporoso (Figura 3.9). O método de Debye-Scherrer consiste em graficar os valores de a_H (determinado anteriormente para cada arranjo mesoporos) versus

$\sin^2(\theta)$ e, após um ajuste linear, encontrar o parâmetro do arranjo hexagonal (a_H) no ponto onde a reta cruza o eixo das ordenadas (CULLITY, 1967).

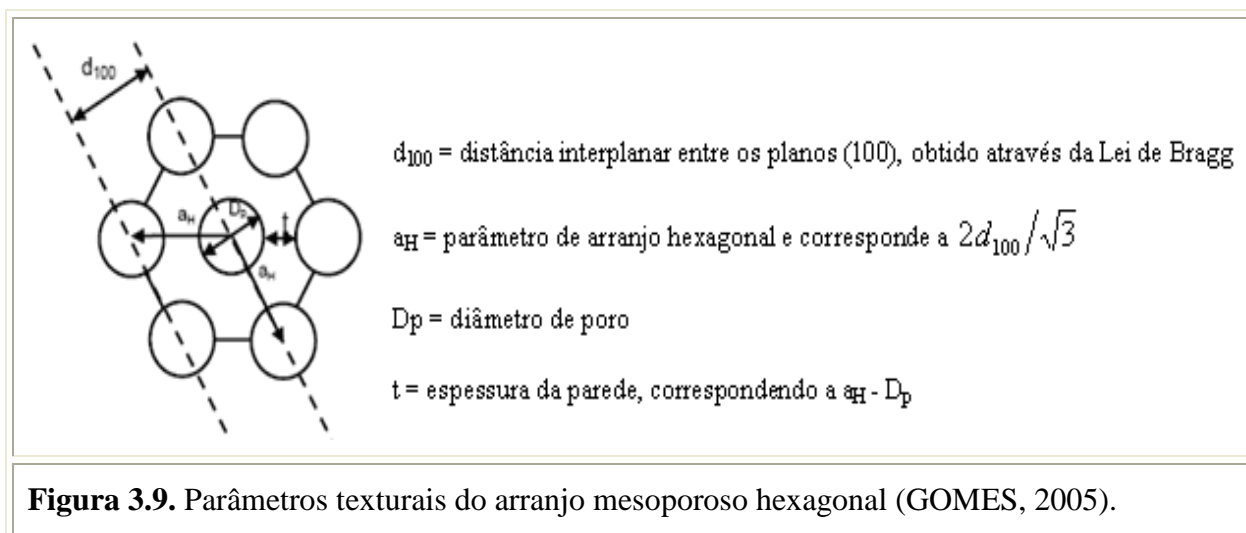


Figura 3.9. Parâmetros texturais do arranjo mesoporoso hexagonal (GOMES, 2005).

3.5.1 - Padronização dos difratogramas de raios X

Para ter um maior controle nas comparações dos difratogramas de raios X e calcular o grau de organização foi utilizado um padrão interno nas amostras a serem analisadas. Foi utilizada como padrão interno uma zeólita MFI comercial, da Zeolyst (CBV-28014G) com razão Si/Al = 140. A proporção utilizada do padrão interno em relação à amostra foi de 25 %. Alguns fatores que possibilitaram a utilização da MFI como padrão interno MFI, tais como:

- 1) Apresenta uma rede cristalina bem definida, a estrutura aparece no difratograma sempre na mesma posição e não coincide com os picos da amostra a ser analisada;
- 2) Possui alta razão Si/Al = 140, logo não absorve a umidade do ar e assim não há variação de massa;
- 3) Apresenta uma estrutura cristalina estável.

A zeólita MFI é um alumino-silicato cristalino hidratado de estrutura aberta constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- , com os vértices compartilhados $[\text{TO}_4]$ (T= silício, alumínio), formando uma estrutura de rede tridimensional (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). São caracterizados pela presença de vazios (canais e/ou cavidades) com dimensões variando aproximadamente de 0,51 a 0,56 nm (tridimensionais), suficiente para permitir a adsorção e a difusão das moléculas orgânicas, sendo à base do uso das zeólitas como peneira molecular.

A Figura 3.10 mostra o difratograma simulado de uma zeólita MFI - *Mobil Five* (MEIER; OLSON, 1992), 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. Em seguida fazer a razão entre as alturas do pico da direção (100) da $[CTA^+]$ -SiMCM-41 com o pico do padrão da MFI e assim, desta forma, calcular o grau de organização (GO) e a distância interplanar.

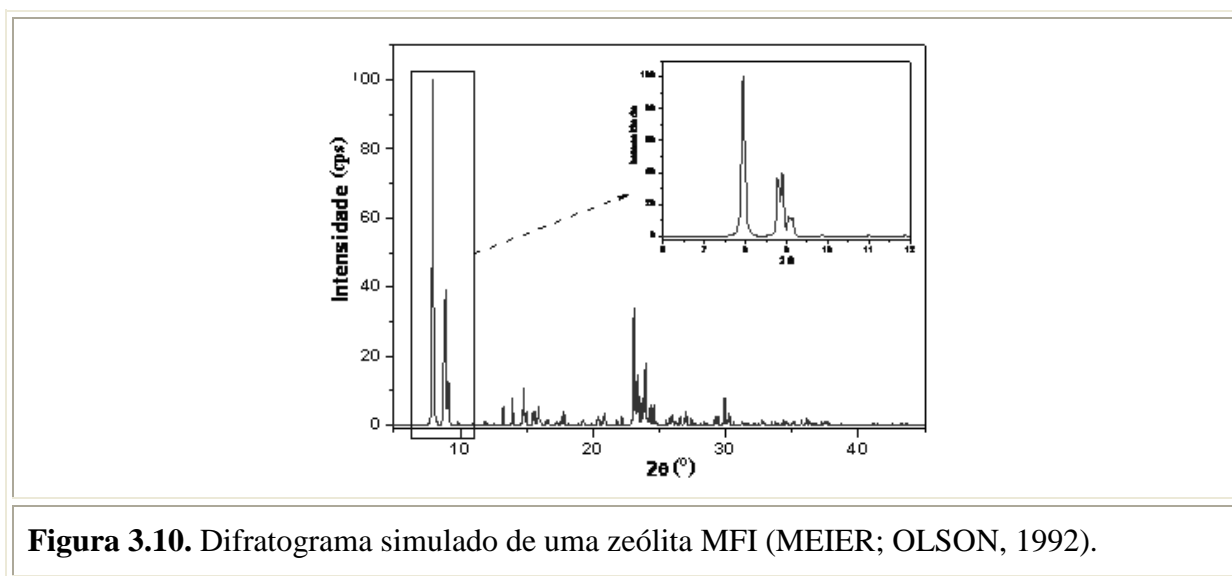


Figura 3.10. Difratograma simulado de uma zeólita MFI (MEIER; OLSON, 1992).

O grau de organização, parâmetro obtido para amostra mesoporosa, foi calculado segundo as equações abaixo e conforme ilustra esquematicamente a Figura 3.11:

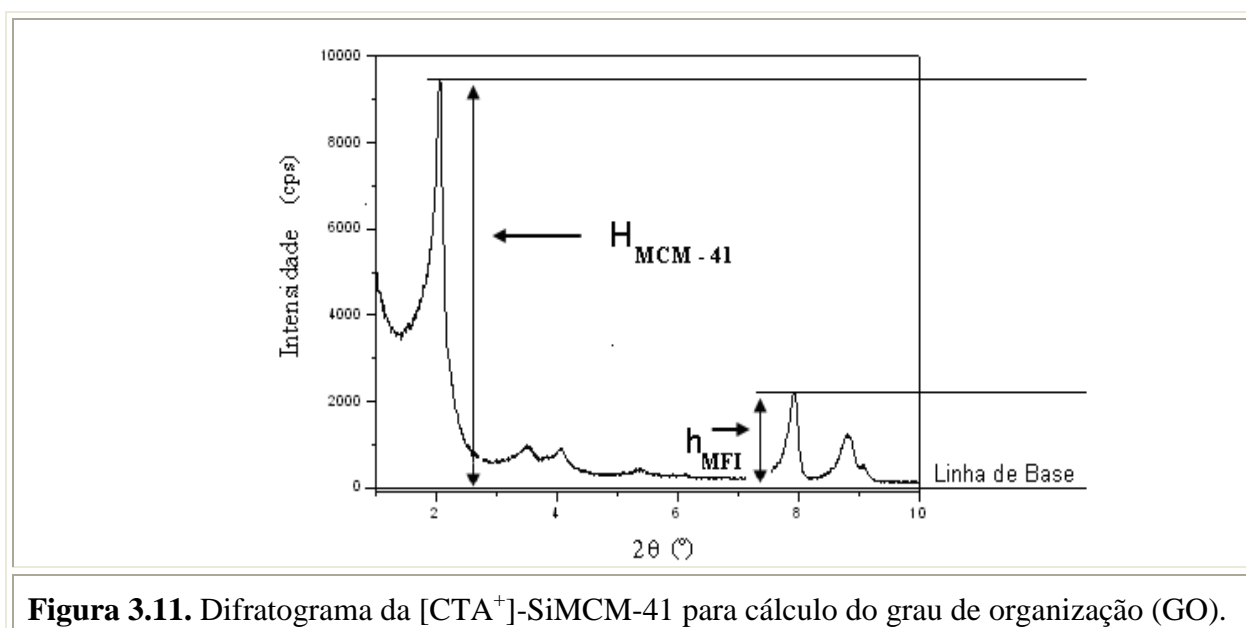


Figura 3.11. Difratograma da $[CTA^+]$ -SiMCM-41 para cálculo do grau de organização (GO).

Primeiro, calculou-se o grau de organização relativo (Go) de todos os materiais sintetizados (Equação 3.6).

$Go = \frac{H_{MCM}}{h_{MFI}} \times 100$	Equação 3.6
---	--------------------

Sendo:

Go = Grau de organização relativo ao padrão interno

H = Altura do pico principal correspondente ao plano 100 da [CTA⁺]-SiMCM-41

h = Altura correspondente ao pico principal do padrão interno MFI

Depois, procedeu-se calculando (Equação 3.7) o grau de organização (GO).

$GO = \frac{Go}{H_{AP}} \times 100$	Equação 3.7
-------------------------------------	--------------------

GO = Grau de organização

Go = Grau de organização relativo

H_{AP} = Altura correspondente a amostra padrão

AP = amostra padrão = Corresponde ao material sintetizado a 25 °C com 1 dia de tratamento térmico pelo Método B. Esta amostra apresentou maior razão entre as alturas (H_{MCM}/h_{MFI} , ou seja, maior valor de Go).

Para uma correta análise dos resultados de um difratograma obtido, é importante uma boa interpretação da informação nele contida. Nesse contexto, o parâmetro grau de organização (GO) está diretamente relacionado à intensidade dos picos de difração.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados obtidos na síntese, caracterização e avaliação catalítica dos catalisadores tal como sintetizados (os mesoporosos estão ocluídos com o direcionador molecular cetiltrimetilamônio): [CTA⁺]-SiMCM-41 nos diferentes métodos de síntese realizados e nas respectivas variações dos parâmetros de tratamento térmico.

4.1 – Síntese dos catalisadores

4.1.1 – Método A → M_eA:

Na Figura 4.1 estão apresentados os difratogramas de raios X a ângulos pequenos das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 100 °C.

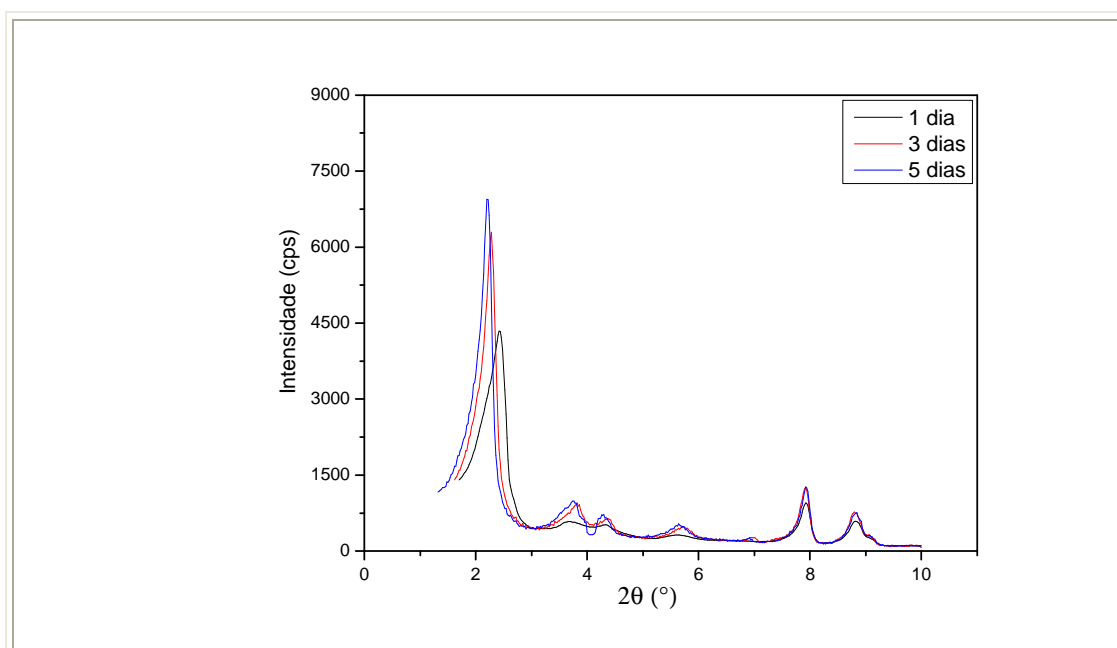


Figura 4.1. Difratogramas das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 100 °C pelo Método A.

Comparando-se os difratogramas da Figura 4.1 obtidos com aqueles da literatura (Figura 2.6), pode-se dizer que os materiais correspondem à fase MCM-41 com a presença de quatro picos bem definidos que são indexados às reflexões (100), (110), (200) e (210) associadas à simetria hexagonal. Verificam-se nesses difratogramas grandes intensidades e estreitos picos relacionados à difração do plano principal. Esses resultados estão relacionados a uma homogeneidade de distâncias interplanares (d_{100}) e de diâmetros de mesoporos nas peneiras sintetizadas (principalmente para as amostras com três e cinco dias de tratamento térmico).

Esses mesmos difratogramas mostram que o aumento do tempo de síntese provocou um deslocamento do pico principal correspondente ao plano (100) para ângulos 2θ menores. Isso implica que os materiais tendem para maiores espaçamentos interplanares e, conseqüentemente, refletem em maiores parâmetros de arranjo hexagonal ($a_H = 4,62$ nm); conforme mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_eA a 100 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

hkl	1 Dia	3 Dias	5 Dias
	d (nm)		
100	3,53	3,87	4,01
110	2,26	2,31	2,35
200	1,94	2,01	2,05
210	1,75	1,55	1,56
a_H	3,63	4,45	4,62

O deslocamento progressivo do pico relativo ao plano (100) para ângulos 2θ menores, como mencionado anteriormente, indica que pode ter ocorrido a expansão de poros e, conseqüentemente, maiores parâmetros de arranjo hexagonal, de acordo com a Equação de Bragg (Equação 4.1) e a Equação do Parâmetro de Arranjo Hexagonal (a_H) (Equação 4.2).

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \text{sen} \theta} \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$a_H = \frac{2 \cdot d_{100}}{3^{1/2}} \quad (\text{Equação 4.2})$$

A Figura 4.2 apresenta os valores do grau de organização (calculado através das Equações: 3.6 e 3.7) dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método A a 100 °C.

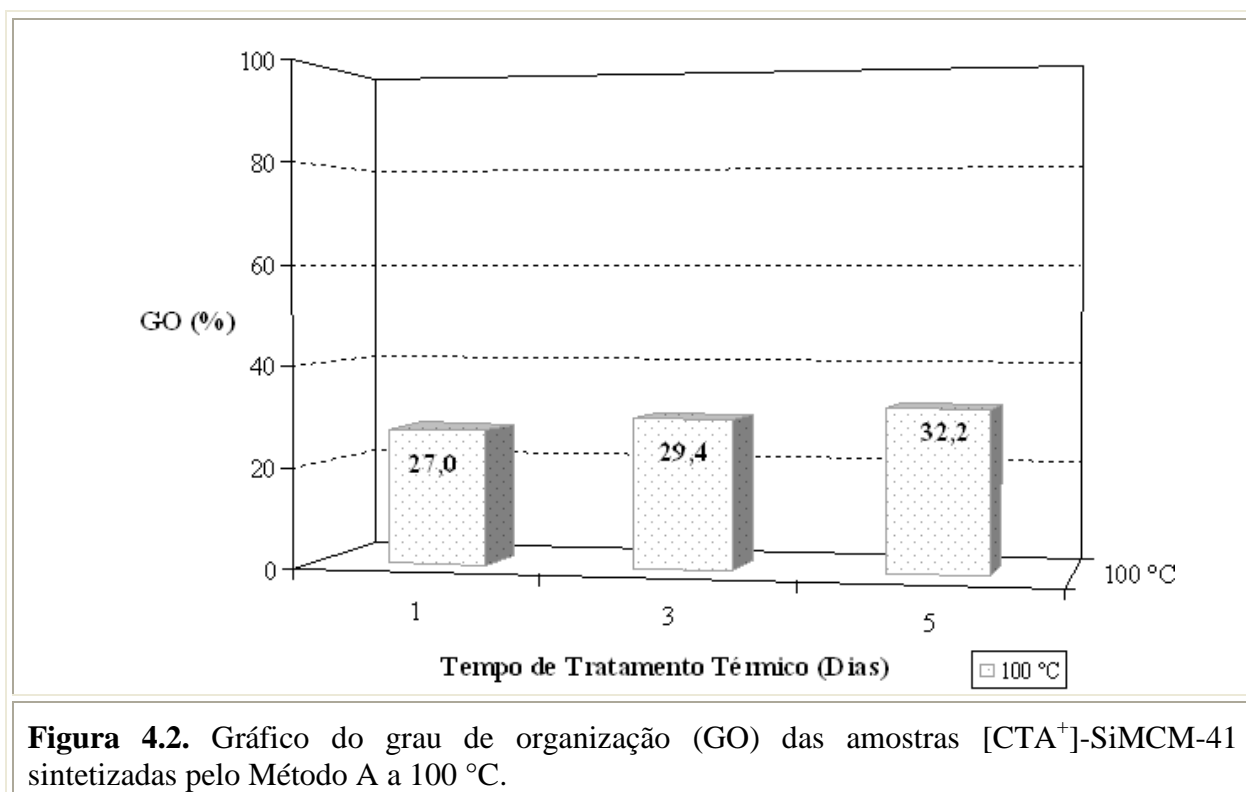


Figura 4.2. Gráfico do grau de organização (GO) das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 sintetizadas pelo Método A a 100 °C.

Verifica-se que o aumento do tempo de tratamento térmico (1 → 3 → 5 dias), no Método A a 100 °C, a reação de condensação da fonte de sílica foi favorecida aumentando a polimerização da fase sólida. Proporcionando ao catalisador com cinco dias de tratamento térmico na referida temperatura de síntese melhor organização da fase mesoporosa (32,2 %).

Na Figura 4.3 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas a 120 °C e tempo de tratamento térmico de 1, 3 e 5 dias.

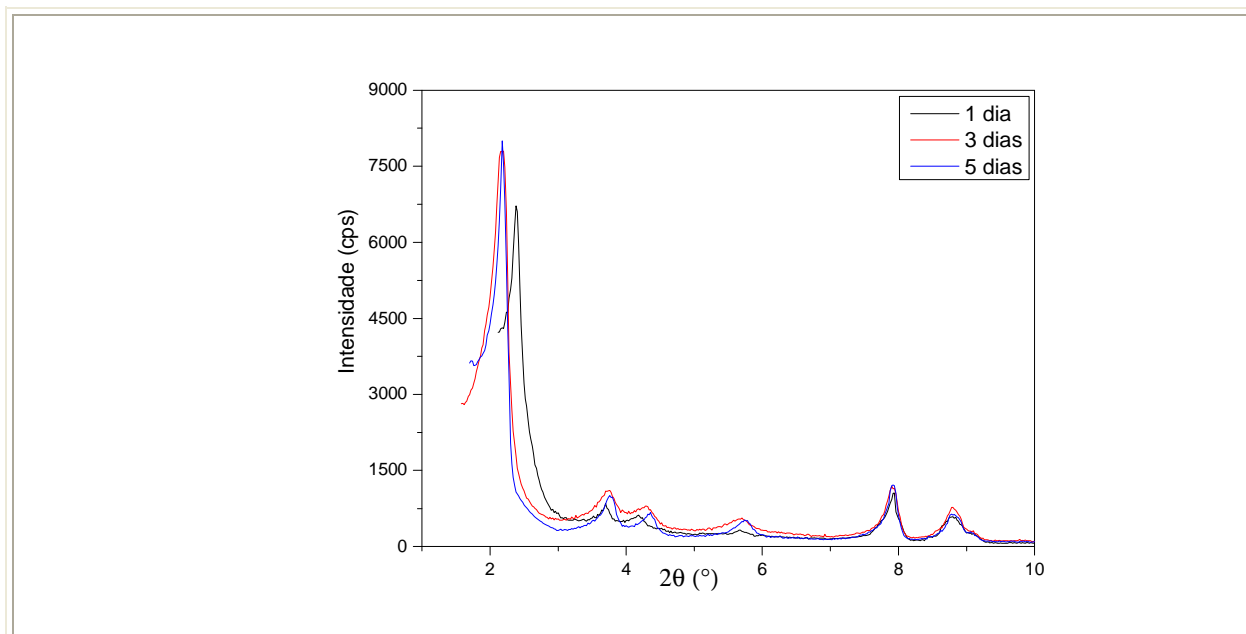


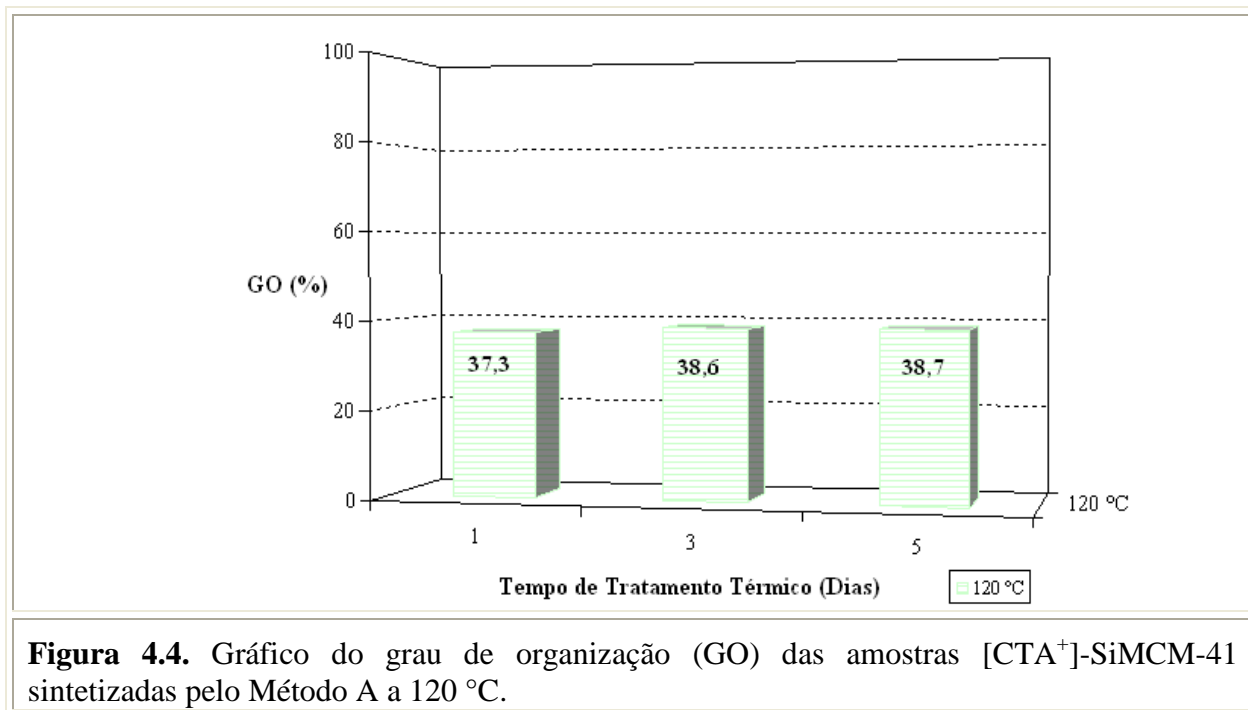
Figura 4.3. Difratogramas das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 120 °C pelo Método A.

Da mesma forma que os difratogramas anteriores, os apresentados na Figura 4.3 correspondem à fase MCM-41 e apresentam a mesma tendência: com o progressivo aumento do tempo de tratamento térmico representam o maior aumento do parâmetro de arranjo hexagonal ($a_H = 4,67$ nm), como pode ser visto na Tabela 4.2. Pode-se \$ a esse tempo a expansão máxima dos poros resultando em maiores espaçamentos interplanares.

Tabela 4.2. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_cA a 120 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

hkl	1 Dia	3 Dias	5 Dias
	d (nm)		
100	3,71	4,01	4,05
110	2,38	2,35	2,35
200	2,11	2,05	2,02
210	1,66	1,55	1,54
a_H	4,20	4,64	4,67

Figura 4.4 apresenta os valores do grau de organização dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método A a 120 °C.



Constata-se a mesma tendência da Figura 4.2. Entretanto, não muito significativa. O aumento do tempo de tratamento térmico (1 → 3 → 5 dias) dos catalisadores sintetizados a 120 °C pelo Método A proporciona uma pequena melhora no grau de organização. Assim, o catalisador que foi submetido a cinco dias de síntese mostrou-se mais organizado (38,7 %).

Na Figura 4.5 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas a 140 °C e tempo de tratamento térmico de 1, 3 e 5 dias.

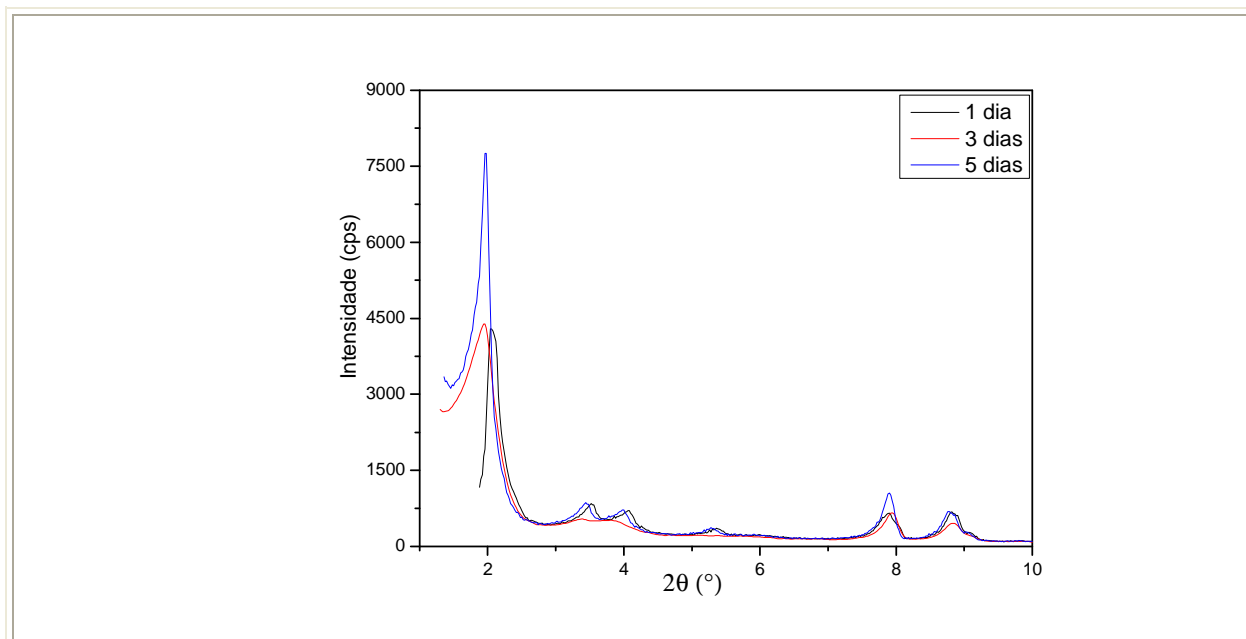


Figura 4.5. Difratogramas das amostras $[CTA^+]$ -SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 140 °C pelo Método A.

Verifica-se que os difratogramas correspondem à fase da MCM-41, e o aumento do tempo de síntese provocou um deslocamento do pico principal para ângulos 2θ menores, assim os materiais tendem para maiores espaçamentos interplanares e, conseqüentemente, maiores parâmetros de arranjo hexagonal (a_H) (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_cA a 140 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

hkl	1 Dia	3 Dias	5 Dias
	d (nm)		
100	4,33	4,54	4,47
110	2,51	2,61	2,56
200	2,17	2,31	2,22
210	1,64	1,89	1,67
a_H	4,99	5,01	5,16

A Figura 4.6 apresenta os valores do grau de organização dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método A a 140 °C.

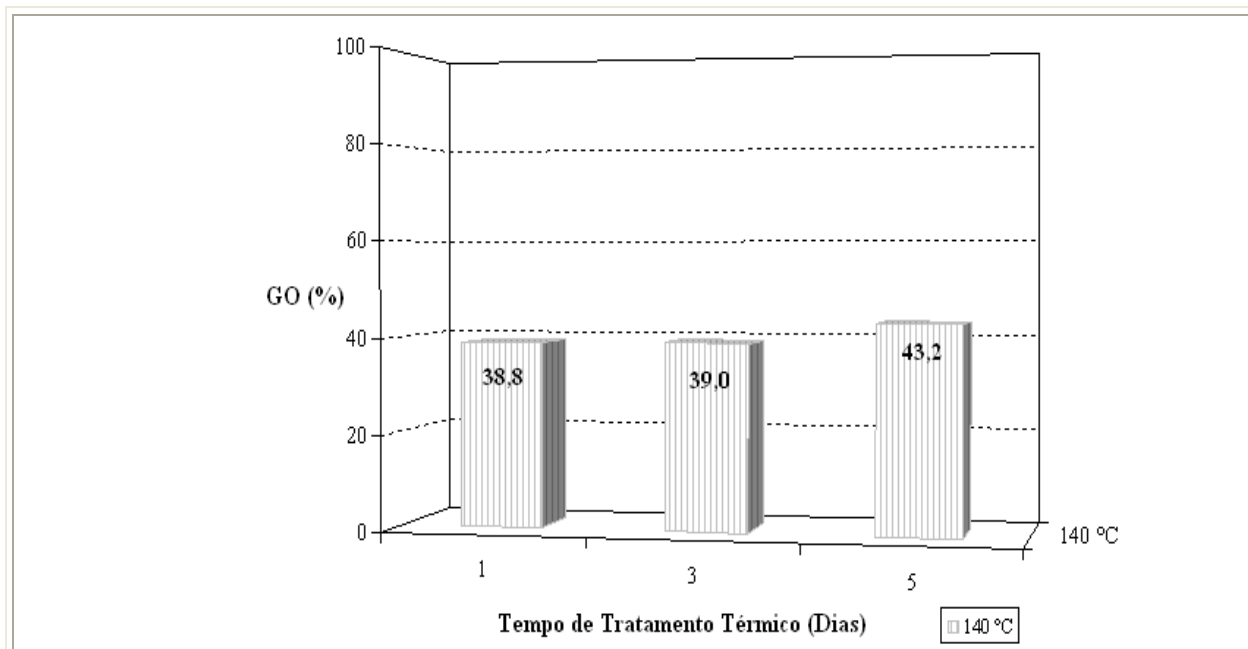


Figura 4.6. Gráfico do grau de organização (GO) das amostras $[CTA^+]$ -SiMCM-41 sintetizados pelo Método A a 140 °C.

O aumento do tempo de tratamento térmico (1 → 3 → 5 dias) pelo Método A a 140 °C proporcionou uma melhora do grau de organização. Portanto, o catalisador com cinco dias de tratamento térmico na referida temperatura de síntese apresentou melhor organização da fase mesoporosa (43,2 %), assim como nas condições mostradas anteriormente.

Na Figura 4.7 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas a 160 °C e tempo de tratamento térmico de 1 a 5 dias.

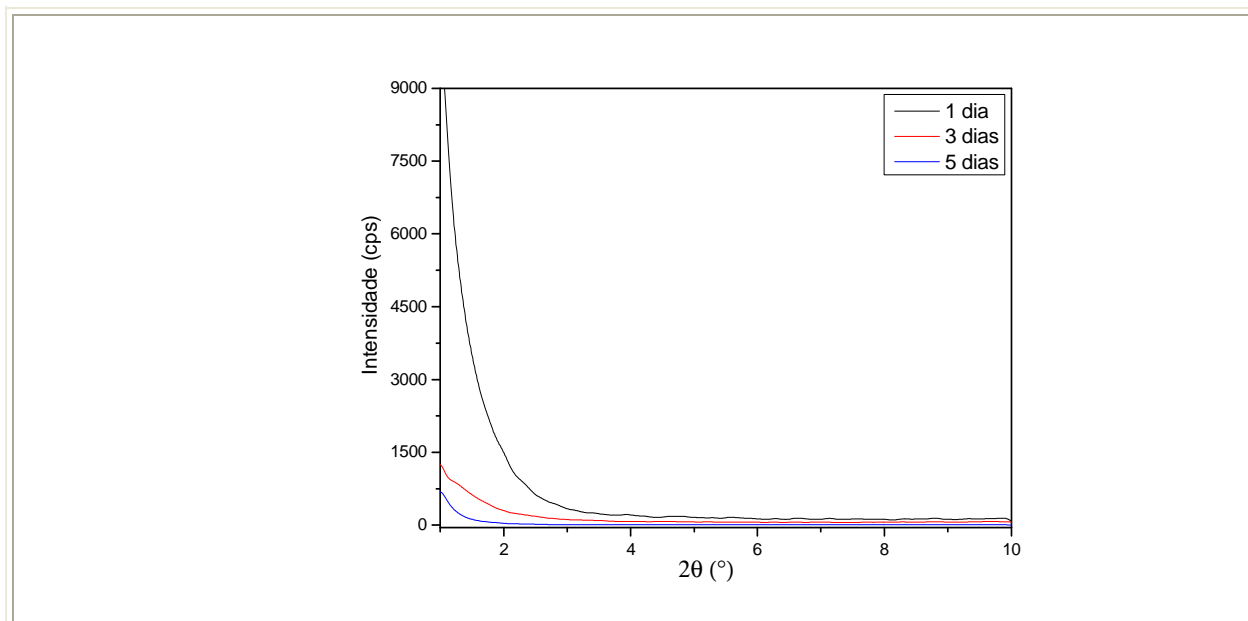


Figura 4.7. Difratogramas das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 160 °C pelo Método A.

Constata-se que a 160 °C a temperatura de tratamento térmico foi muito alta, não havendo a formação da MCM-41. Supõe-se que a elevação da temperatura pode ter levado a degradação da micela ou então, decomposição parcial do cátion CTA, indicado pela cor amarela da mistura reacional final, oriunda de compostos insaturados formados a partir da degradação de Hoffmann.

Analisando todos os difratogramas contidos na Figura 4.8, percebe-se que o aumento do tempo (1 → 3 → 5 dias) e da temperatura de tratamento térmico (100 → 120 → 140 → 160 °C) provocou um deslocamento do pico principal correspondente ao plano (100) para ângulos 2θ menores. Refletiu em um progressivo aumento nos espaçamentos interplanares e, conseqüentemente, em maiores parâmetros do arranjo hexagonal (a_H), conforme a Figura 4.9 (a). A reação de condensação da fonte de sílica, o aerosil, foi favorecida para longos tempos e maiores temperaturas de síntese, ocasionando em um aumento na polimerização da fase sólida. O máximo foi alcançado em cinco dias de tratamento térmico a 140 °C (Figura 4.9 (b)), no qual a fase mesoporosa obteve melhor organização (43,2 %). Um sistema bem organizado e termodinamicamente estável, segundo Stucky e colaboradores, obtém-se por meio do crescimento da fase em um ordenamento hexagonal. Pois, além de diminuir a tensão superficial do sistema em construção, é governado pelas interações entre as paredes inorgânicas do cilindro micela-silicato no processo de polimerização.

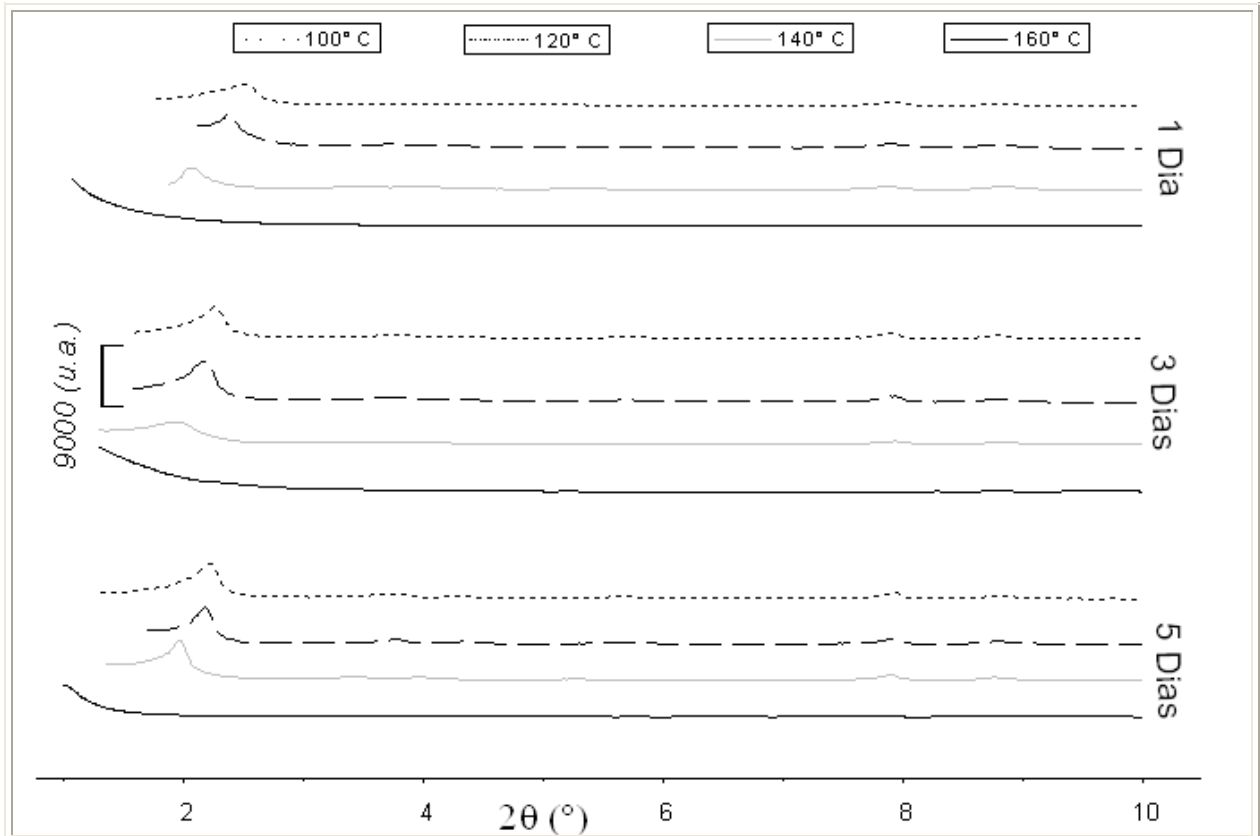


Figura 4.8. Difratomogramas do Método A com todas as variações realizadas no tempo (1 → 3 → 5 dias) e temperatura de tratamento térmico (100 → 120 → 140 °C → 160 °C).

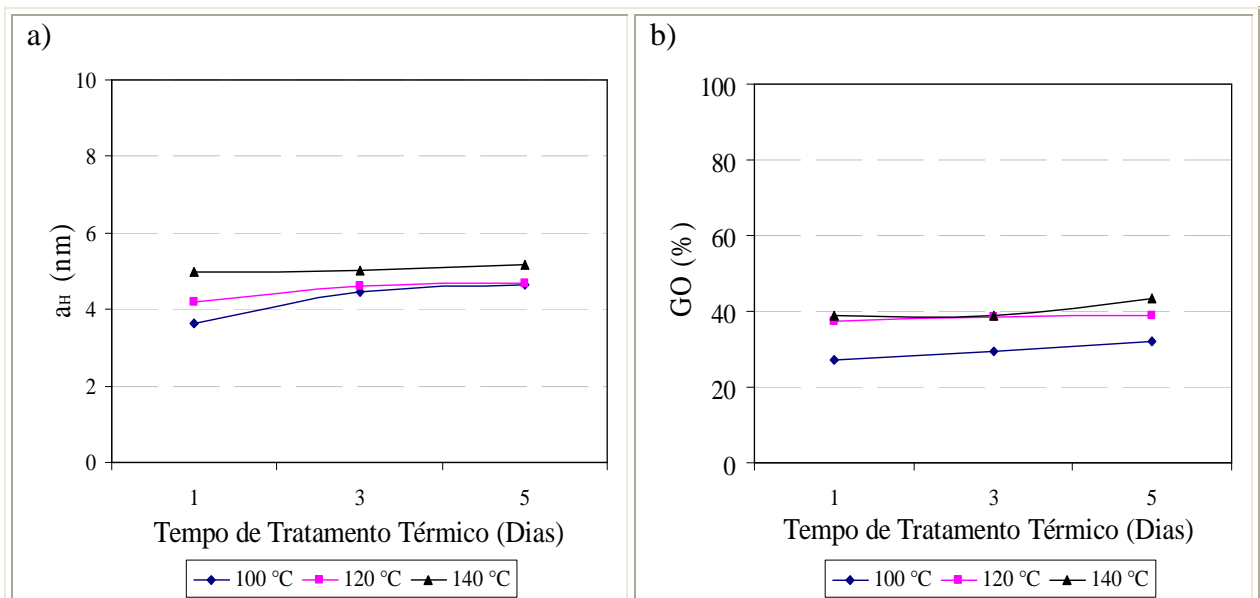


Figura 4.9. Gráficos (a) parâmetro do arranjo hexagonal (a_H) e (b) grau de organização (GO) das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 sintetizadas pelo Método A.

4.1.2 – Método B → M_eB:

Na Figura 4.10 estão apresentados os difratogramas de raios X a ângulos pequenos das amostras tal com sintetizadas da MCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 25 °C.

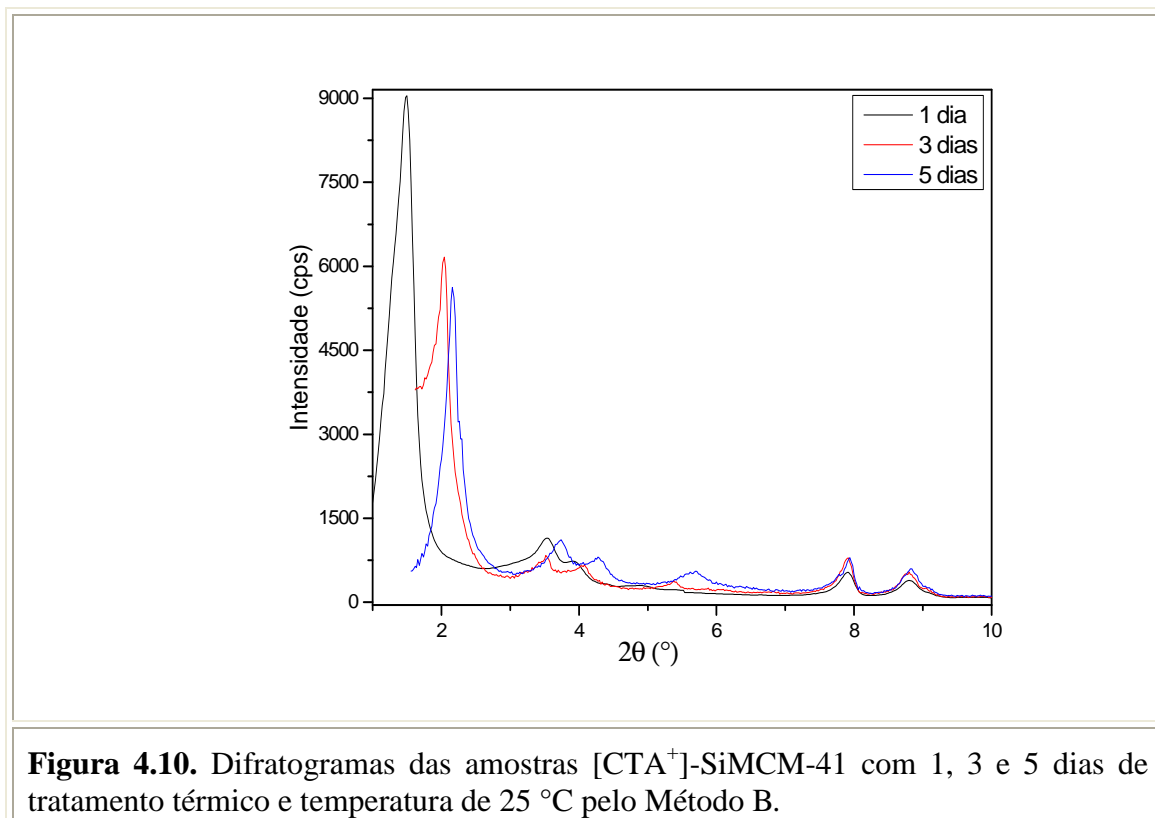


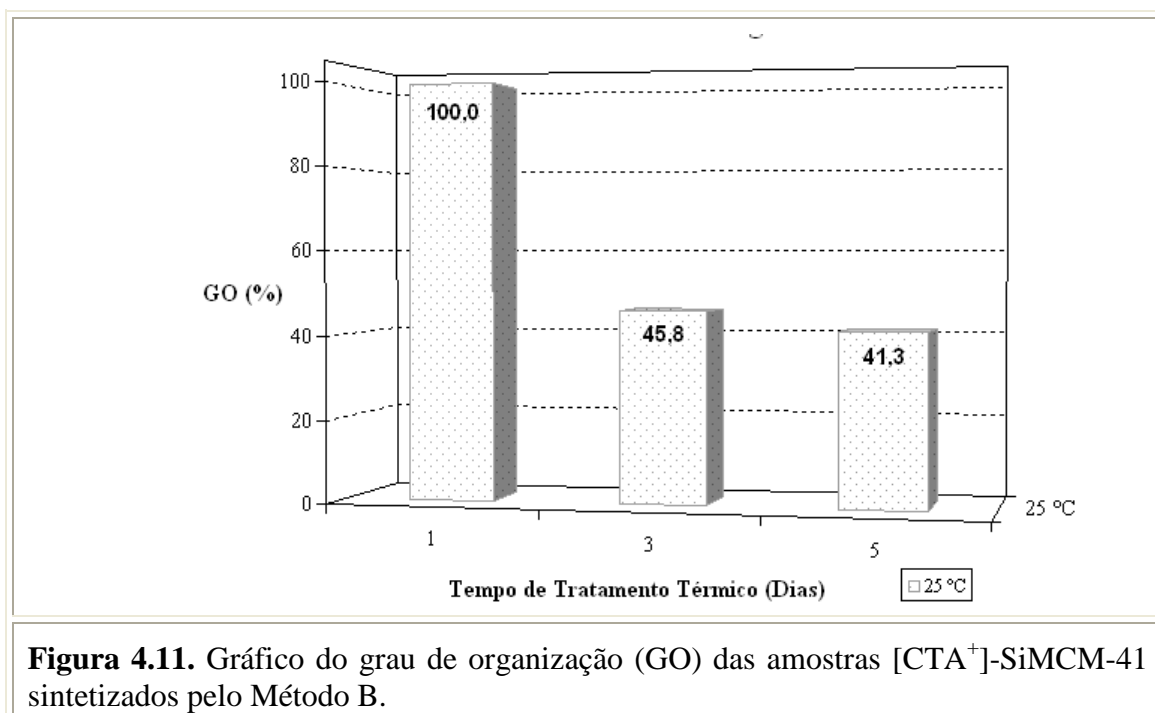
Figura 4.10. Difratogramas das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 25 °C pelo Método B.

Nota-se que o aumento do tempo de síntese provocou um deslocamento pico principal correspondente ao plano (100) para ângulos 2θ maiores até o tempo de cinco dias. Esse deslocamento é devido à redução dos espaçamentos interplanares. Esta redução indica a contração do parâmetro do arranjo hexagonal ($a_H = 4,72$ nm). Conforme mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_cB a 25 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

hkl	1 Dia	3 Dias	5 Dias
	d (nm)		
100	5,88	4,33	4,09
110	3,39	2,51	2,36
200	2,97	2,16	2,06
210	2,24	1,64	1,55
a_H	6,79	5,00	4,72

A Figura 4.11 apresenta os valores do grau de organização dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método B.



Uma significativa redução na organização dos catalisadores sintetizados pelo Método B é constatada com o aumento do tempo de tratamento térmico (1 → 3 → 5 dias). Entretanto, o catalisador com menor tempo na referida temperatura de síntese apresenta a melhor organização da fase mesoporosa. Ou seja, o aumento da variável em estudo, tempo de

tratamento térmico, não auxiliou na organização do material, pois, mostrou-se mais desorganizado. Supõe-se que a hidrólise juntamente com o co-solvente, e a condensação da fonte de sílica, o TEOS, para formação do polímero que servirá de esqueleto para a fase mesoporosa não foram favorecidos pelo aumento do tempo de síntese. Pode estar ocorrendo uma progressiva despolimerização da fase sólida.

Na Figura 4.12 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas a 40 °C e tempo de tratamento térmico de 1, 3 e 5 dias.

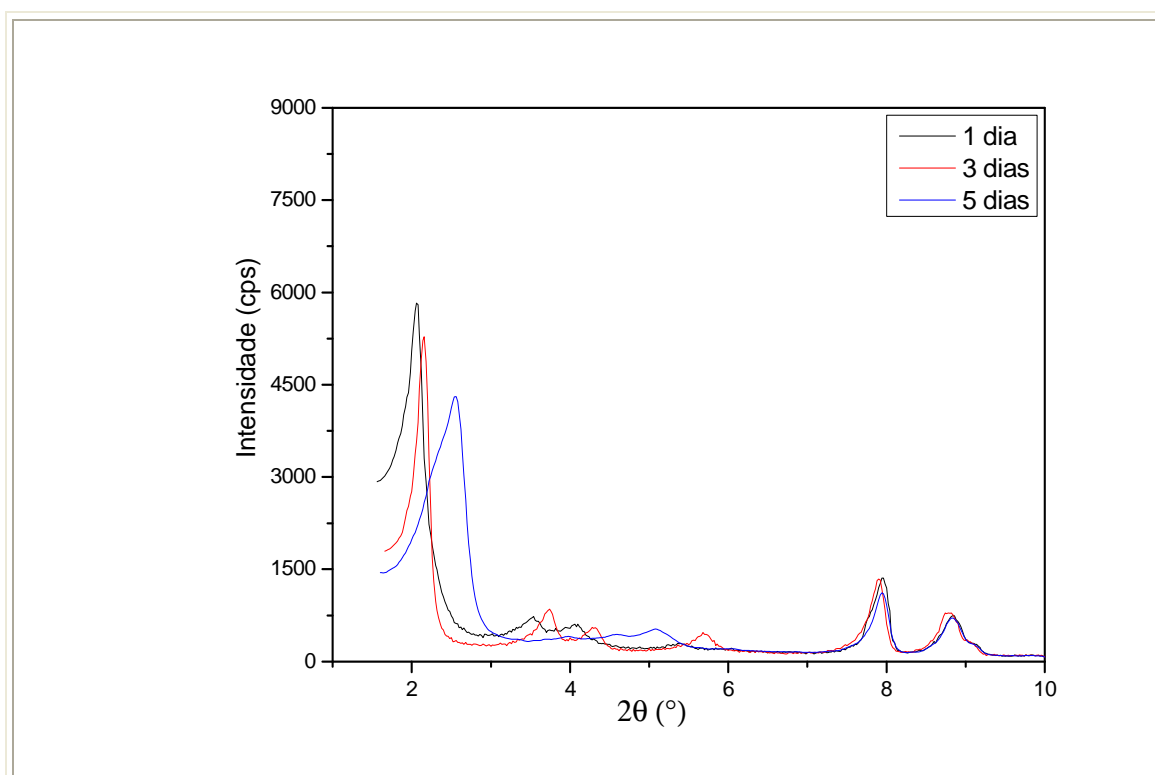


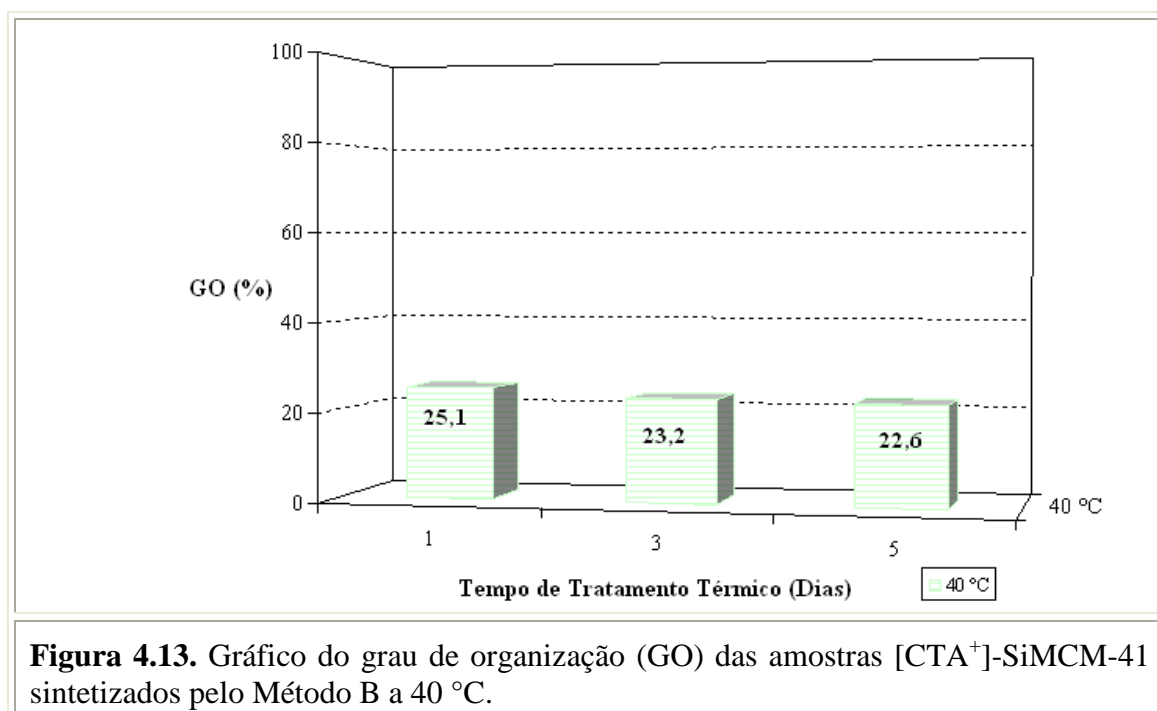
Figura 4.12. Difratogramas das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 40 °C pelo Método B.

Da mesma forma que os difratogramas anteriores, verificam-se uma progressiva redução dos espaçamentos interplanares, pois o aumento do tempo de tratamento térmico provocou um deslocamento do pico principal correspondente ao plano (100) para ângulos 2θ maiores até o tempo de cinco dias. Ocasionalmente a diminuição do parâmetro do arranjo hexagonal, conforme mostra a Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_eB a 40 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

hkl	1 Dia	3 Dias	5 Dias
	d (nm)		
100	4,28	4,09	3,45
110	2,49	2,36	2,22
200	2,17	2,06	1,92
210	1,64	1,55	1,73
a_H	4,98	4,72	3,50

A Figura 4.13 apresenta os valores do grau de organização dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método B.



Constata-se que na temperatura de 40 °C para o Método B tem-se a diminuição do grau de organização com o aumento do tempo de tratamento térmico. Por conseguinte, a amostra com um dia de tratamento térmico possui maior organização, sendo de 25,1 %. Pode-se atribuir a despolimerização da fase sólida com o aumento do tempo de síntese.

Na Figura 4.14 estão apresentados os difratogramas da MCM-41 tal com sintetizada a 55 °C e tempo de tratamento térmico de 1, 3 e 5 dias.

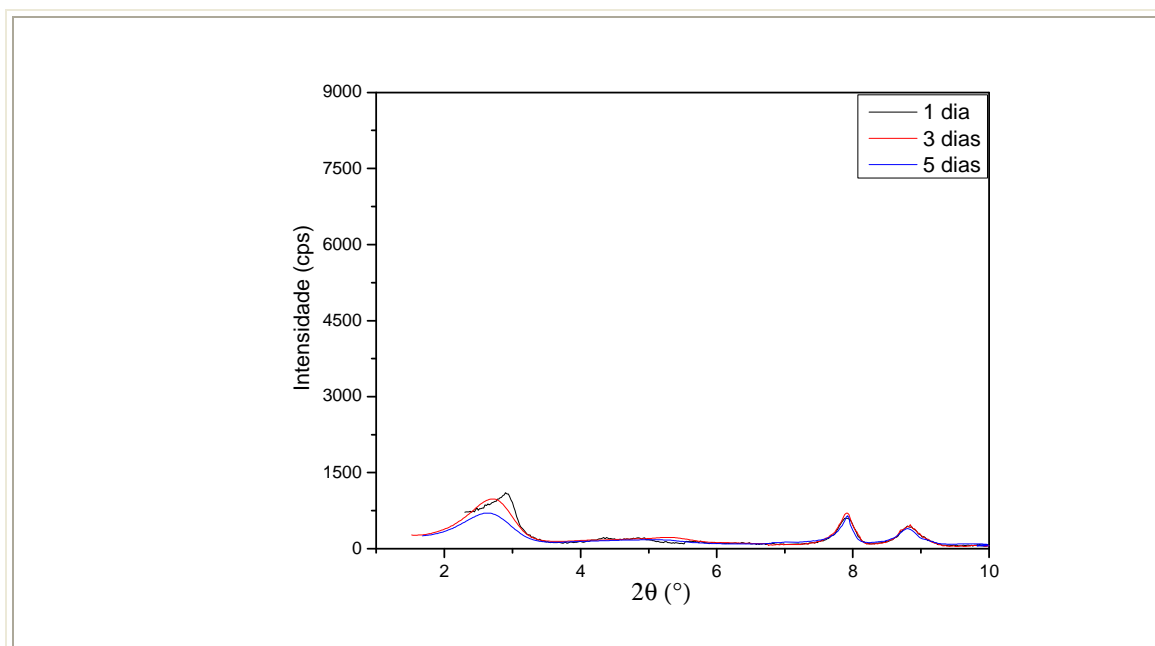


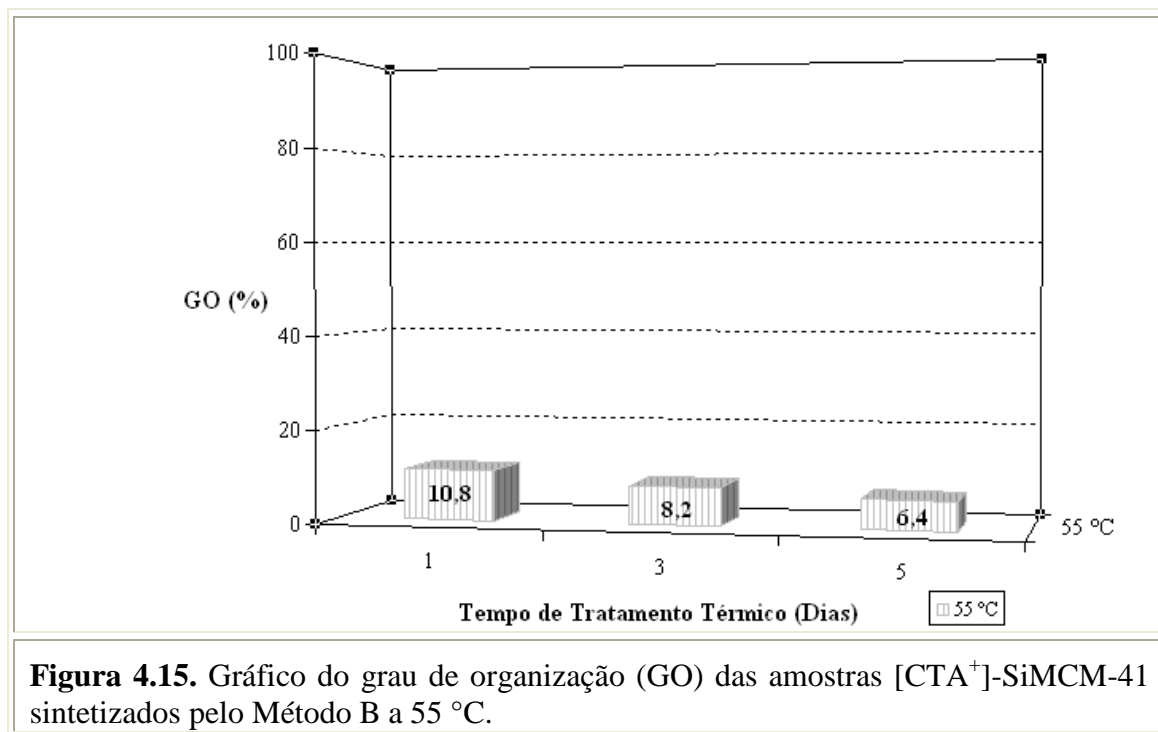
Figura 4.14. Difratogramas das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 55 °C pelo Método B.

Constata-se novamente que o aumento do tempo de síntese propicia um deslocamento do pico principal para ângulos 2θ maiores, e assim os materiais tendem para menores espaçamentos interplanares e por conseqüência a contração dos parâmetros de arranjo hexagonal ($a_H = 0,66$ nm), conforme apresenta a Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_eB a 55 °C e parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

hkl	1 Dia	3 Dias	5 Dias
	d (nm)		
100	3,04	3,27	3,35
110	2,03	-	-
200	1,81	-	-
210	1,53	1,67	1,74
a_H	3,14	0,67	0,66

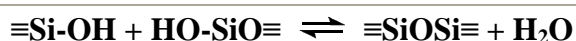
A Figura 4.15 apresenta os valores do grau de organização dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método B a 55 °C.



O Método B a 55 °C ocasiona a diminuição do grau de organização com o aumento do tempo de tratamento térmico. Logo, a amostra com um dia de tratamento térmico possui maior organização, sendo de 10,8 %.

Analisando todos os difratogramas para o Método B (Figura 4.16), percebe-se que o aumento do tempo (1 → 3 → 5 dias) e da temperatura de tratamento térmico (25 → 40 → 55 °C) provoca um deslocamento do pico principal correspondente ao plano (100). Isso leva a uma diminuição dos espaçamentos interplanares e assim uma contração do parâmetro do arranjo hexagonal, conforme mostra a Figura 4.17 (a). Ocorre a tendência à fase mesoporosa com menor organização, representado por cinco dias de tratamento térmico a 55 °C.

A variável em estudo, tempo de tratamento térmico, não auxiliou na formação de materiais mais organizados e com maiores a_H . O equilíbrio da reação de construção / dissolução é deslocado para a esquerda (equação 4.3) ao aumentar o tempo de síntese, dissolvendo parte do sólido formado, ocasionado assim a diminuição do grau de organização.



Equação 4.3

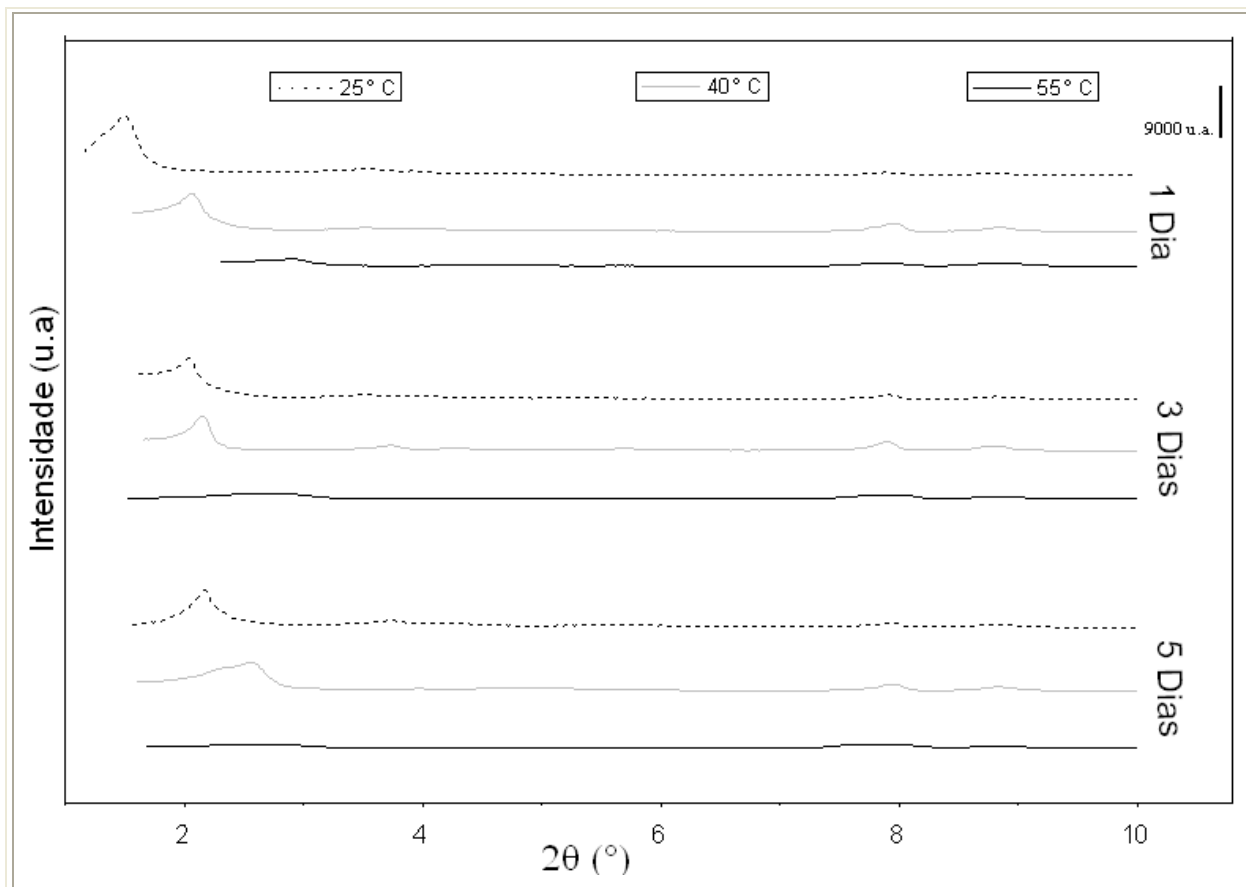


Figura 4.16. Difratogramas do Método B com todas as variações realizadas no tempo (1 → 3 → 5 dias) e temperatura de tratamento térmico (25 → 40 → 55 °C).

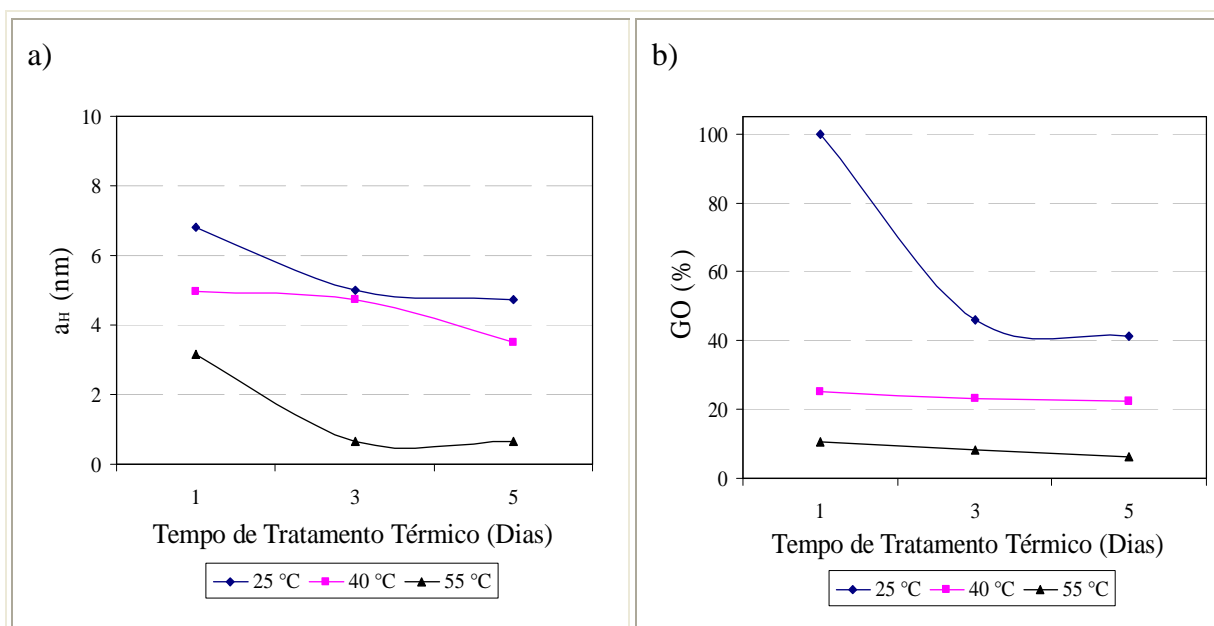


Figura 4.17. Gráficos (a) parâmetro do arranjo hexagonal (a_H) e (b) grau de organização (GO) das amostras $[CTA^+]$ -SiMCM-41 sintetizadas pelo Método B.

4.1.3 – Método C \rightarrow M_eC:

Na Figura 4.18 estão apresentados os difratogramas de raios X a ângulos pequenos das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 25 °C.

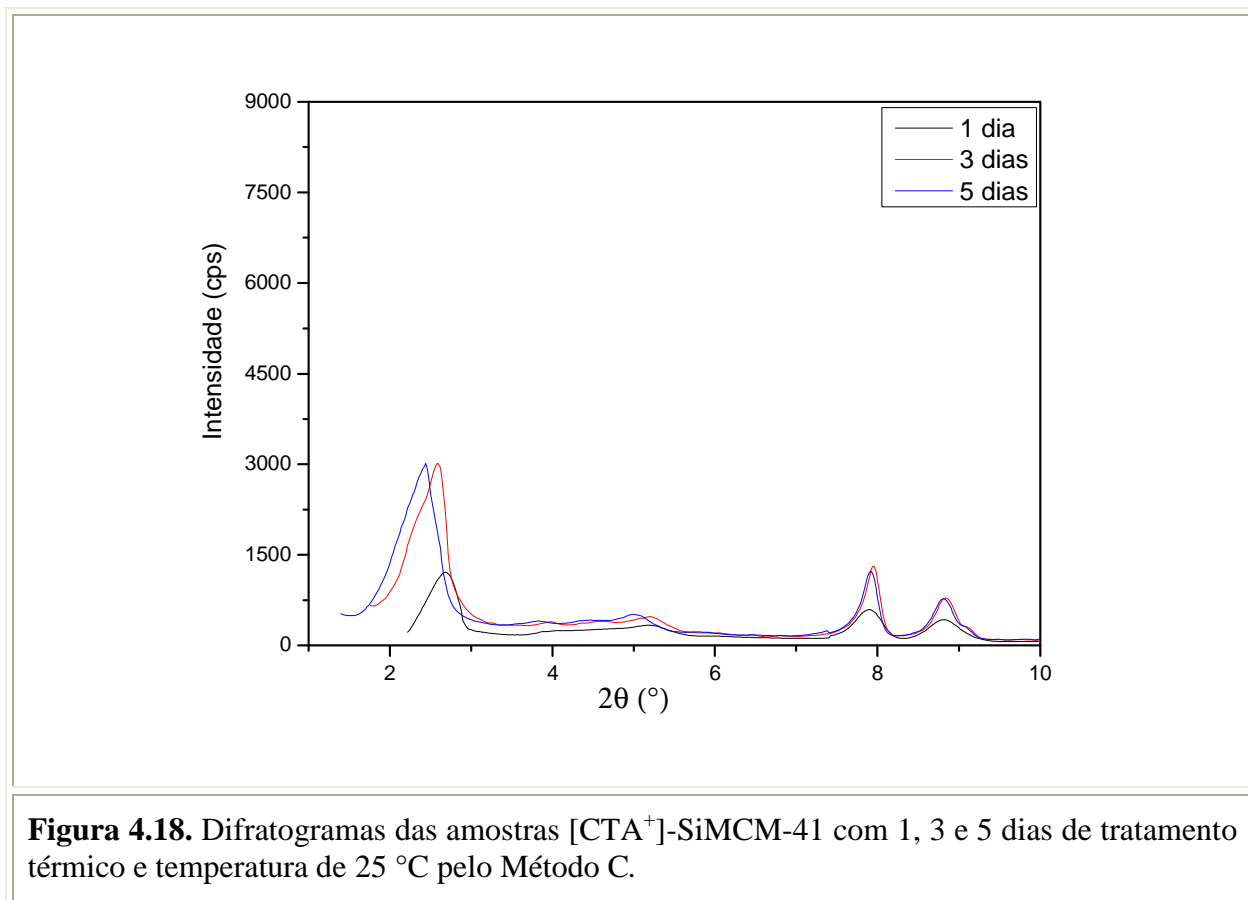


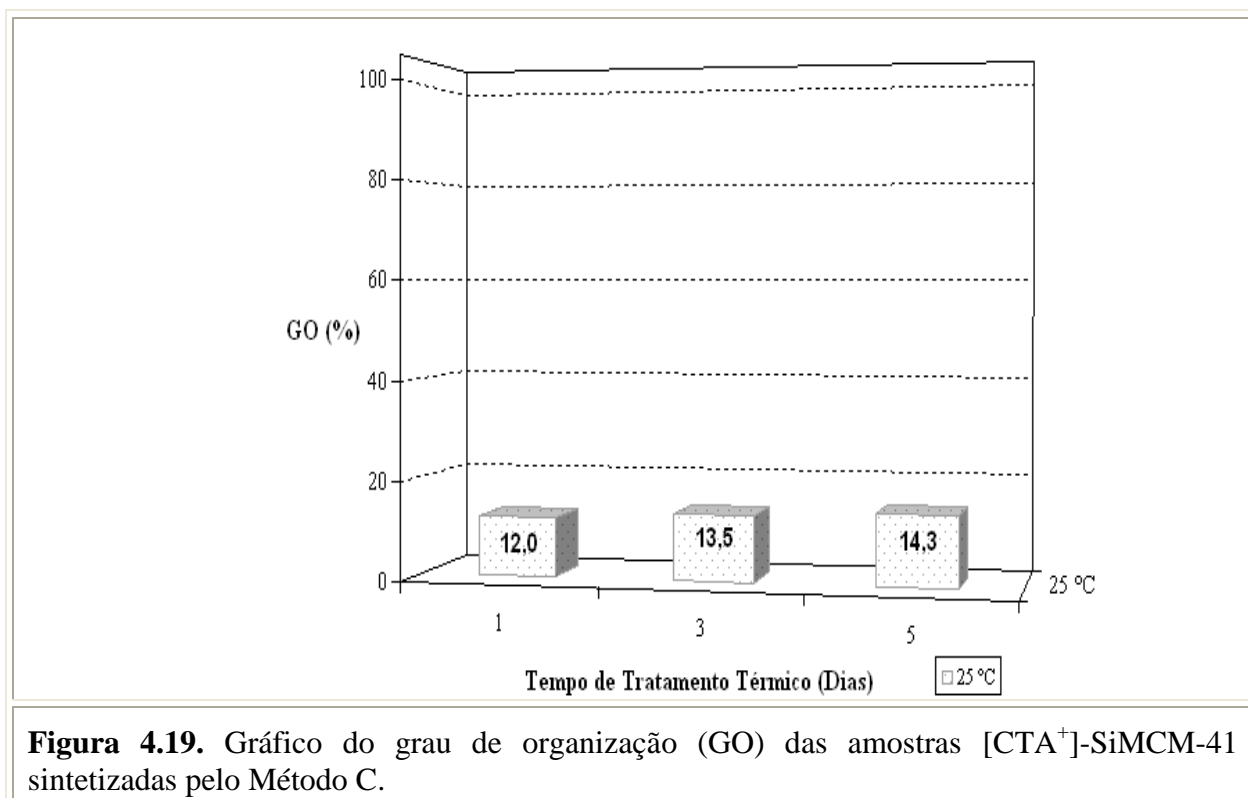
Figura 4.18. Difratogramas das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 25 °C pelo Método C.

O aumento do tempo de tratamento térmico proporcionou um deslocamento do pico principal correspondente ao plano (100) para ângulos 2θ menores. Logo, os materiais tendem para maiores espaçamentos interplanares e assim para maiores parâmetros de arranjo hexagonal (Tabela 4.7), além de apresentar maior grau de organização (Figura 4.19).

Tabela 4.7. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_cC a 25 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

hkl	1 Dia	3 Dias	5 Dias
	d (nm)		
100	3,29	3,42	3,62
110	-	2,22	2,31
200	2,13	1,92	1,97
210	1,70	1,69	1,76
a_H	1,20	3,53	3,78

A Figura 4.19 apresenta os valores do grau de organização dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método C a 25 °C.



Um razoável aumento na organização dos catalisadores sintetizados pelo Método C a 25 °C é percebido com o decorrer do tempo de tratamento térmico (1 → 3 → 5 dias).

Entretanto, o catalisador com maior tempo de síntese na referida temperatura apresenta a melhor organização (14,3 %).

Na Figura 4.20 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas pelo Método C a uma temperatura de 40 °C e tempo de tratamento térmico de 1, 3 e 5 dias.

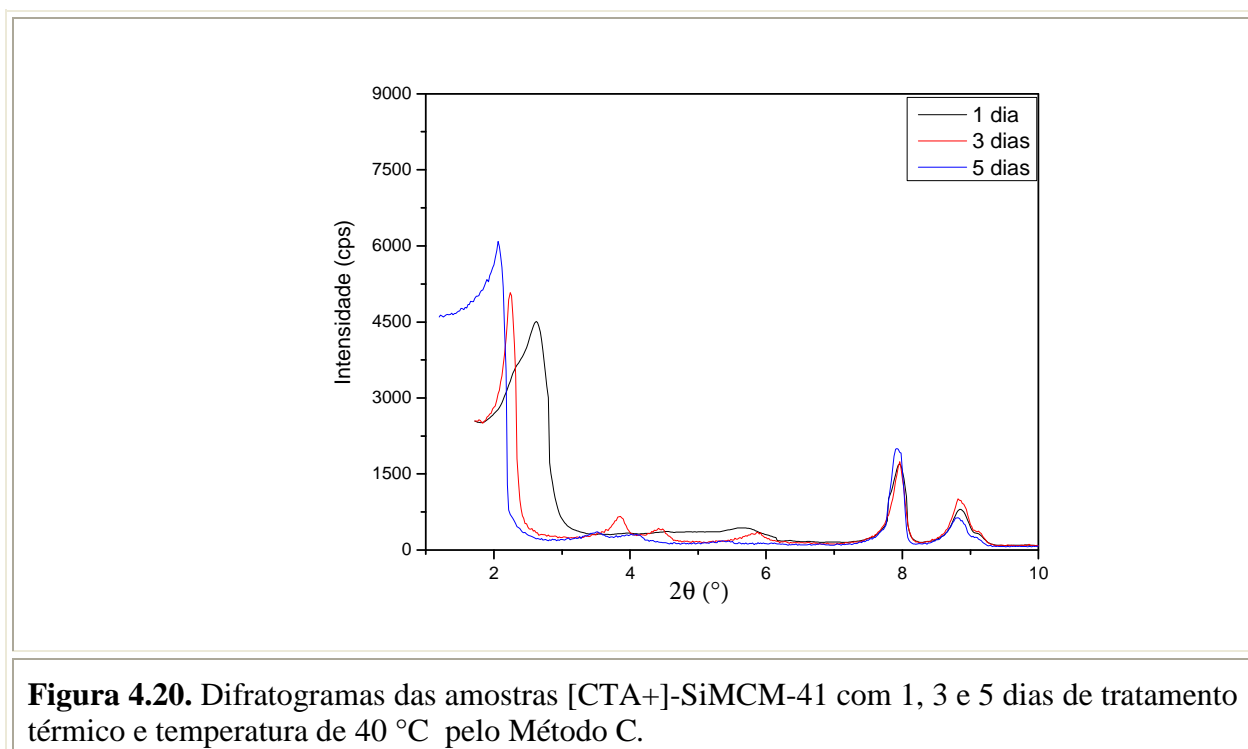


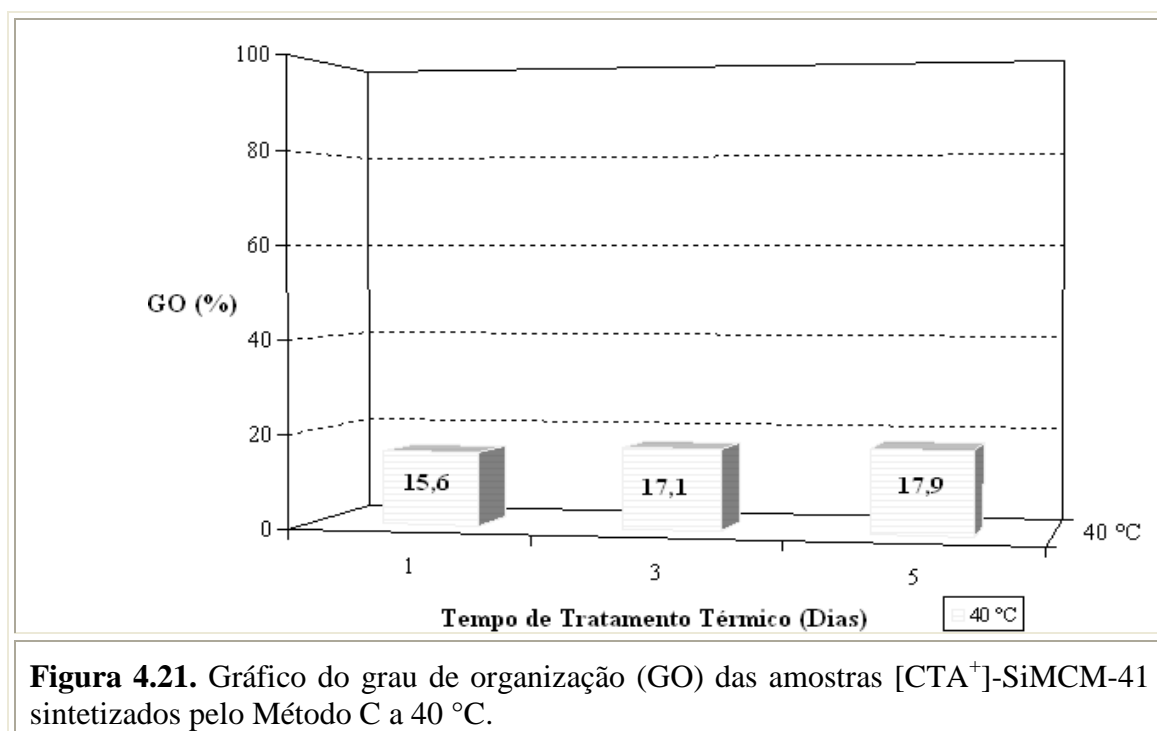
Figura 4.20. Difratogramas das amostras [CTA+]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 40 °C pelo Método C.

Da mesma forma que os difratogramas anteriores (Figura 4.18), verifica-se um progressivo aumento do parâmetro do arranjo hexagonal (Tabela 4.8) refletindo em uma expansão dos espaçamentos interplanares com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Tabela 4.8. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_cC a 40 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

hkl	1 Dia	3 Dias	5 Dias
	d (nm)		
100	3,37	3,94	4,28
110	2,22	2,28	2,51
200	1,94	1,99	2,19
210	1,69	1,50	1,64
a_H	3,44	4,55	4,97

A Figura 4.21 apresenta os valores do grau de organização dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método C a 40 °C.



Constata-se que na temperatura de tratamento térmico de 40 °C no Método C tem-se uma pequena melhora no grau de organização com o aumento do tempo síntese. Assim, a amostra que possui cinco dias de tratamento térmico possui maior organização, sendo de 17,9 %.

Na Figura 4.22 estão apresentados os difratogramas da MCM-41 tal com sintetizada pelo Método C a uma temperatura de tratamento térmico de 55 °C.

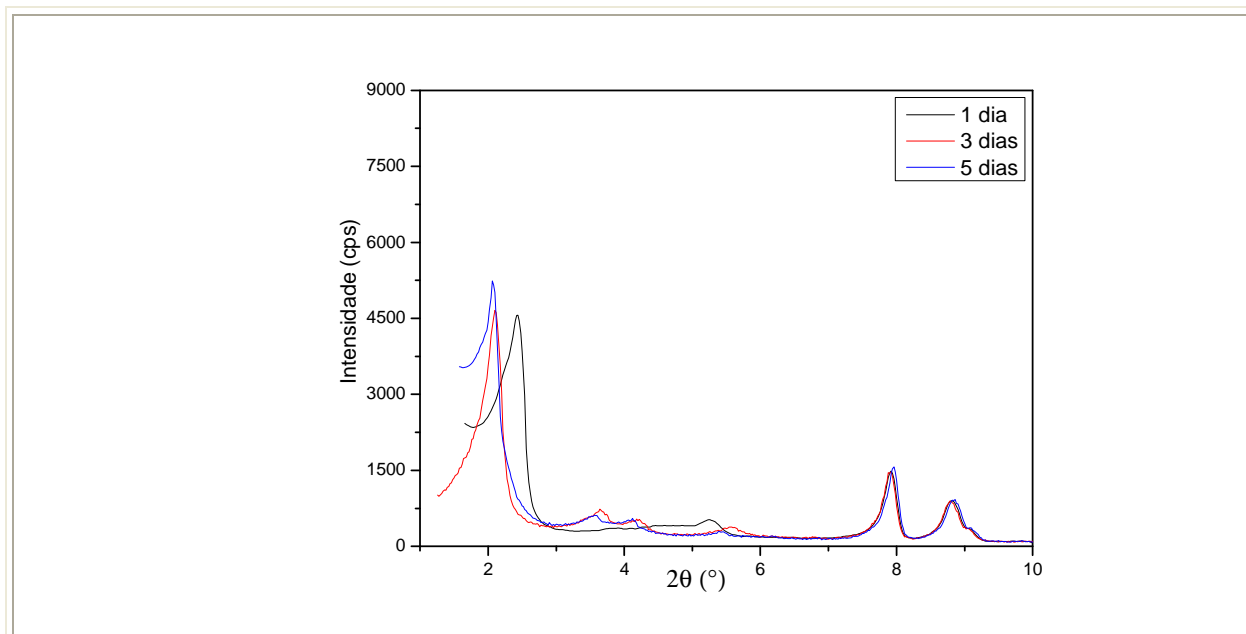


Figura 4.22. Difratogramas das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 55 °C pelo Método C.

Constata-se novamente que o aumento do tempo e da temperatura propicia um deslocamento do pico principal para ângulos 2θ menores, e assim os materiais tendem para maiores espaçamentos interplanares e por consequência maiores parâmetros de arranjo hexagonal (Tabela 4.9).

Tabela 4.9. Distribuição dos planos hkl para MCM-41 tal como sintetizada pelo M_eC a 55 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a_H .

	1 Dia	3 Dias	5 Dias
hkl	d (nm)		
100	3,62	4,20	4,28
110	2,26	2,42	2,45
200	1,81	2,11	2,14
210	1,51	1,59	1,64
a_H	4,16	4,85	4,91

A Figura 4.23 apresenta os valores do grau de organização dos catalisadores MCM-41 tal como sintetizados pelo Método C a 55 °C.

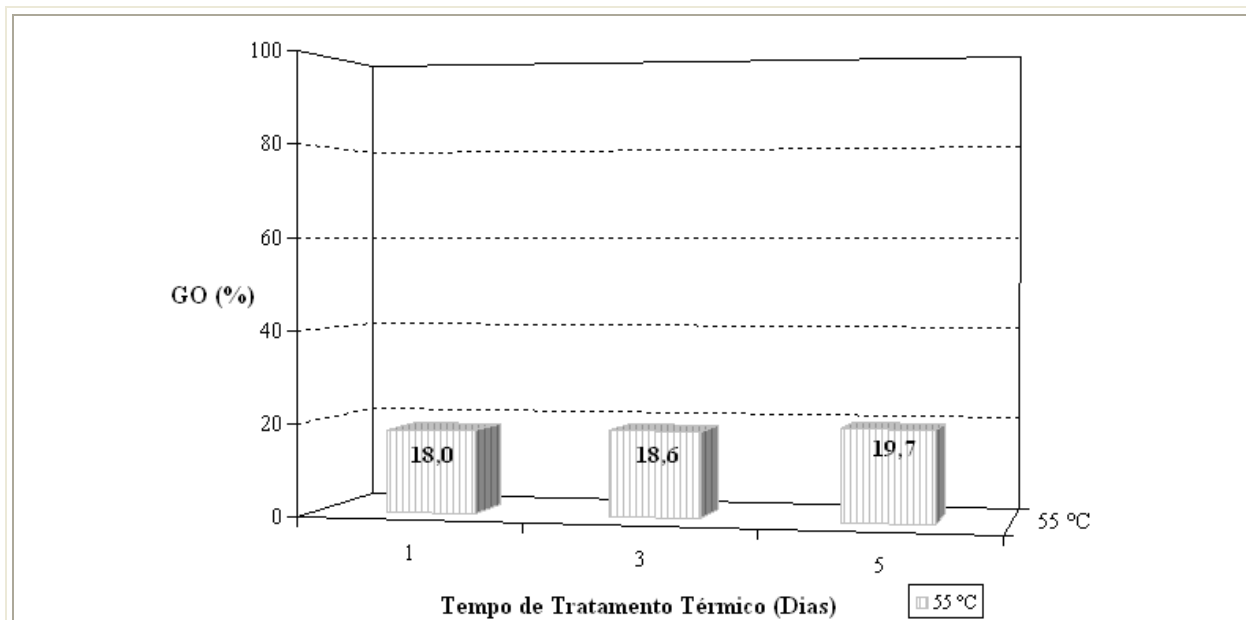


Figura 4.23. Gráfico do grau de organização (GO) das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método C a 55 °C.

O Método C a 55 °C proporciona um pequeno aumento no grau de organização com o decorrer do tempo de síntese (1 → 3 → 5 dias). Então, a amostra com cinco dias de tratamento térmico possui maior organização (19,7 %).

Os difratogramas obtidos por este método estão agrupados conforme mostra a Figura 4.24. O aumento do tempo (1 → 3 → 5 dias) e da temperatura de tratamento térmico (25 → 40 → 55 °C) provocou um deslocamento do pico principal correspondentes ao plano (100) para ângulos 2θ menores. Isso refletiu em um pequeno aumento nos espaçamentos interplanares e, conseqüentemente, em maiores parâmetros do arranjo hexagonal (a_H), conforme mostra a Figura 4.25 (a). Supõe-se que a reação de hidrólise e a condensação da fonte de sílica, o TEOS, foram favorecidas para longos tempos e maiores temperaturas de síntese, ocasionando em um aumento na polimerização da fase sólida. O máximo foi alcançado em cinco dias de tratamento térmico a 55 °C (Figura 4.25 (b)), em que GO foi de 19,7 %.

Verifica-se que este método formou materiais mais desorganizados e com menores a_H em comparação com o Método B. Pode-se atribuir esta diferença devido à composição da

mistura reacional. Pois, o etanol como co-solvente pode melhor colaborar para a hidrólise do TEOS, e assim facilitar a polimerização da fase mesoporosa.

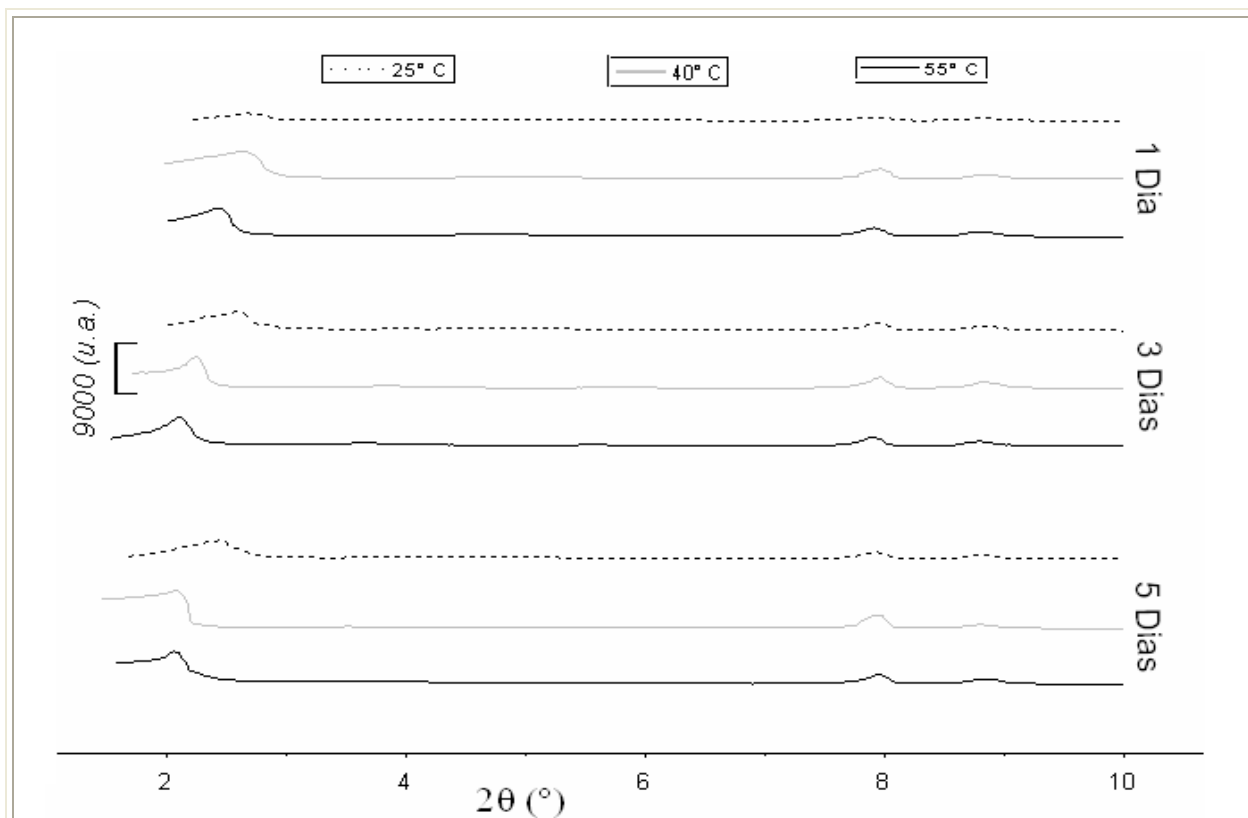


Figura 4.24. Difratomogramas do Método C com todas as variações realizadas no tempo (1 → 3 → 5 dias) e temperatura de tratamento térmico (25 → 40 → 55 °C).

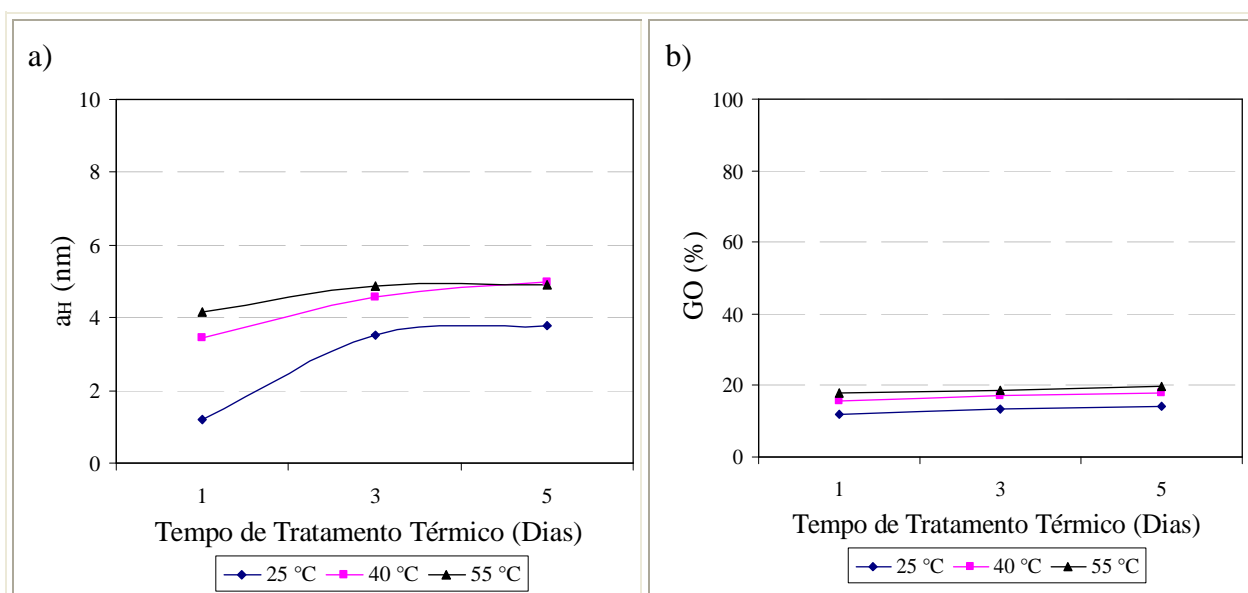
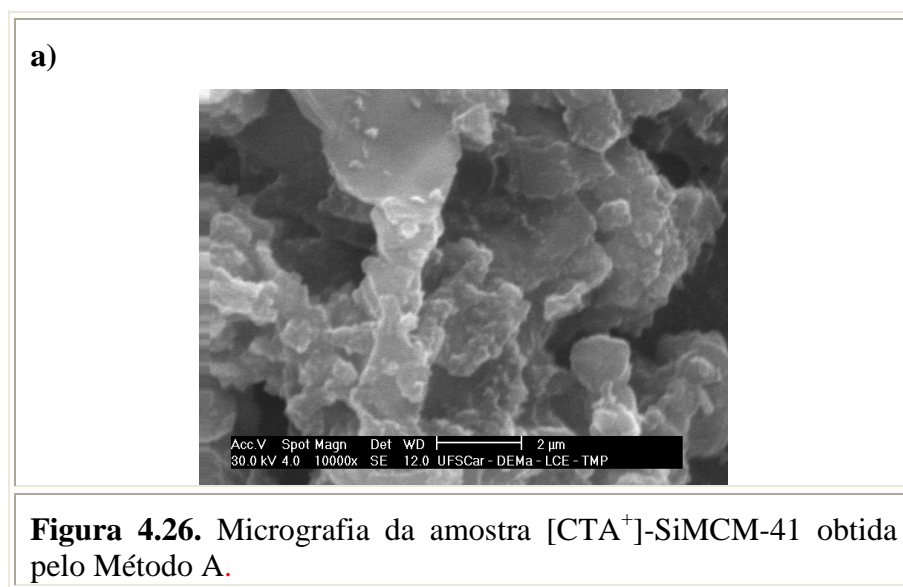


Figura 4.25. Gráficos (a) parâmetro do arranjo hexagonal (a_H) e (b) grau de organização (GO) das amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 sintetizadas pelo Método C.

4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

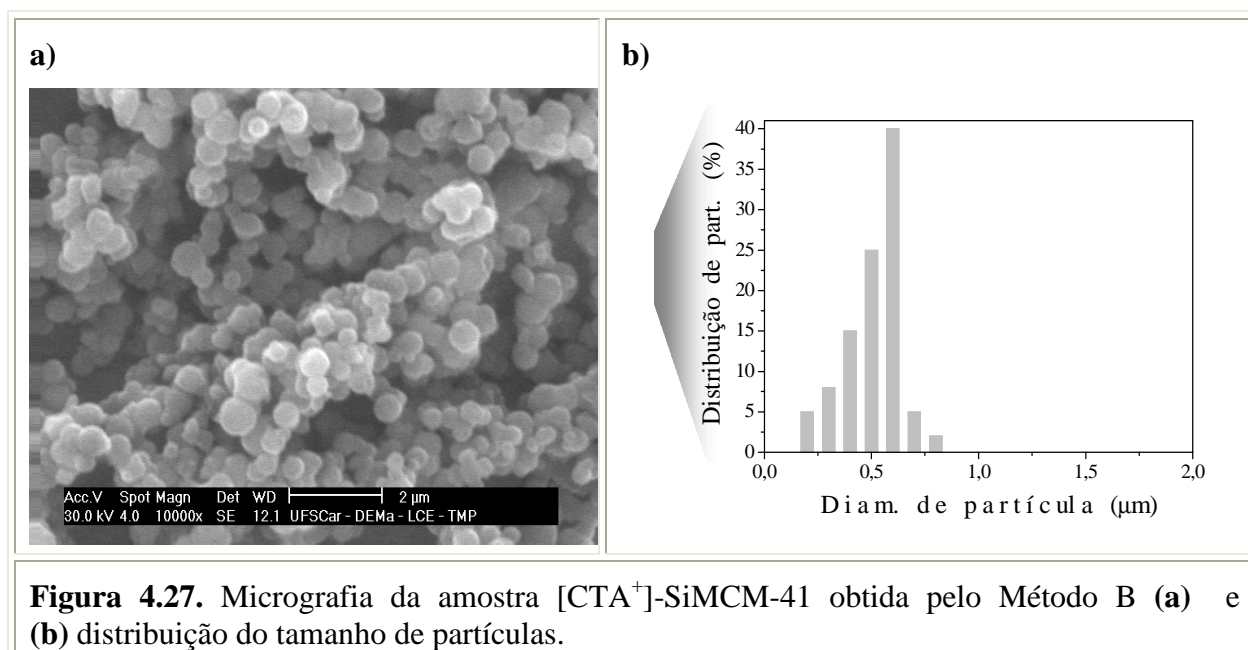
A seguir são discutidas as micrografias obtidas para a $[CTA^+]$ -SiMCM-41 sintetizada pelos Métodos: M_eA , M_eB e M_eC .



Pela Figura 4.26 observa-se que a $[CTA^+]$ Si-MCM-41 sintetizada pelo Método A não apresenta morfologia uniforme. A justificativa para a obtenção de amostras com partículas irregulares possivelmente está ligada ao tipo de fonte de sílica utilizada. Como a sílica pirolisada solubiliza-se dificilmente, a nucleação heterogênea sobre as partículas é favorecida na solução supersaturada. Assim a solubilização da sílica é acompanhada pela formação muito rápida de um grande número de núcleos, que devido à supersaturação do sistema levam a produção de aglomerados, não permitindo a organização de partículas com visível aspecto hexagonal (GOMES, 2005).

Para as amostras sintetizadas pelo Método B foram obtidas partículas com morfologias semelhantes àsquelas encontradas por Grün e colaboradores (1999), que trabalharam com a síntese à temperatura ambiente. Mesmo com a elevação da temperatura (40 °C e 55 °C), a morfologia se manteve e não puderam observar variações significativas. As partículas apresentam morfologia esférica com diâmetro médio em torno de 0,6 µm (Figura 4.27. (a) e (b)). Segundo Grün e colaboradores (1999), o co-solvente (etanol) penetra

na interface das partículas modificando sua morfologia de tal forma que adquire a forma esférica.



A Figura 4.28 mostra as micrografias da [CTA⁺]-SiMCM-41 obtidas pelo Método C. Verifica-se a formação de partículas com morfologias semelhantes àsquelas encontradas por Grün e colaboradores (1999), que trabalharam com a mesma síntese, mas em temperaturas diferentes de tratamento térmico. As partículas apresentam aglomerados irregulares e não uniformes.

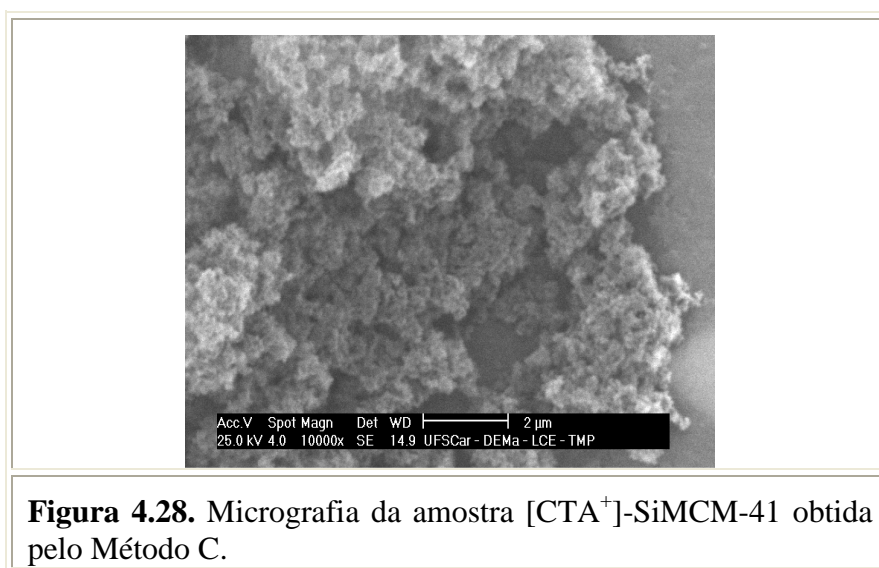


Figura 4.28. Micrografia da amostra [CTA⁺]-SiMCM-41 obtida pelo Método C.

4.3. Termogravimetria

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada para quantificar a perda de massa pela saída do cátion orgânico no interior dos mesoporos.

A Figura 4.29 mostra a curva de termogravimetria para as amostras [CTA⁺]-SiMCM-41 obtidas pelos diferentes métodos de síntese realizados. Constata-se a presença de quatro regiões referentes à perda de massa (ZHAO *et. al*, 1997). A primeira região está relacionada com a perda de massa de água adsorvida (abaixo de 150 °C). A segunda região, entre 150 e aproximadamente 318 °C está relacionada à decomposição do cátion CTA⁺. A terceira região, entre 318 e 403 °C está relacionado à combustão das espécies de carbono remanescentes. A quarta região, acima de 403 °C está associada à desidroxilação que ocorre a partir de grupos silanol vizinhos (SiOH) (ZHAO *et. al*, 1997).

Para determinar a razão mássica entre a quantidade de matéria orgânica presente e a quantidade de sílica, dividiram-se a quantidade de massa perdida pela saída do cátion orgânico (intervalo da segunda região nos gráficos) pela quantidade final de matéria restante, que corresponde apenas à sílica da amostra. Segundo Beck e colaboradores (1992), a diferença entre os materiais da mesma família é determinada pela relação surfactante/silício e ressaltaram que a [CTA⁺]-SiMCM-41 é formada quando essa relação (surfactante/silício) é menor que 1, o que de fato ocorreu, estando de acordo com a literatura.

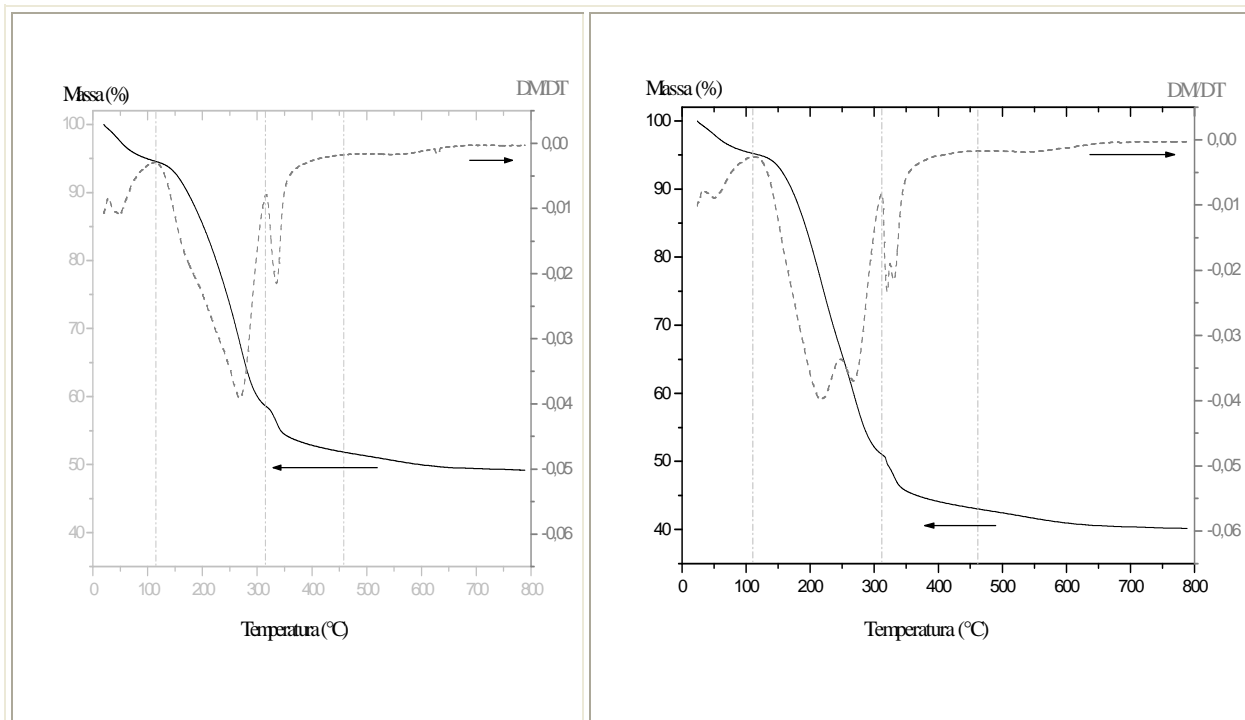


Figura 4.29. Análise termogravimétrica para a amostra de [CTA⁺]-SiMCM-41 sintetizada pelo M_eA com 5 dias de tratamento térmico a 140 °C.

Figura 4.30. Análise termogravimétrica para a amostra de [CTA⁺]-SiMCM-41 sintetizada pelo M_eB com 1 dia de tratamento térmico a 25 °C.

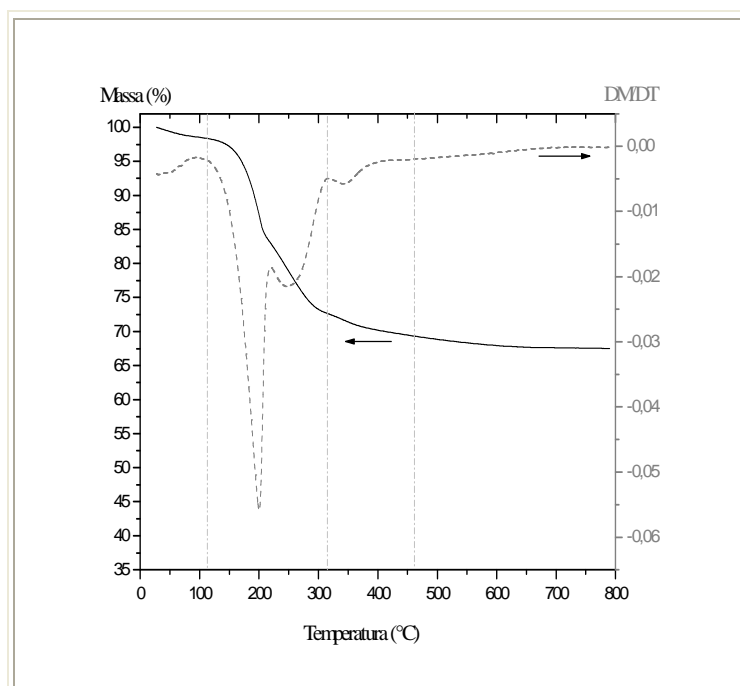


Figura 4.31. Análise termogravimétrica para a amostra de [CTA⁺]-SiMCM-41 sintetizada pelo M_eC com 5 dias de tratamento térmico a 55 °C.

A Tabela 4.10 apresenta a porcentagem de massa perdida, correspondente às quatro regiões observadas, bem como a razão cátion/sílica da [CTA⁺]-Si-MCM-41.

Tabela 4.10. Quantificação da perda de massa pela saída do cátion orgânico no interior dos mesoporos obtida pela termogravimetria das amostras de [CTA⁺]-Si-MCM-41.

Estrutura da Figura:	Δ₁ % mássica (25 - 150 °C)	Δ₂ % mássica (150 - 318 °C)	Δ₃ % mássica (318 - 403 °C)	Δ₄ % mássica (>403 °C)	% final de sílica	Razão CTA/Si
4.29	5,1	36,1	6,9	2,5	49,3	0,8
4.30	4,5	44,2	2,0	8,8	40,2	1,0
4.31	1,3	27,0	2,8	1,2	67,5	0,4

Observa-se um decréscimo da razão cátion orgânico e sílica conforme a relação dos métodos de síntese realizados:

$$M_eB > M_eA > M_eC$$

Esta relação pode ser explicada ao analisar a quantidade de cátion orgânico utilizada para preparar as estruturas. Pois o Método B possui maior quantidade molar de surfactante (CTABr = 0,3), seguido do Método A (CTABr = 0,27) e por fim o Método C (CTABr = 0,152).

4.4. Avaliação catalítica

Os catalisadores $[CTA^+]$ -SiMCM-41 submetidos a diferentes metodologias de síntese foram utilizados na transesterificação do acetato de etila com metanol a uma razão álcool/éster 6:1. Os testes catalíticos foram realizados em micro reatores de 2 mL de volume útil a 50 °C e 30 min de reação. A fim de comparar o desempenho catalítico destes catalisadores foi utilizada baixa concentração mássica (4 % m/m). As análises da atividade catalítica foram realizadas em duplicatas apresentando desvio padrão de ± 2 .

4.4.1. Método A \rightarrow M_eA:

A Figura 4.32 mostra os resultados de conversão do acetato de etila em metanol com os catalisadores $[CTA^+]$ -SiMCM-41 obtidos pelo Método A.

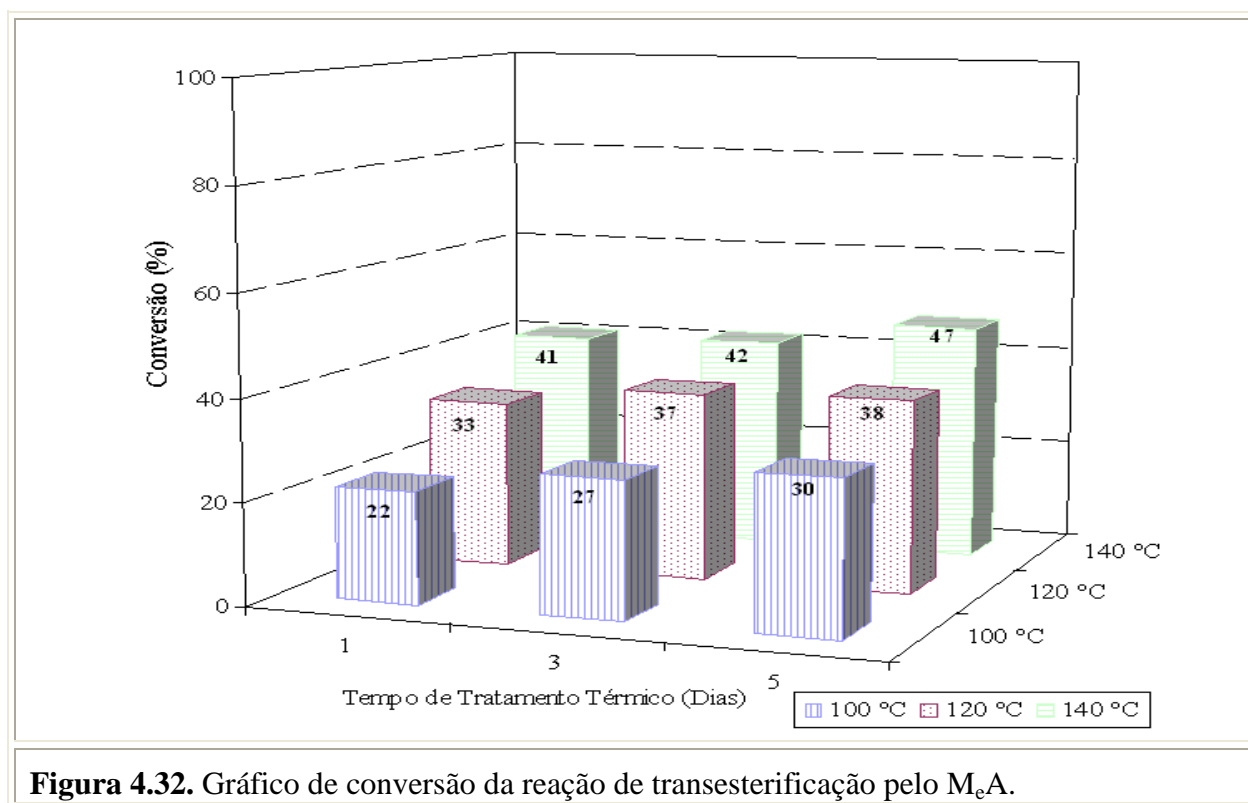
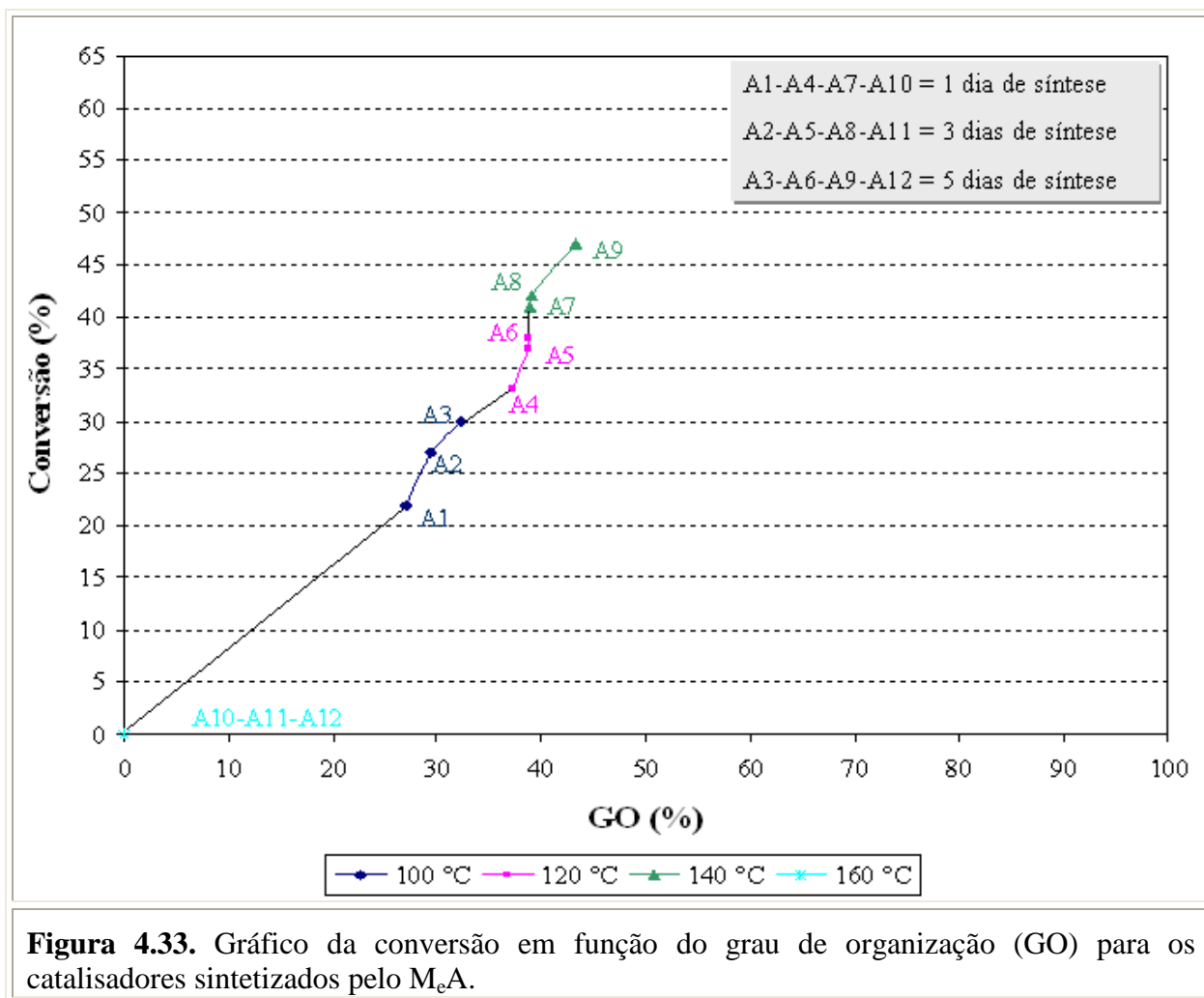


Figura 4.32. Gráfico de conversão da reação de transesterificação pelo M_eA.

Contata-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico (1 \rightarrow 3 \rightarrow 5 dias) e da temperatura (100 \rightarrow 120 \rightarrow 140 °C \rightarrow 160) na síntese da MCM-41 tal como sintetizada pelo Método A ocorreu um aumento gradativo na atividade dos catalisadores. Logo, o máximo

para conversão foi de 47 % com cinco dias de tratamento térmico a 140 °C. Este resultado pode ser explicado ao verificar que o material nestas condições apresentou-se mais organizado (Figura 4.33) refletindo em uma maior densidade poros em sua estrutura hexagonal. Logo, os ânions silóxi (SiO^-) apresentaram-se mais disponíveis para catalisar a reação, proporcionando melhor atividade na transesterificação para este método.



4.4.2 –Método B - M_cB :

A Figura 4.34 apresenta os resultados de conversão do acetato de etila em metanol com os catalisadores $[\text{CTA}^+]\text{-SiMCM-41}$ obtidos pelo Método B. A10-A11-A12

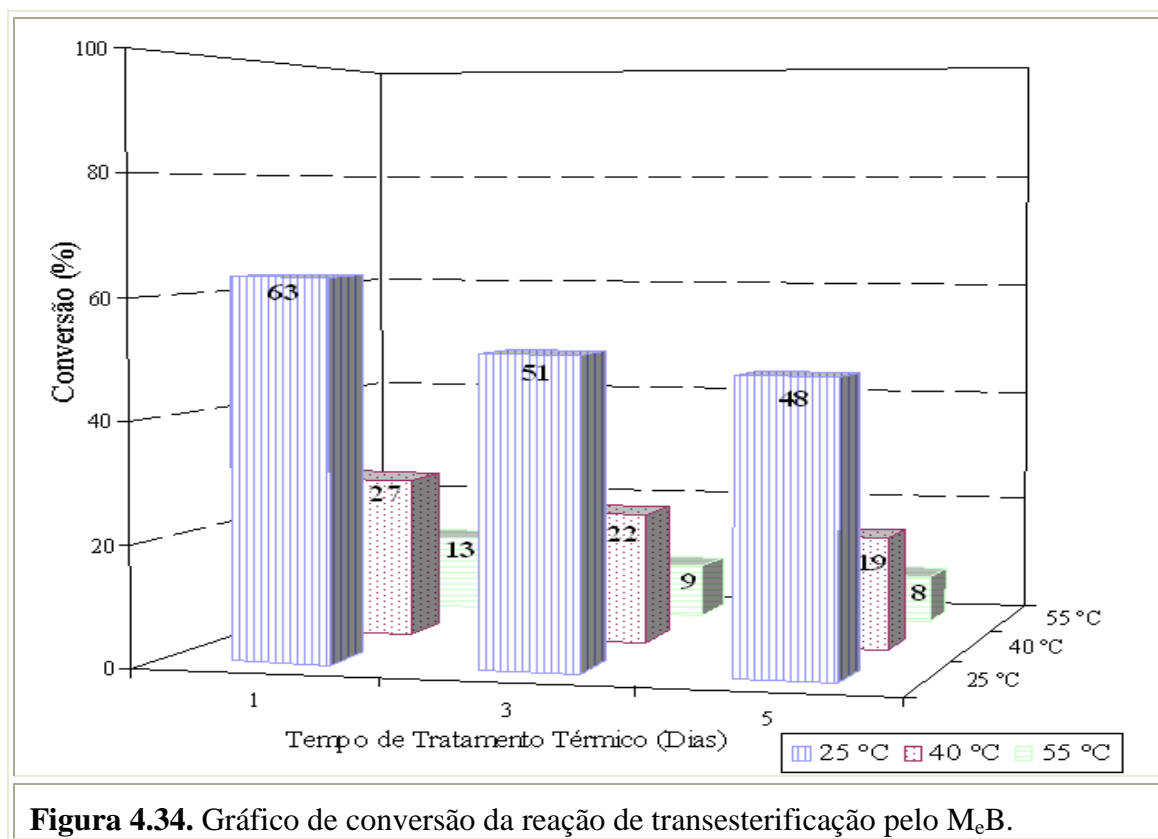
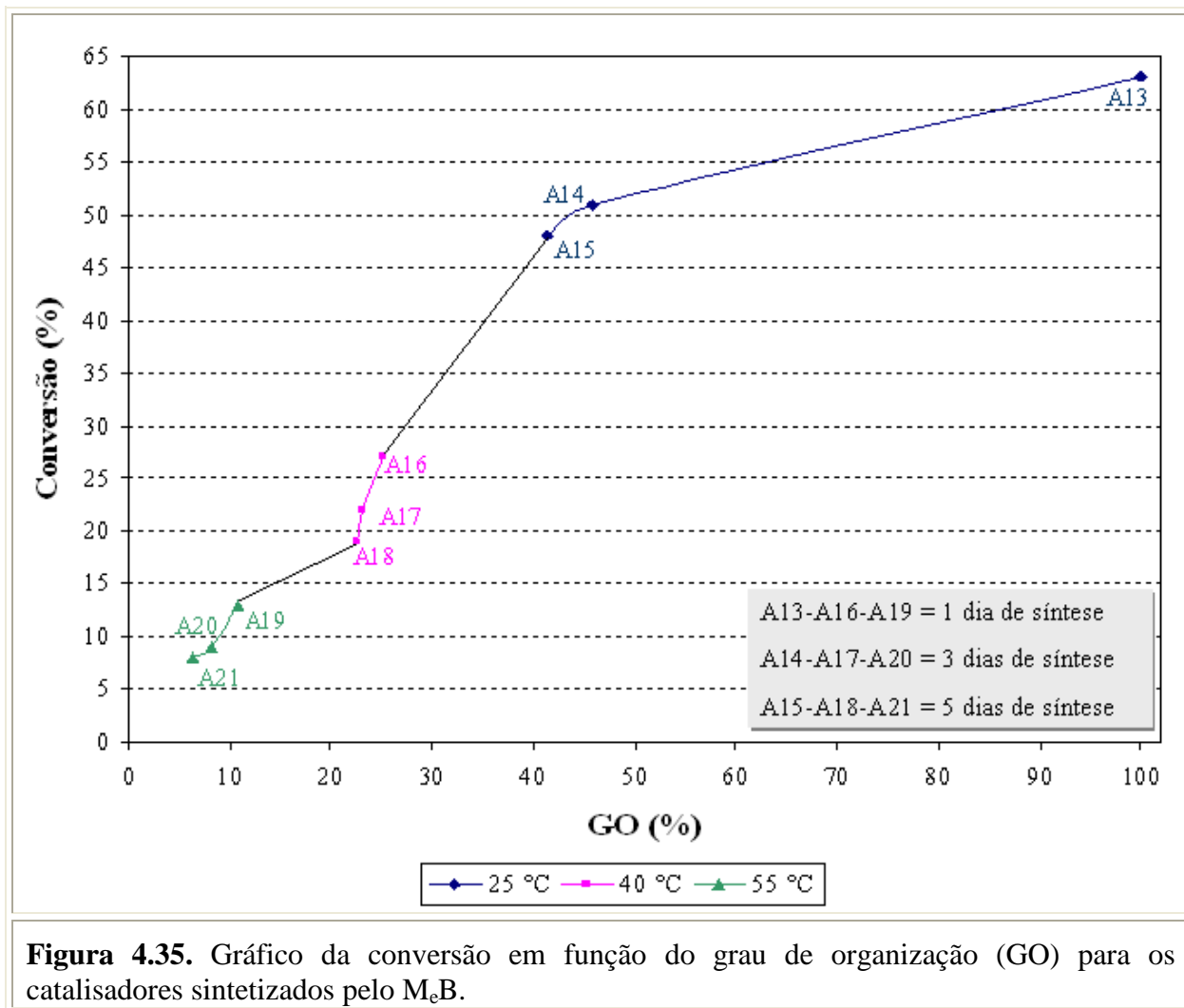


Figura 4.34. Gráfico de conversão da reação de transesterificação pelo M_eB.

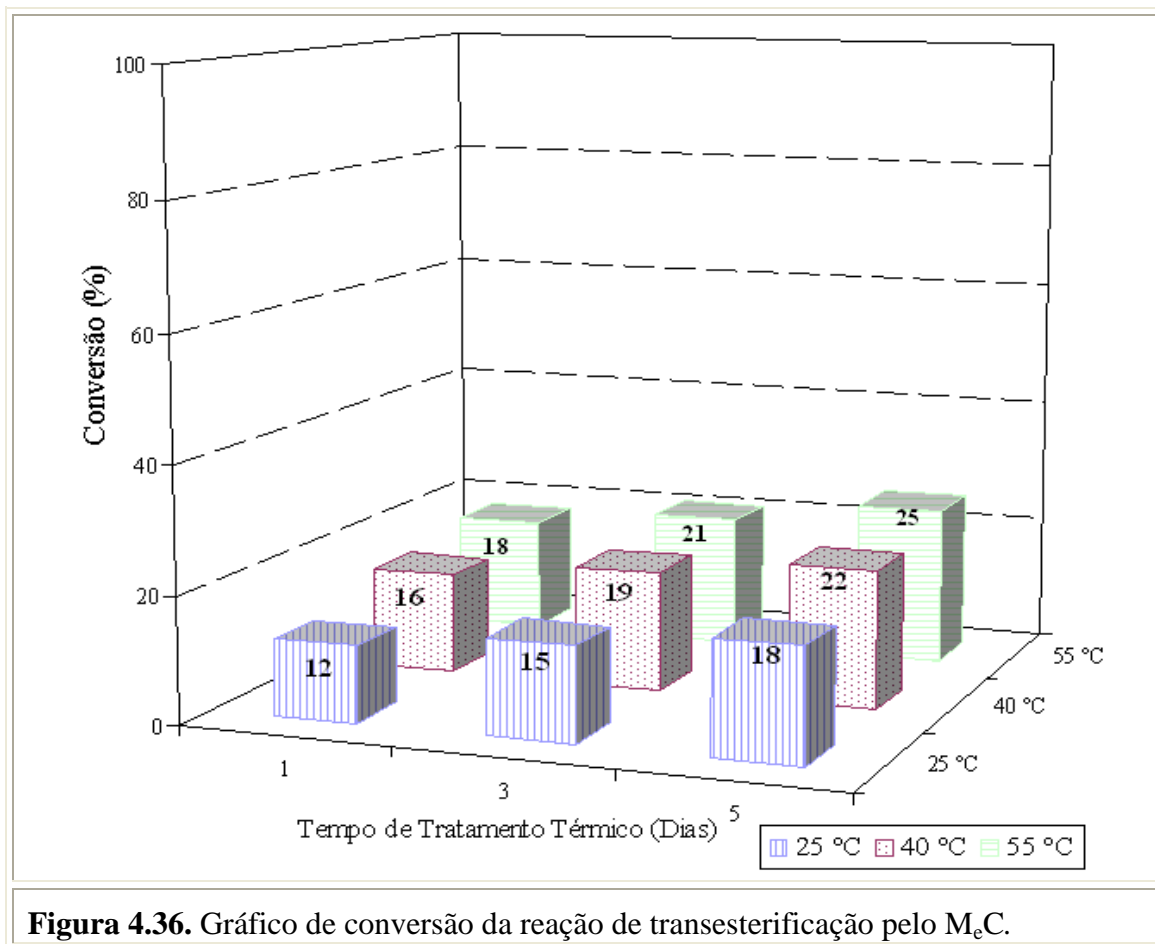
Constata-se no Método B um comportamento diferente obtido em comparação ao método anterior, pois, ocorreu uma diminuição da atividade dos catalisadores com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico. Assim, o catalisador com um dia de tratamento térmico a 25 °C apresentou maior atividade catalítica (63 %), ou seja, maior conversão para a transesterificação.

Analisando a Figura 4.35 percebe-se que, quanto mais organizado forma-se o catalisador melhor será a sua atividade (conversão) para a transesterificação. Esta organização remete a uma alta densidade de bocas dos poros na estrutura hexagonal, ocasionando em uma melhor acessibilidade dos sítios ativos para catalisar a reação.



4.4.3 – Método C \rightarrow M_cC :

A Figura 4.36 mostra os resultados de conversão do acetato de etila em metanol com os catalisadores $[CTA^+]$ -SiMCM-41 obtidos pelo Método C.



Analisando a Figura 4.36, verifica-se que o aumento do tempo de tratamento térmico (1 → 3 → 5 dias) e da temperatura (25 → 40 → 55 °C) na síntese da MCM-41 tal como sintetizada pelo Método C ocorreu um aumento gradativo na atividade dos catalisadores. O máximo para conversão foi de 25 % com cinco dias de tratamento térmico a 55 °C. Pois, estas condições favoreceram a formação de uma estrutura hexagonal mais organizada e consequentemente com maior quantidade de bocas dos poros, facilitando a disponibilidade dos ânions silóxi para catalisar a reação (Figura 4.37).

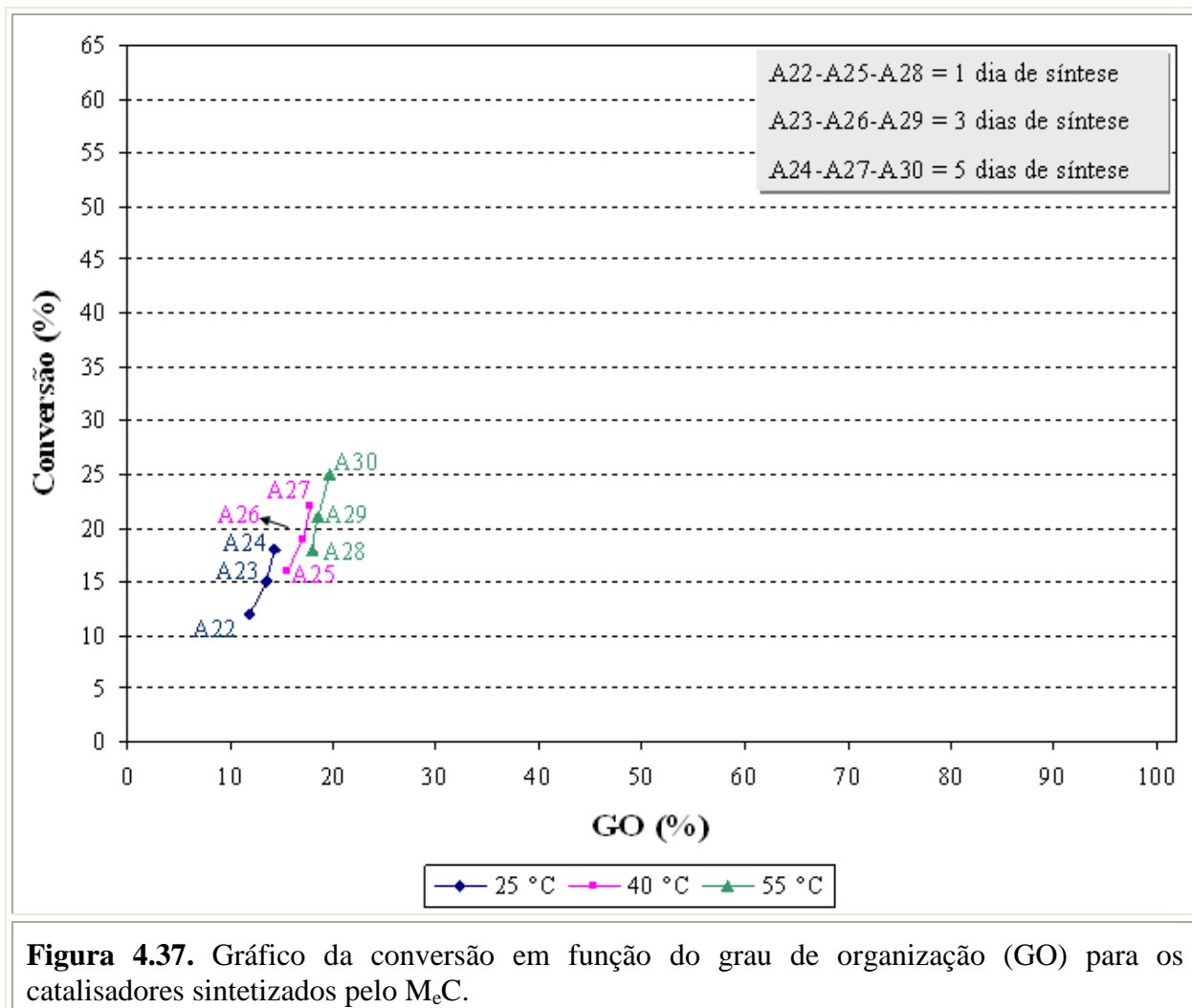


Figura 4.37. Gráfico da conversão em função do grau de organização (GO) para os catalisadores sintetizados pelo MeC.

Os sítios catalíticos básicos originam-se da presença do par iônico $\text{SiO}^- \text{CTA}^+$: como o CTA^+ é um cátion volumoso, com dezesseis átomos de carbono em sua cadeia catiônica, a fraca interação do CTA^+ com o SiO^- torna esse ânion mais disponível para a transesterificação. Assim, a quantidade de sítios ativos foi relacionada com a razão CTA/Si. Comparando os métodos de síntese realizados pode-se atribuir mais este fator para explicar a melhor atividade do catalisador obtido pelo Método B no qual apresenta a razão mais elevada (CTA/Si = ~ 1). Logo, possui maior quantidade de sítios disponíveis para catalisar a reação. Em seguida, têm-se o Método A (CTA/Si = 0,7). E por último o Método C, que apresenta razão CTA/Si = 0,4.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os métodos de síntese podem ser ordenados conforme a atividade catalítica. O Método B a 25 °C apresenta maior conversão, seguido pelo Método A com as respectivas temperaturas de tratamento térmico: 140 → 120 → 100 °C. Posteriormente segue-se o Método B a 40 °C. Dando continuidade, o Método C: 55 → 40 → 25 °C e por fim o Método B a 55 °C.

Assim, quanto menor o tempo e temperatura de tratamento térmico maior é o grau de organização e o parâmetro de arranjo hexagonal apresentando melhor atividade catalítica para o Método B. Este apresenta maior quantidade de cátion orgânico no interior dos mesoporos, conseqüentemente maior quantidade de sítios ativos para catalisar a reação (conforme visto na análise termogravimétrica). E assim, maior conversão para a transesterificação. Além de uma distribuição uniforme das partículas esféricas.

Os Métodos A e C apresentam melhor conversão para a variável de maior temperatura e tempo de tratamento térmico. Para estes parâmetros em estudo constata-se maior grau de organização e parâmetro de arranjo hexagonal. Mas, o M_eA apresentou maior atividade para transesterificação em comparação ao M_eC, visto que o primeiro possui maior quantidade de cátion orgânico na estrutura (relação CTA/Si = 0,7) e uma estrutura da fase mesoporosa mais organizada. Conseqüentemente, maior quantidade de sítios ativos.

Através destes resultados encontraram-se condições ótimas de síntese para a transesterificação. Ao variar os parâmetros: tempo e temperatura de tratamento térmico, e também as metodologias de sínteses pôde-se obter um método que propicia melhor grau de organização para os catalisadores. Isto reflete em maior atividade para transesterificação, já que estrutura hexagonal mais organizada possui maior densidade de boca de poros sobre a superfície. Assim, ocorre com facilidade a acessibilidade dos sítios ativos para catalisar a reação. É válido mencionar que a cinética de solubilização da sílica é muito importante, pois a construção da fase

mesoporosa depende da disponibilidade das espécies monoméricas em solução. Assim, o Método B com menor tempo (1 dia) e temperatura (25 °C) de tratamento térmico mostrou-se mais ativo. A fonte de sílica para este método, o TEOS, disponibiliza facilmente as espécies silicato no meio reacional, facilitando o processo de crescimento do material organizado. E o etanol, como co-solvente pode melhor colaborar para a hidrólise do TEOS, e assim facilitando a polimerização da fase mesoporosa.

É interessante mencionar as vantagens e desvantagens que cada método oferece para sua síntese. O Método A utiliza uma fonte de sílica (aerosil) de baixo custo, porém de difícil solubilização, necessita de um período de envelhecimento para dissolução das partículas; apresenta uma temperatura de síntese mais alta, além de formar partículas aleatórias e com distribuição de tamanho bastante amplo.

Já o Método B apresenta alto grau de organização dos mesoporos e forma partículas de [CTA⁺]-SiMCM-41 esféricas e com distribuição de tamanho estreita. Porém possui um alto custo dos reagentes em particular a fonte de sílica e requer a utilização de hidróxido de amônio, que exige maior cuidado na manipulação por ser bastante volátil.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao estudo da atividade catalítica da [CTA⁺]-SiMCM-41 sugere-se:

1 – Aumentar tempo de envelhecimento da mistura reacional a temperatura ambiente da síntese para [CTA⁺]-SiMCM-41 pelo Método A, uma vez que, a solubilização da sílica pirolisada é uma etapa importante, sendo que esta necessita de um maior tempo para a dissolução das partículas.

2 – Relacionar a atividade catalítica com o teor de cátion orgânico (CTA) da contido na estrutura.

3 – Realizar experimentos catalíticos relacionados com avaliação da estabilidade catalítica. Seguido de caracterizações físico-químicas do catalisador após as reações e compará-lo com o recém sintetizado. Almeja-se compreender o processo de decréscimo da atividade dos catalisadores [CTA⁺]-SiMCM-41 após o reuso.

4 – Testar os catalisadores que apresentaram melhor atividade na reação modelo em estudo, agora na transesterificação com triacilglicerídeos (óleos vegetais).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUVRAY, X.; PETIPAS, C.; ANTHORE, R.; RICO, I. ; LATTES, A. X-ray diffraction study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide, and glycerol. *Journal of Physical Chemistry*, v. 93, p. 7458 – 7464, 1989.
- 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 templates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- BRAY, R. G. *Biodiesel Production*, SRI Consulting, 2004.
- BRINKER, C.J. Porous inorganic materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science.*, v. 1, p. 798 – 805, 1996.
- 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 and Mesoporous Materials*, v. 32, p. 1–15, 1999.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173-301, 1991.
- CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. *Journal of the American Oil Chemists' Society, Faraday Transactions*, v. 93, p. 193-197, 1997.
- CORMA, A.; IBORA, S. Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions, *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 49, p.239 – 302, 2006.

- CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2. ed. EUA: Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., p.55, ISBN 0-201-01174-3, 1967.
- DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 3009-3014, 2006.
- DUNN, R.O.; SHOCKELY, M.W.; BAGBY, M. O. Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil-derived methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 73, p. 1719-1728, 1996.
- FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A.G.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F. Alkaline lyotropic silicate – Surfactant liquid crystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, p. 3596 – 3610, 1997.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*; v. 61, p. 1638-1643, 1986.
- GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A. MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química. *Química Nova*, v. 30, p. 369-373, 2007.
- GOMES, E. L., Síntese de peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica. *Tese de doutorado* - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 207–216, 1999.
- HAAS, M.J.; MC ALOON, A.J.; YEE, W.C.; FOGLIA, T.A. A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 671-678, 2006.
- ISRAELACHVILI, J.N.; MITCHELL, D.J.; NINHAM, B.W. *Journal Chemical Society, Faraday Transactions 2*, v. 72, p. 1525 – 1568, 1976.
- IUPAC, *Pure and Applied Chemistry*, manual of symbols and terminology, v. 31, p. 578, 1978.

- JOSHI, U. D.; JOSHI, P. N.; TAMHANKAR, S. S.; JOSHI, V. V.; RODE, C. V.; SHIRALKAR, V. P. Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 239, p. 209-220, 2003.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. A unified interpretation of high-temperature pore size expansion process in MCM-41 mesoporous silicas. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 4590 – 4598, 1999.
- KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y., Organic-silicate Hybrid Catalysts Based on Various Defined Structures for the Knoevenagel Condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 70, p.135-149, 2004.
- LAURINDO, J. C. In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, p. 22, 19 a 22 de julho, 1998.
- LOPÈS-GRANADOS, M.; ZAFRAS POVES, M. D.; MARTIN, A. D.; MARISCAL, R.; CABELO, G. F. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, p. 317-326, 2007.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, p. 885-892, 2001.
- MA, F.; HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, p. 358-364, 2006.
- MARTINS, L.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R.; BARGIELA, P.; CARDOSO, D., Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. *Applied Catalysis A: General*, v. 312, p.77–85, 2006.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D., Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 106, p. 8–16, 2007.

- MARTINS, L., Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica. *Tese de doutorado* - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- MEIER, W.M.; OLSON, D.H. Atlas of zeolite structure types. 3^a Ed. Revis., *Ed. Butterworth-Heinemann (Reed Publishing – USA, Inc.)*, ISBN 0-7506-9331-2, p. 201, 1992.
- MOKAYA, R. Hydrothermally-induced morphological transformation of mesoporous MCM-41 silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44 – 45, p. 119 – 127, 2001.
- ONO, Y. Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 406 -415, 2003.
- PETERSON, G. R.; SCARRAH, W. P. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 61, p. 1593, 1984.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, W. A.; LOPES; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1313-1330, 2005.
- PIYAPORN, I. K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 73, p. 471-474, 1996.
- SCHUMACHER, L. G.; BORGELT, S. C.; FOSSEEN, D.; GOETS, W.; HIRES, W. G. Heavy-duty Engine Exhaust Emission Tests Using Methyl Ester Sobeon Oil/Diesel Fuel Blends, *Bioresource Technology*, v. 57, p.31-36, 1996.
- STUCKY, G.D.; HUO, Q.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHACHT, S.; VOIGT-MARTIN, I.G.; SCHÜTH, F. Directed synthesis of organic / inorganic composite structures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 105, p. 3 – 28, 1997
- SWISHER, R.D. Surfactant biodegradation. 1. ed., New York, Ed. Marcel Dekker Inc., v. 3, p. 496, 1970.
- VAUDREUIL, S.; BOUSMINA, M.; KALIAGUINE, S.; BONNEVIOT, L. Preparation of macrostructured metaloxides by sedimentation-aggregation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44 – 45, p. 249 – 258, 2001.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297-305, 2004.

[web site 1] <http://biodiesel.org.br>, acessada em Janeiro 2010.

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.

ZHAO, X. S.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K.; MILLAR, G.J.; ZHU, H.Y. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 6525-6531, 1997.

ANEXOS

ANEXO A – Planilha de síntese do Método A

Síntese da [CTA]Si-MCM-41

Procedimento adaptado de:

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997 (93) 193.*
“Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41”Composição otimizada: 1 SiO₂ : 0,27 CTABr : 0,19 TMAOH : 40 H₂O

Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável independente		
N.º de autoclaves:	12	unidades	Massa de cada autoclave:		30
Massa de Gel	360	g			
Reagentes	Proporção Molar	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Massa Teórica (g)	% mássica	Massa (g) no meio reacional
SiO ₂ -Aerosil 380	1	60,08	60,08	0,067	24,13
CTABr	0,27	364,45	98,40	0,110	39,52
TMAOH	0,19	91,15	17,32	0,019	6,96
H ₂ O total	40	18,02	720,61	0,804	289,40
		Soma =	896,42		360,00

Massas que devem ser pesadas

TMAOH.5H ₂ O	13,83 g*
CTABr	39,52 g
H ₂ O	282,52 g
SiO ₂	24,13 g

* Obs.: 49,7 % da massa do composto TMAOH.5H₂O corresponde à massa de água

Preparação:

1. Dissolva	13,83 g de TMA-C	39,52 g de CTABr em
	282,52 g de água deionizada.	
2. Agite à temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.		
3. Adicionar lentamente	24,13 g de sílica a esta solução e homogeneizar.	
4. Manter 2 h sob agitação e em seguida colocar	30 g de mistura em	
cada uma das	12 autoclaves.	

Envelhecer 24 h a temperatura ambiente e submeter nas respectivas variações de tratamento térmico:

Temperatura 100° C = 1 - 3 - 5 dias

Temperatura 120° C = 1 - 3 - 5 dias

Temperatura 140° C = 1 - 3 - 5 dias

Temperatura 160° C = 1 - 3 - 5 dias

ANEXO B – Planilha de síntese do Método B

Síntese da [CTA]Si-MCM-41*Procedimento adaptado de:*

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K.;
 " *Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology.*" *Micropor. Mesopor. Mat.* (27) 207.

Composição = 1 SiO₂ : 0,3 CTABr : 11 NH₃ : 28 EtOH : 144 H₂O

Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável independente		
Nº de autoclaves :	9	unidades			
Massa da mistura reacional (g) =	450				
Concentração do NH ₃ =	25				
Reagentes	Proporção Molar	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Massa Teórica (g)	% mássica	Massa no meio reacional (g)
TEOS	1	208,29	208,29	0,05	21,36
CTABr	0,3	364,45	109,33	0,02	11,21
NH ₃ (25%)	11	17,02	187,26	0,04	19,21
Etanol*	28	46,06	1.289,66	0,29	132,28
H ₂ O	144	18,01	2.592,84	0,59	265,94
		Soma=	4.387,39		450,00

Massas que devem ser pesadas

TEOS	21,36	g
CTABr	11,21	g
NH ₃ - solução 25%	76,83	g
Etanol	113,38	g ⁺
H ₂ O	208,32	g ⁺⁺

* Obs.: Uma parte do etanol vem do composto TEOS (1:4)

** Obs.: 75% (m/m) da solução de NH₄OH é água.

Preparação:

1. Dissolva	76,83	g de solução de NH ₄ OH e	11,21	g de CTABr em
	208,32	g de água deionizada. Acrescente	113,38	g de EtOH.
2. Agite à temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.				
3. Adicionar lentamente	21,36	g de TEOS a esta solução e homogeneizar.		
4. Manter 2 h sob agitação e em seguida submeter ao tratamento térmico.				

Temperatura 25° C: 1 - 3 - 5 dias

Temperatura 40° C: 1 - 3 - 5 dias

Temperatura 55° C: 1 - 3 - 5 dias

ANEXO C – Planilha de síntese do Método C

Síntese da [CTA]Si-MCM-41*Procedimento adaptado de:*

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K.;

*" Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology."**Micropor. Mesopor. Mat. (27) 207.*Composição = 1 SiO₂ : 0,152CTABr : 2,8 NH₃ : 141,2 H₂O

Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável independente		
Nº de autoclaves :	9	unidades			
Massa da mistura reacional (g) =	450				
Concentração do NH ₃ =	25				
Reagentes	Proporção Molar	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Massa Teórica (g)	% mássica	Massa no meio reacional (g)
TEOS	1	208,29	208,29	0,07	32,84
CTABr	0,152	364,45	55,40	0,02	8,74
NH ₃ (25%)	2,8	17,02	47,67	0,02	7,52
H ₂ O	141,2	18,01	2.542,42	0,89	400,90
		Soma=	2.853,77		450,00

Massas que devem ser pesadas

TEOS	32,84	g
CTABr	8,74	g
NH ₃ - solução 25%	30,07	g
H ₂ O	378,35	g ^{**}

* Obs.: Uma parte do etanol vem do composto TEOS (1:4)

** Obs.: 75% (m/m) da solução de NH₄OH é água.

Preparação:

1. Dissolva	30,07	g de solução de NH ₄ OH e	8,74	g de CTABr em
	378,35	g de água deionizada.		
2. Agite à temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.				
3. Adicionar lentamente	32,84	g de TEOS a esta solução e homogeneizar.		
4. Manter 2 h sob agitação e em seguida submeter ao tratamento térmico.				

Temperatura 25° C: 1 - 3 - 5 dias

Temperatura 40° C: 1 - 3 - 5 dias

Temperatura 55° C: 1 - 3 - 5 dias

ANEXO D - Cromatograma

- CROMATOGRAMA TÍPICO: TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE O ACETATO DE ETILA E O METANOL

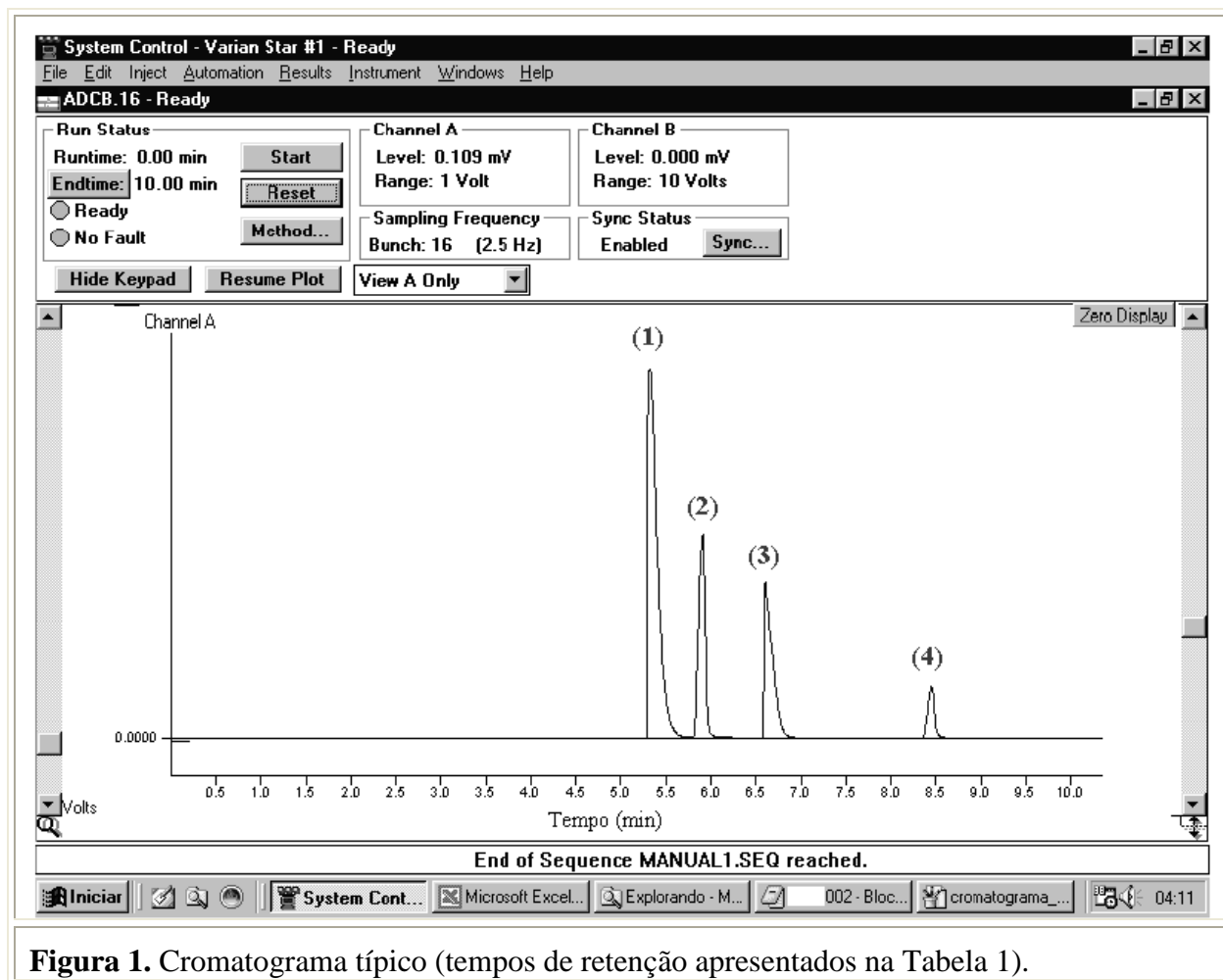


Figura 1. Cromatograma típico (tempos de retenção apresentados na Tabela 1).

Tabela 1 - Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica.

Nº	Composto	t _{ret.} (min)
1	Metanol (reagente)	5,3
2	Etanol (produto)	5,9
3	Acetato de Metila (produto)	6,6
4	Acetato de Etila (reagente)	8,5

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b) (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).	6
Figura 2.2 - Distribuição de diâmetro de poros de sólidos porosos.....	7
Figura 2.3 – Seletividade de reagentes.....	8
Figura 2.4 – Seletividade de produtos.....	8
Figura 2.5 – Seletividade ao estado de transição.	9
Figura 2.6 – Esquema representativo da MCM-41 e seu respectivo difratograma de raios X, com índices de Miller.....	9
Figura 2.7 – Esquema representativo da MCM-48 e seu respectivo difratograma de raios X, com índices de Miller.....	10
Figura 2.8 – Esquema representativo da MCM-50 e seu respectivo difratogram de raios X, com índices de Miller.....	10
Figura 2.9 – Estrutura da peneira mesoporosa MCM-41 calcinada.	12
Figura 2.10 – Difratograma típico da MCM-41 comparado a um difratograma de uma peneira com canais desordenados.	12
Figura 2.11 – Representação esquemática do cátion de uma molécula de surfactante de cetiltrimetilamônio.....	14
Figura 2.12 – Micela de surfactante.....	15
Figura 2.13 – Possíveis mecanismos para formação da MCM-41: (1) Mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido e (2) Mecanismo iniciado pelo ânion silicato.	16
Figura 2.14 – Sílica mesoporosa MCM-41 com poros ocuídos pelo direcionador molecular CTA ⁺	18
Figura 2.15 – Conversão de benzaldeído na condensação de Knoevenagel utilizando-se diferentes peneiras moleculares tal como sintetizadas (Oliveira <i>et al.</i> , 2006).	19
Figura 2.16 – Arranjo (SiO ₃)SiO ⁻ da sílica mesoporosa SiMCM-41.....	20
Figura 2.17 – Esquema representativo da reação de condensação de Knoevenagel.	20
Figura 2.18 – Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com catalisador [CTA ⁺]-SiMCM-41.	21
Figura 2.19 – Conversão do butiraldeído na condensação de Knoevenagel com catalisador [CTA ⁺]-SiMCM-41.	21

Figura 2.20 – Reação de transesterificação: (1) Acetato de etila; (2) Metanol; (3) Acetato de metila; (4) Etanol.	22
Figura 2.21 – Abstração de um próton do álcool pelo sítio ativo formando alcóxido.	22
Figuras 2.22 – Ataque nucleofílico do alcóxido ao éster.	23
Figura 2.23 – Regeneração do sítio ativo.	23
Figura 2.24 – Rearranjo do intermediário levando a formação de um novo éster.	23
Figura 3.1 – Fluxograma do Método A.	25
Figura 3.2 – Fluxograma do Método B.	26
Figura 3.3 – Fluxograma do Método C.	27
Figura 3.4 – Reação de transesterificação de um monoéster etílico em metanol.	28
Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema reacional contendo seis reatores de 2 mL cada, lacrados hermeticamente.	29
Figura 3.6 – Reação de transesterificação por rota metílica.	29
Figuras 3.7 – Representação esquemática dos componentes do cromatógrafo a gás.	31
Figuras 3.8 – Difratoograma da MCM-41 com os planos hkl atribuídos aos picos correspondentes.	34
Figura 3.9 – Parâmetros texturais do arranjo mesoporoso hexagonal (GOMES, 2005). ...	35
Figuras 3.10 - Difratoograma simulado de uma zeólita MFI.	36
Figura 3.11 – Difratoograma da MCM-41 para cálculo do grau de organização.	36
Figura 4.1 – Difratoogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 100 °C pelo Método A.	38
Figura 4.2 – Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método A a 100 °C.	40
Figura 4.3 – Difratoogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 120 °C pelo Método A.	41
Figura 4.4 – Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método A a 120 °C.	42
Figura 4.5 – Difratoogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 140 °C pelo Método A.	43
Figura 4.6 – Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método A a 140 °C.	44
Figura 4.7 – Difratoogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 160 °C pelo Método A.	45

Figura 4.8 – Difratogramas do Método A com todas as variações realizadas no tempo (1 → 3 → 5 dias) e temperatura de tratamento térmico (100 → 120 → 140 °C).....	46
Figura 4.9 – Gráfico do parâmetro do arranjo hexagonal (a) e grau de organização (b) das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizadas pelo Método A.....	46
Figuras 4.10 – Difratogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 25 °C pelo Método B.	47
Figura 4.11 – Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método B.	48
Figura 4.12 – Difratogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 40 °C pelo Método B.	49
Figura 4.13 – Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método B a 40 °C.....	50
Figura 4.14 – Difratogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 55 °C pelo Método B.	51
Figura 4.15 – Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método B a 55 °C.....	52
Figura 4.16 – Difratogramas do Método B com todas as variações realizadas no tempo (1 → 3 → 5 dias) e temperatura de tratamento térmico (25 → 40 → 55 °C).....	53
Figura 4.17 – Gráfico do parâmetro do arranjo hexagonal (a) e grau de organização (b) das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizadas pelo Método B.	53
Figura 4.18 – Difratogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 25 °C pelo Método C.	54
Figura 4.19 – Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método C.	55
Figura 4.20 – Difratogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 40 °C pelo Método C.	56
Figura 4.21 – Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método C.	57
Figura 4.22 – Difratogramas das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 com 1, 3 e 5 dias de tratamento térmico e temperatura de 55 °C pelo Método C.	58
Figura 4.23 - Gráfico do grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizados pelo Método C a 55 °C.....	59
Figura 4.24 - Difratogramas do Método C com todas as variações realizadas no tempo (1 → 3 → 5 dias) e temperatura de tratamento térmico (25 → 40 → 55 °C).....	60

Figura 4.25 - Gráfico do parâmetro do arranjo hexagonal (a) e (b) grau de organização das amostras [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizadas pelo Método C.....	60
Figura 4.26 - Micrografia da amostra [CTA ⁺]-SiMCM-41 obtida pelo Método A.	61
Figura 4.27 – Micrografia da amostra [CTA ⁺]-SiMCM-41 obtida pelo Método B (a) e distribuição do tamanho de partículas.	62
Figura 4.28 – Micrografia da amostra [CTA ⁺]-SiMCM-41 obtida pelo Método C.....	62
Figura 4.29 - Análise termogravimétrica para a amostra de [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizada pelo Método A com 5 dias de tratamento térmico a 160 °C.....	64
Figura 4.30 - Análise termogravimétrica para a amostra de [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizada pelo Método B com 1 dia de tratamento térmico a 55 °C.....	64
Figura 4.31 - Análise termogravimétrica para a amostra de [CTA ⁺]-SiMCM-41 sintetizada pelo Método C com 5 dias de tratamento térmico a 55 °C.....	64
Figura 4.32 - Gráfico de conversão da reação de transesterificação pelo M _e A.	66
Figura 4.33 - Gráfico da conversão em função do grau de organização (GO) para os catalisadores sintetizados pelo M _e A.	67
Figura 4.34 - Gráfico de conversão da reação de transesterificação pelo M _e B.....	68
Figura 4.35 - Gráfico da conversão em função do grau de organização (GO) para os catalisadores sintetizados pelo M _e B.	69
Figura 4.36 – Gráfico de conversão da reação de transesterificação pelo M _e C.....	70
Figura 4.37 – Gráfico da conversão em função do grau de organização (GO) para os catalisadores sintetizados pelo M _e C.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Surfactantes empregados para a síntese da MCM-41 (BECK,1992)..	13
Tabela 2.2 - Efeito do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante (BECK et al., 1992).	15
Tabela 3.1 - Comparação entre os métodos de síntese.	28
Tabela 3.2 - Configuração do cromatógrafo para reação de transesterificação.	30
Tabela 4.1 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo M _e A a 100 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	39
Tabela 4.2 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo M _e A a 120 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	41
Tabela 4.3 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo M _e A a 140 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	43
Tabela 4.4 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo M _e B a 25 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	48
Tabela 4.5 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo M _e B a 40 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	50
Tabela 4.6 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo MeB a 55 °C e parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	51
Tabela 4.7 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo M _e B a 25 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	55
Tabela 4.8 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo M _e C a 40 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	57
Tabela 4.9 - Distribuição dos planos <i>hkl</i> para MCM-41 tal como sintetizada pelo MeC a 55 °C e o parâmetro de arranjo hexagonal – a _H .	58
Tabela 4.10 - Quantificação a perda de massa pela saída do cátion orgânico no interior dos mesoporos obtida pela termogravimetria das amostras de [CTA ⁺]-Si-MCM-41.	65

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a_0	➤ Parâmetro de cela unitária
a_H	➤ Parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal
ANP	➤ Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis
ATG	➤ Análise termogravimétrica
CG	➤ Cromatografia gasosa
CTA	➤ Cetiltrimetilamônio
CTA ⁺	➤ Cátion cetiltrimetilamônio
CTABr	➤ Brometo de cetiltrimetilamônio
Dp	➤ Diâmetro de poro
DRX	➤ Difração de raios X
EtOH	➤ Etanol
FID	➤ Detector de ionização de chama
FM	➤ Fase móvel
GO	➤ Grau de Organização
Go	➤ Grau de Organização relativo ao padrão interno
HMS	➤ H exagonal M esoporous S ieve
IZA	➤ “ <i>International Zeolite Association</i> ” – entidade que procura normalizar e catalogar estruturas zeolíticas
KA	➤ Forma potássica da zeólita A
M41S	➤ Família de materiais mesoporosos que agrega a MCM-41, MCM-48 e MCM-50
M _e A	➤ Método A
M _e B	➤ Método B
M _e C	➤ Método C
MEV	➤ Microscopia eletrônica de varredura
RMN	➤ Ressonância magnética nuclear

SBA-15	➤ Estrutura mesoporosa desenvolvida na Santa Barbara University , de número 15
S_{BET}	➤ Área específica do sólido calculada pela equação de BET
SiMCM-41	➤ Estrutura MCM-41 silícica
SiOH	➤ Silanol
TEOS	➤ Ortossilicato de tetraetila (do inglês “ <i>tetraethoxysilane</i> ”)
TG	➤ Termogravimetria
TGD	➤ Termogravimetria derivada
tr	➤ Tempos de retenção
VPI-5	➤ <i>Virginia Polytechnic Institute number 5</i>
XPS	➤ Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
Y	➤ Zeólita Y