

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

INFLUÊNCIA DE ÁLCOOIS NA SÍNTESE E
PROPRIEDADES DAS SÍLICAS MESOPOROSAS

Isabella Pereira Alkimim

SÃO CARLOS - SP

2015

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

INFLUÊNCIA DE ÁLCOOIS NA SÍNTESE E
PROPRIEDADES DAS SÍLICAS MESOPOROSAS

Isabella Pereira Alkimim

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

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS - SP

2015

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

A415ia Alkimim, Isabella Pereira.
Influência de álcoois na síntese e propriedades das sílicas mesoporas / Isabella Pereira Alkimim. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
162 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Síntese. 2. Sílica. 3. Transesterificação. I. Título.

CDD: 660.2844 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ISABELLA PEREIRA ALKIMIM APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 23 DE FEVEREIRO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
(Orientador), UFSCar



Heloise de Oliveira Pastore
UNICAMP



Eliezer Ladeira Gomes
UNIFESP

*Dedico este trabalho à minha família,
especialmente Flávio e Quena.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço às pessoas e instituições que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial:

Ao professor Dr. Dilson Cardoso pela contribuição dentro da área de catálise heterogênea. Principalmente pela excepcional orientação concedida, dedicação na execução deste trabalho e oportunidade de crescimento profissional dentro dessa grande área de pesquisa.

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado concedida.

À UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, que através do Departamento de Engenharia Química dá suporte necessário à realização da pós-graduação. Em especial aos funcionários: Alexandra, Herica e Raquel.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/UFSCar) e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela contribuição na caracterização dos materiais estudados.

Aos pesquisadores, Dr^a. Deise, Dr^a. Ivana e Dr. Jaílson pelo apoio.

Aos colegas de LabCat, principalmente aos doutorandos Laura e Pedro pelo auxílio nas caracterizações e testes catalíticos.

À banca de qualificação, Dr^a. Fernanda Tátia Cruz e Dr^a. Erica Cristina de Oliveira Munsignatti por suas respectivas contribuições. Agradeço também a banca de defesa, Dr^a. Heloise de Oliveira Pastore e Dr. Eliezer Ladeia Gomes que aceitaram gentilmente participar da avaliação deste trabalho.

Enfim, a todos aqueles que colaboraram para que este trabalho atingisse os objetivos propostos.

Obrigado!

“Sem sonhos a vida não tem brilho, sem metas os sonhos não tem alicerces, e sem prioridades os sonhos não se tornam reais.”

Augusto Curry

SUMÁRIO

Tópicos	Página
SOBRE A AUTORA	i
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO.....	ii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Peneiras Moleculares	4
3.2. Família M41S	4
3.3. Propriedades básicas das sílicas mesoporosas tal como sintetizadas	8
3.4. Morfologia.....	10
3.4.1. Sílicas Mesoporosas	10
3.4.2. Sílicas Mesoporosas em Formato de Esferas	12
3.5. Transição de Fases.....	14
3.6. Biodiesel.....	17
3.7. Transesterificação Catalítica.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1. Síntese de Sílicas Mesoporosas	21
4.1.1. Sínteses baseadas no método de Schumacher	22
4.1.2. Sínteses baseadas no método de Grün.....	23
4.1.2.1. Sínteses com teor fixo de água	23
4.1.2.2. Sínteses com teor fixo de líquido.....	24
4.2. Técnicas de Caracterização	25

4.2.1. Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS).....	25
4.2.2. Difractometria de raios X (DRX).....	27
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.2.3.1. Distribuição do tamanho das partículas.....	31
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	31
4.2.5. Termogravimetria (ATG).....	31
4.3. Avaliação Catalítica.....	32
4.3.1. Avaliação catalítica em mini reatores.....	32
4.3.2. Avaliação da estabilidade.....	33
4.3.3. Cinética da reação.....	35
4.3.3.1. Testes em fase homogênea.....	35
4.4. Análise Cromatográfica.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. Caracterização da dispersão de surfactante.....	37
5.2. Síntese e Caracterização das Sílicas Mesoporosas.....	48
5.2.1. Sínteses baseadas no método de Schumacher.....	48
5.2.2. Sínteses baseadas no método de Grün.....	55
5.2.2.1. Sínteses com emprego de metanol.....	55
5.2.2.2. Sínteses com emprego de etanol.....	68
5.2.2.3. Sínteses com emprego de 1-propanol.....	77
5.2.2.4. Comparação entre materiais sintetizados com diferentes álcoois.....	86
5.2.2.5. Sínteses com teor fixo de líquido.....	91
5.3. Avaliação Catalítica.....	97
5.3.1. Avaliação catalítica em mini reatores.....	97
5.3.2. Avaliação da estabilidade.....	99
5.3.3. Efeito da temperatura e razão molar.....	124
5.3.3.1. Efeito da temperatura.....	125
5.3.3.2. Efeito da razão molar.....	126
5.3.3.3. Efeito da temperatura na razão molar metanol/acetato de etila igual a 6.....	127
5.3.4. Cinética da reação.....	131
5.3.4.1. Testes em fase homogênea.....	133
6. CONCLUSÕES.....	134

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	136
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
APÊNDICE A - Planilhas utilizadas nas sínteses das sílicas mesoporosas.....	144
APÊNDICE B – Análise Cromatográfica.....	148
APÊNDICE C – Conversão dos produtos obtidos.....	149
APÊNDICE D – Etapas na formação das sílicas mesoporosas e ânion metóxido.....	152
LISTA DE TABELAS	153
LISTA DE FIGURAS	155

SOBRE A AUTORA

Isabella Pereira Alkimim nasceu na cidade de Montes Claros, interior de Minas Gerais.

Em 2006 ingressou no curso de Engenharia de Alimentos na Universidade Regional do Alto Uruguai e das Missões - Campus de Erechim, concluindo em dezembro de 2010. Durante a graduação, atuou como aluna de iniciação científica, sob a orientação do prof. Dr. José Vladimir de Oliveira na área de Termodinâmica Aplicada, contribuindo para a realização de projeto financiado pela Petrobras, relacionado à transesterificação não catalítica em condições supercríticas.

Em 2011, após a conclusão da graduação, atuou como colaboradora na empresa Laticínios Vida Ltda realizando análises de leite e derivados, e posteriormente foi admitida na empresa Vallee/SA onde realizava validação de métodos farmacopeicos de produtos veterinários, nesta empresa atuou até meados de 2012.

Em 2013 ingressou no Mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPG-EQ/UFSCar) e vem desenvolvendo dissertação na área de Catálise Heterogênea, sob a orientação Prof. Dr. Dilson Cardoso, com bolsa concedida pelo CNPq.

Em fevereiro de 2015 a autora será submetida ao exame de defesa de dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química com o trabalho intitulado: “Influência de álcoois na síntese e propriedades das sílicas mesoporosas”.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

1. ALKIMIM, I.P.; CARDOSO, D. Influência do teor de etanol na síntese da sílica CTA-MCM-41 e seu uso na transesterificação catalítica. XI Encontro Regional de Catálise, Campinas-SP. Abril, 2014.
2. ISABELLA P. ALKIMIM; LAURA L. DA SILVA; DILSON CARDOSO. Influência do teor de metanol na síntese de sílicas mesoporosas visando a aplicação na transesterificação catalítica. X Encontro Norte/Nordeste de Catálise, Recife-PE. Novembro, 2014.
3. ISABELLA P. ALKIMIM; LAURA L. DA SILVA; DILSON CARDOSO. Synthesis and properties of mesoporous silica seeking the catalytic transesterification. 24 th North American Meeting (NAM) of the Catalysis Society. Pittsburgh-PA. Junho, 2015.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATG- Análise Termogravimétrica;

CTA⁺- Cátion Cetiltrimetilamônio;

CTA-MCM-41- Sílica CTA-MCM-41 sintetizada com CTABr;

CTA-MCM-48- Sílica CTA-MCM-48 sintetizada com CTABr;

CTA-SiO₂- Sílica mesoporosa sintetizada com CTABr;

CTABr- Brometo de Cetiltrimetilamônio;

d_{hkl}- Distância interplanar no plano hkl;

d_{intermicelar}- Distância intermicelar;

d_p- Diâmetro de poros;

DRX- Difractometria de raios X;

g- Fator de empacotamento;

GO (%)- Grau de organização dos poros das sílicas;

I(q)- Intensidade de espalhamento de raios X;

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada);

LNLS- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;

M41S- Família dos materiais mesoporosos (MCM-41, MCM-48 e MCM-50);

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão;

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura;

MR- Mistura Reacional empregada na síntese das sílicas mesoporosas;

q- Vetor de espalhamento de raios X;

SAXS- Small angle X-ray scattering (Espalhamento de raios X a ângulos pequenos);

≡SiO⁻- Ânion Silóxi;

TEOS- Ortossilicato de tetraetila;

RESUMO

Nos últimos anos tem sido crescente o interesse por estudos sobre o emprego de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, uma vez que esses materiais possuem algumas vantagens em relação à catálise homogênea, tais como a facilidade de separação dos produtos gerados e possibilidade de serem reutilizados. Dentre esses catalisadores, torna-se importante salientar as peneiras moleculares mesoporosas, pois apresentam algumas vantagens que viabilizam sua aplicação catalítica. O presente estudo teve como objetivo sintetizar sílicas híbridas em formato de esferas, com mesoporos ocluídos pelo direcionador de estrutura (CTA-SiO₂), bem como investigar a influência de diferentes álcoois nas propriedades desses materiais e avaliar sua atividade catalítica na reação de transesterificação. As sílicas mesoporosas foram sintetizadas com variação do comprimento da cadeia alquílica (C₁-C₃) e quantidade de álcool na mistura reacional. Foram caracterizadas por diferentes técnicas, como: espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica. Os resultados mostraram que a estrutura e morfologia das sílicas mesoporosas contendo direcionador orgânico podem ser controladas durante a síntese através da variação do teor de álcool, levando à formação de materiais com diferentes fases, níveis de organização e morfologia, sendo os melhores resultados obtidos a partir das amostras sintetizadas com metanol e etanol. Para avaliação da atividade e a estabilidade catalítica, as sílicas híbridas foram testadas na reação de transesterificação entre o acetato de etila e metanol. Os materiais apresentaram atividade, sendo que quando a estrutura dos poros é bem organizada, maior quantidade de sítios catalíticos fica disponível resultando em maiores conversões. Conseqüentemente, os materiais sintetizados com menores teores de álcool apresentaram maior atividade catalítica em comparação com os demais materiais. As sílicas sintetizadas mostraram pouca estabilidade catalítica frente a sucessivos usos na reação de transesterificação. Assim, os materiais sintetizados com emprego de menores teores de álcool apresentaram uma tendência à estabilidade em relação às demais amostras. Parte da atividade se deve à presença de espécies básicas formadas em consequência da lixiviação dos cátions CTA⁺, promovendo a reação também na fase homogênea.

Palavras chaves: CTA-SiO₂, sílicas mesoporosas, transesterificação.

ABSTRACT

In recent years there has been growing interest in studies on the use of heterogeneous catalysts in the biodiesel production, since such materials have some advantages over homogeneous catalysts such as ease of separation of product generated and the possibility of being reused. Among these catalysts, it is important to emphasize the mesoporous molecular sieves, since they have some advantages that enable its catalytic application. This study aimed to synthesize spheres of hybrid silica, with mesoporous occluded by the driver structure (CTA-SiO₂), and to investigate the influence of different alcohols in the properties of these materials and evaluate their catalytic activity in the transesterification reaction. The mesoporous silicas were synthesized with varying the length of the alkyl chain (C₁-C₃) and amount of alcohol in the reaction mixture. The silicas were characterized by different techniques, such as X-ray scattering at small angles (SAXS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis. The results showed that the structure and morphology of the mesoporous silica containing organic driver may be controlled during synthesis by varying alcohol content, leading to the formation of materials with different phases, levels of organization and morphology, with the best results obtained from the samples synthesized with methanol and ethanol. For the evaluation of activity and catalytic stability, hybrid silicas were tested in transesterification reaction between ethyl acetate and methanol. The materials showed activity, and when the pore structure is well organized, larger amount of catalytic sites is available resulting in higher conversions. Thus synthesized materials with lower amounts of alcohol had higher catalytic activity compared with other materials. Silicas synthesized showed little catalytic stability compared to successive uses in the transesterification reaction. Thus, materials synthesized with the use of smaller amounts of alcohol tended to stability in comparison to other samples. Part of the activity is due to the presence of basic species formed as a result of leaching of cations CTA⁺, promoting the reaction also in the homogeneous phase.

Keywords: CTA-SiO₂, mesoporous silicas, transesterification.

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo (DEMIRBAS *et al.*, 2007; SUAREZ *et al.*, 2007). As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados do petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ *et al.*, 2007).

A alternativa mais viável de transformação dos óleos vegetais para gerar um combustível capaz de fazer funcionar um motor por compressão sem danificá-lo tem sido o biodiesel. Considerado um combustível biodegradável e ambientalmente correto, quimicamente é uma mistura de ésteres de ácidos graxos (MEHER *et al.*, 2006).

Além desses ésteres serem derivados de fontes biológicas como plantas e animais, atuam como combustível substituto ao diesel de petróleo, com desempenho muito próximo, não exigindo modificações nos motores. O processo mais empregado para sua produção é a transesterificação, que consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido ou básico. Como resultado, obtêm-se ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerina (PINTO *et al.*, 2005).

O Programa Nacional de Produção e uso de biodiesel (PNPB) têm incentivado vários estudos para produção de biodiesel utilizando diferentes técnicas e variedade de leguminosas e fontes animais. A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Esse percentual obrigatório será de 5 % oito anos após a publicação da referida lei, havendo um percentual obrigatório intermediário de 2 % três anos após a publicação da mesma (www.mme.gov.br).

Uma das rotas para a produção do biodiesel tem sido a catálise heterogênea, pois apresenta algumas vantagens em relação à catálise homogênea, tais como: não necessitam de etapas adicionais, como neutralização; facilidade de separação, pois dispensa a utilização de solventes; catalisadores heterogêneos são fáceis de regenerar, podem ser reutilizáveis e são menos corrosivos, tornando sua manipulação mais segura (GEORGIANNI *et al.*, 2009).

Nesse sentido, catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados nos últimos anos, como potenciais substitutos aos catalisadores homogêneos. Dentre esses materiais, torna-se importante enfatizar as peneiras moleculares por elas apresentarem algumas propriedades interessantes para sua utilização na catálise.

A síntese de peneiras moleculares mesoporosas, denominadas família M41S, foi publicada em 1992 por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*. Esta família é composta pelas seguintes peneiras: MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

Martins e colaboradores (2006) testaram a CTA-MCM-41 tal como sintetizada, ou seja, os seus poros contendo o cátion orgânico cetiltrimetilamônio, na conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel, os resultados obtidos mostraram que a CTA-MCM-41 é um catalisador bastante ativo por apresentar características básicas devido aos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presentes na boca dos poros e na superfície externa do material.

Mais tarde, Fabiano (2010a) testou catalisadores da família M41S (CTA-MCM-41, CTA-MCM-48 e CTA-MCM-50) em reações de transesterificação com monoéster e óleos vegetais. Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores atingiram conversões em torno de 96 % na transesterificação de óleo de canola (razão óleo/álcool= 1/18) a 79 °C, porém a atividade foi reduzida no reuso do catalisador, devido principalmente, à lixiviação do cátion CTA⁺.

Neste contexto, a motivação geral deste trabalho é obter sílicas mesoporosas denominadas CTA-SiO₂ com morfologia definida em formato de esferas, uma vez que, as sílicas mesoporosas sintetizadas por outros membros do grupo de catálise da UFSCar apresentam morfologia pouco ou não definida. Deste modo, havendo a possibilidade de realizar estudos de parâmetros como diâmetro médio das partículas. E ainda, que esses materiais possam ser utilizados como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação e que resultem em altas conversões no produto desejado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo geral sintetizar sílicas mesoporosas em formato de esferas investigando a influência da quantidade de álcool em suas propriedades, avaliando a atividade e estabilidade catalítica dos materiais obtidos.

2.2. Objetivos Específicos

Vislumbra-se como objetivos específicos do presente trabalho:

- i. Estudar a síntese de silicatos pelos métodos propostos por Schumacher *et al.*, (1999) e Grün *et al.*, (1999).
- ii. Sintetizar silicatos do tipo CTA-SiO₂, utilizando álcoois com diferentes comprimentos de cadeia alquílica em concentrações variadas e avaliar a influência nas propriedades dessas sílicas;
- iii. Caracterizar os catalisadores obtidos por diferentes técnicas;
- iv. Avaliar a atividade catalítica dos materiais obtidos na reação de transesterificação;
- v. Avaliar a estabilidade dos catalisadores obtidos na reação modelo de transesterificação, através de sucessivos usos;
- vi. Estudar a distribuição do tamanho desses materiais, através do cálculo do diâmetro médio das partículas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Peneiras Moleculares

Em 1923, McBain criou o conceito de *peneira molecular* e de acordo com Luna e Schuchardt (2001) este termo se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. Atualmente, o termo peneira molecular é utilizado para denominar os sólidos microporosos, como por exemplo, a classe das zeólitas com arranjo regular de microporos e dimensões bem definidas, e também uma variedade de sólidos mesoporos.

A IUPAC (1978) classifica as peneiras moleculares de acordo com o diâmetro de seus poros (D_p):

- Peneiras moleculares microporosas: $D_p \leq 2$ nm;
- Peneiras moleculares mesoporosas: 2 nm $< D_p \leq 50$ nm;
- Peneiras moleculares macroporosas: $D_p > 50$ nm.

As zeólitas são materiais cristalinos constituídos por alumínio e silício que se encontram no grupo das peneiras moleculares microporosas, pois apresentam diâmetro de poro inferior a 2 nm. Devido à suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, especialmente em catálise, tais como: área superficial específica elevada; dimensões moleculares dos poros; canais e cavidades, que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma; capacidade de adsorção elevada; facilidade na separação de produtos e reagentes; entre outras (LUNA *et al.*, 2001).

No entanto, devido ao tamanho de seus poros, as aplicações das zeólitas são limitadas pela dificuldade de difusão de moléculas volumosas em seus microporosos.

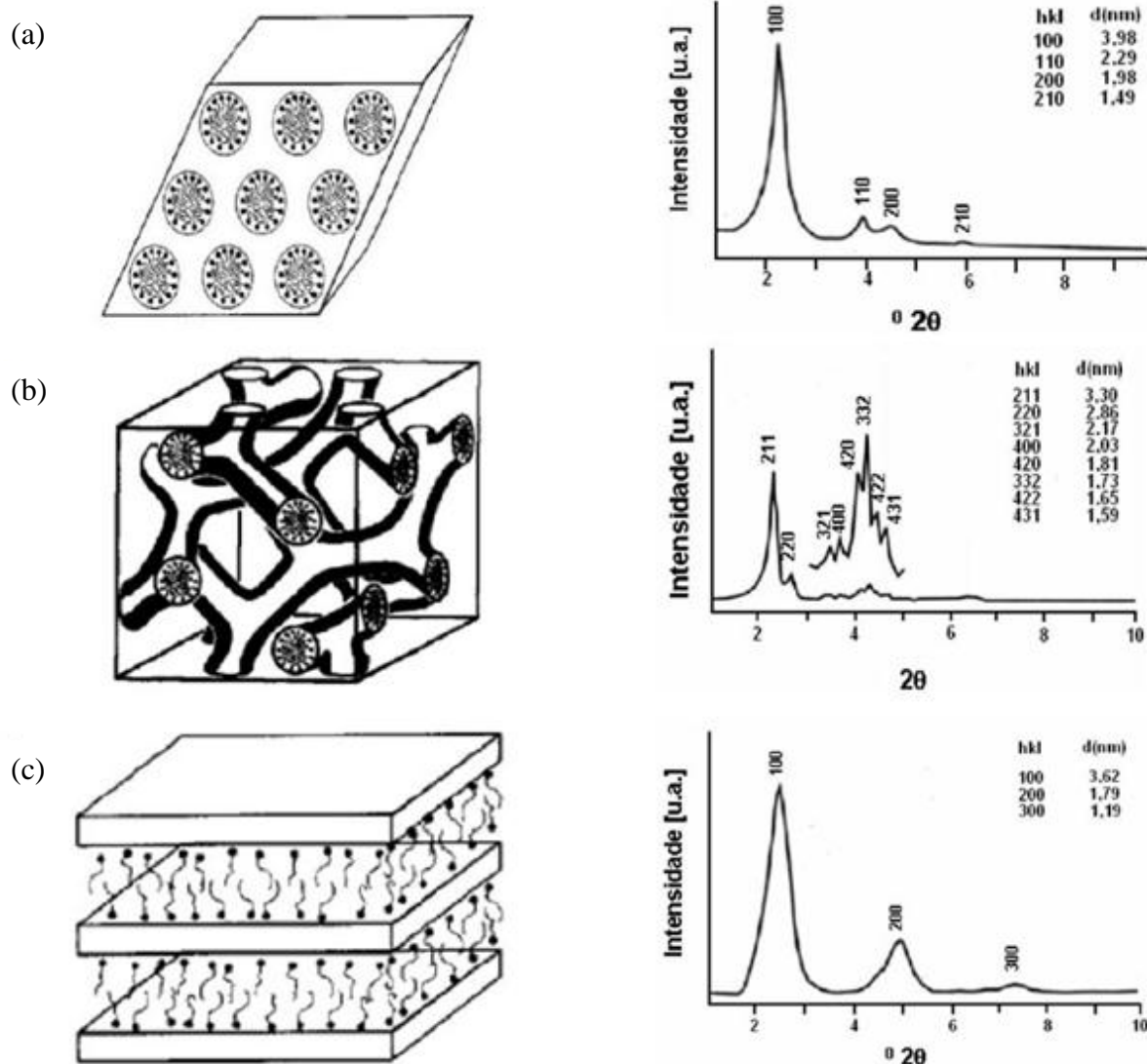
3.2. Família M41S

A crescente necessidade de processamento de moléculas maiores, superior ao diâmetro máximo das zeólitas, levou a busca por novas peneiras moleculares com diâmetro de poros maiores. Neste contexto, na década de 90, uma nova família de materiais porosos, apresentando um sistema de poros de tamanho bem definido com arranjo espacial regular foi

descoberta por cientistas da *Mobil Oil Corporation* (BECK *et al.*, 1992). Esta família de materiais foi denominada M41S e é composta por três tipos de fases:

- MCM-41: possui simetria hexagonal, apresentando um sistema de poros unidirecional;
- MCM-48: possui simetria cúbica com canais interconectados, apresentando um sistema de poros tridimensional;
- MCM-50: possui arranjo poroso lamelar, constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica, apresentando um sistema de poros bidimensional, que sofre colapso quando é calcinada (BECK, 1992).

Figura 3.1. Esquema representativo das estruturas que compõem a família M41S e seus respectivos difratogramas de raios X característicos: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (BECK *et al.*, 1992; BEHRENS *et al.*, 1997).



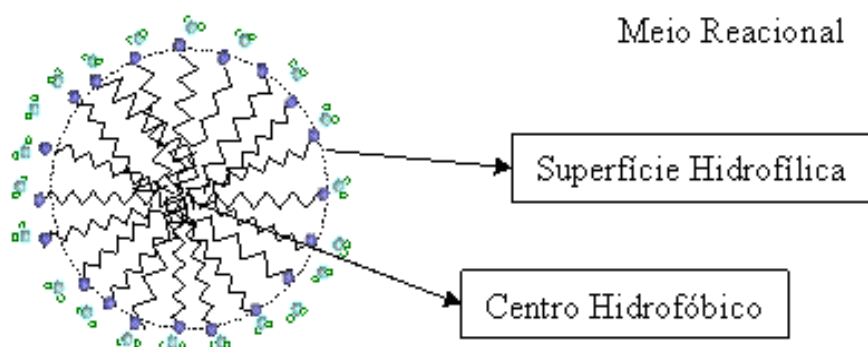
Diferente das zeólitas, os materiais da família M41S possuem paredes amorfas, pois os átomos que estruturam a parede inorgânica não possuem distribuição regular no espaço, assim a ordenação desses materiais é dada pelo arranjo de poros (ØYE *et al.*, 2001).

Pela Figura 3.1 é possível observar o esquema representativo dos materiais que compõem a família M41S e seus respectivos difratogramas de raios X.

Quando são calcinadas, a MCM-41 e MCM-48 apresentam poros com diâmetros que variam entre 2 a 20 nm (SELVAM *et al.*, 2001) e a MCM-50 não apresenta mesoporos, pois o seu arranjo lamelar colapsa quando submetido à calcinação (BEHRENS *et al.*, 1997). Além disso, esses materiais possuem propriedades físicas que os tornam interessantes para muitas aplicações catalíticas, como elevada área superficial, maior que $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de poros em torno de $1,3 \text{ mL/g}$ e alta estabilidade térmica (GRÜN *et al.*, 1999).

Os surfactantes são moléculas que apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas, como pode ser observado na Figura 3.2. Em solução 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 (CRUZ, 2014).

Figura 3.2. Micela de surfactante.



Uma teoria simples de estrutura micelar foi desenvolvida com base na geometria das formas micelares e no espaço ocupado pelos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos da molécula de surfactante. O parâmetro fator de empacotamento (g) é dado pela Equação 3.1:

$$g = \frac{V}{a_0 l} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde,

- V = volume total da cadeia do surfactante;
- a_0 = área do grupo da cabeça;
- l = comprimento da cadeia do surfactante (HUO *et al.*, 1996).

A estrutura dos agregados micelares depende do valor de g . Os valores de g ditam o comportamento do surfactante na solução precursora: quanto maior o volume, menor a curvatura do agregado (SOUZA, 2011).

De acordo com Beck e colaboradores (1992), a relação surfactante/silício leva à formação dos diferentes materiais da mesma família e ressaltaram que: MCM-41 é formada quando essa relação (surfactante/silício) é menor que 1. O difratograma da MCM-41 conforme mostra a Figura 3.1, apresenta dois picos principais (100) e (110) e picos secundários (200) e (210). Os planos secundários são um indicativo que a fase MCM-41 foi formada e está muito bem estruturada. A fase cúbica MCM-48 forma-se com a razão surfactante/silício entre 1 e 2. A MCM-50 forma-se com a razão surfactante/silício maior que 2.

Os parâmetros de síntese das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S são diversos e podem ser variados em função das características desejadas. O diâmetro dos poros da MCM-41 e MCM-48 podem ser modificados dependendo do tamanho da cadeia do direcionador orgânico, podendo variar de 6 a 20 átomos de carbono (BEHRENS *et al.*, 1997; BLIN *et al.*, 2002) e sem necessidade de tratamento hidrotérmico (SCHUMACHER *et al.*, 1999; GRÜN *et al.*, 1999).

A síntese de sílicas mesoporosas que compõem a família M41S ocorre em meio aquoso e, geralmente, necessita dos seguintes reagentes:

- Fonte de silício:** sua função é servir como unidades de construção das paredes do material mesoporoso. Onde se destacam: sílica pirolisada (Aerosil) (FABIANO, 2010a), ortossilicato de tetraetila (TEOS) (ARAÚJO, 2013a; CRUZ, 2014), silicato de sódio (27 % SiO_2 em 14 % NaOH), silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, entre outras (FABIANO, 2010a).
- Surfactante:** sua função é direcionar a formação da estrutura dos mesoporos. O cetiltrimetilamônio é o surfactante geralmente utilizado (SCHUMACHER *et al.*, 1999; GRÜN *et al.*, 1999; FABIANO, 2010a,).
- Fonte de OH⁻:** está relacionada à solubilização da sílica e ao comportamento das espécies em solução, sendo assim, o controle do pH é muito importante (KRUK *et al.*, 1999). Podem ser utilizados como fonte de hidroxila bases orgânicas ou

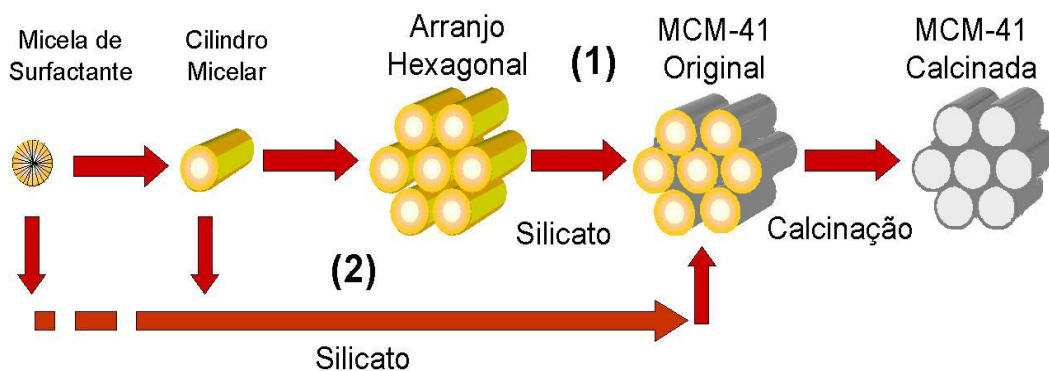
inorgânicas, como: hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG *et al.*, 1997); NaOH (DOYLE *et al.*, 2006); NH₄OH (GRÜN *et al.*, 1999).

Beck e colaboradores (1992) propuseram dois mecanismos para explicar a formação da MCM-41, como pode ser observado na Figura 3.3. A rota 1 se trata do mecanismo LCT (*Liquid Cristal Templating*) onde, primeiramente, o arranjo hexagonal de cristal líquido é formado pela organização das micelas do surfactante.

Após a adição da fonte de sílica, este se organiza em torno do arranjo de cristal líquido. Com a calcinação, o direcionador orgânico é eliminado, restando os cilindros vazios (Figura 3.3 – rota 1). A rota 2 se trata do mecanismo cooperativo, onde são as espécies de silicato que promovem a formação da fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura. Atualmente, o mecanismo cooperativo tem sido o mais aceito.

Existem outras variações de reagentes que torna possível o processamento de silicatos com morfologia controlada. Neste trabalho, será abordada a síntese de sílicas mesoporosas que resultem em materiais com formato de esferas.

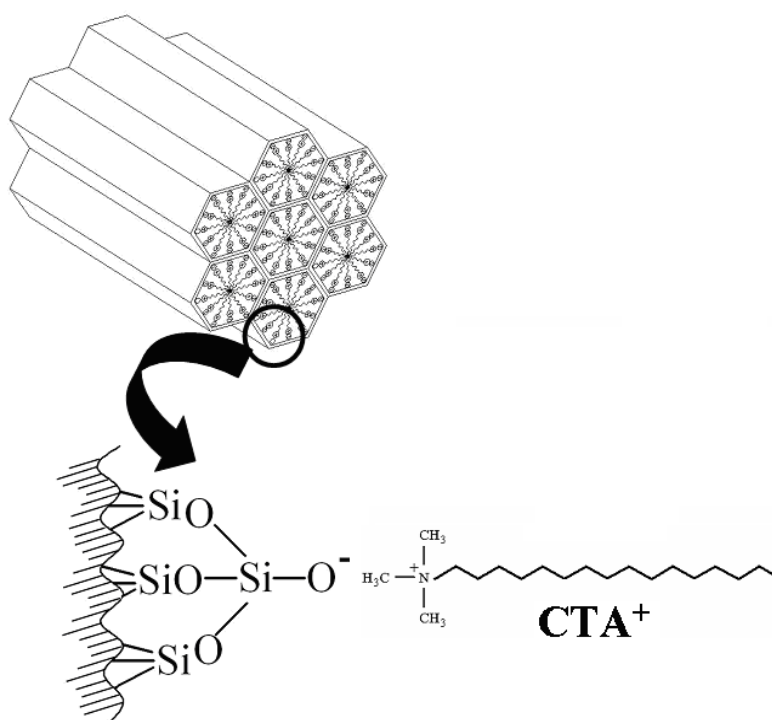
Figura 3.3. Mecanismos propostos por Beck e colaboradores (1992) para a formação da MCM-41: (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo Cooperativo.



3.3. Propriedades básicas das sílicas mesoporosas tal como sintetizadas

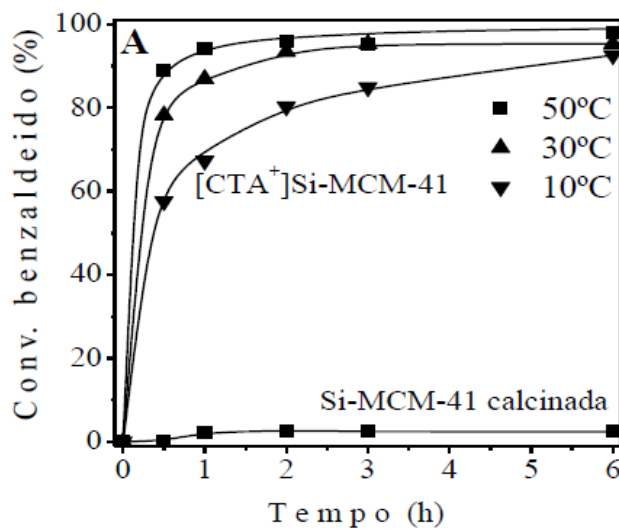
Kubota e colaboradores (2004) descobriram que materiais porosos, como MCM-41 tal como sintetizados, ou seja, com o direcionador estrutural ocluído em seus poros apresentam propriedades básicas devido ao ânion silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$). Como os mesoporos estão ocluídos (Figura 3.4), a reação ocorre na boca dos poros e na superfície externa.

Figura 3.4. CTA-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA^+ (FABIANO, 2010a).



Martins e colaboradores (2006) estudaram o emprego do catalisador CTA-MCM-41 na reação de condensação de Knoevenagel, entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, em diferentes temperaturas. Os autores obtiveram altas conversões mesmo a 10 °C, como pode ser observado na Figura 3.5.

Figura 3.5. Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador CTA-MCM-41 (MARTINS, 2006).



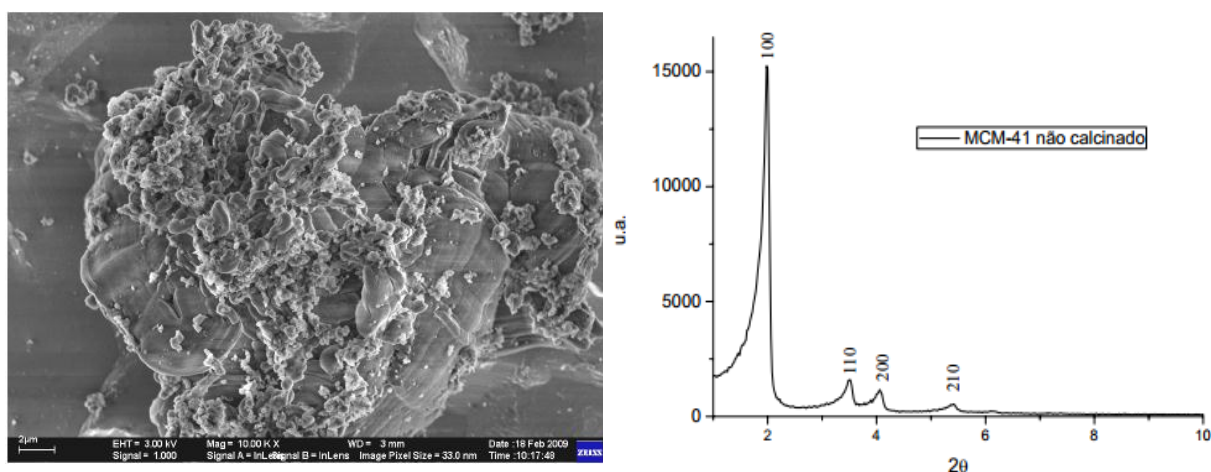
3.4. Morfologia

O formato das partículas de sílica mesoporosa pode ser controlado pela manipulação dos parâmetros de síntese. Deste modo, existem na literatura inúmeros trabalhos que variam diversos parâmetros, obtendo partículas com morfologias distintas. A seguir, serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura que mostram partículas com diferentes formatos e morfologias.

3.4.1. Sílicas Mesoporosas

Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 foram sintetizadas por meio de síntese hidrotérmica a 100 °C por 7 dias com utilização de quartzo como fonte de sílica, empregando a seguinte composição molar: 1 CTABr: 4 SiO₂: 1 Na₂O: 200 H₂O. Foram obtidos materiais que apresentaram estrutura hexagonal, característica de materiais mesoporosos, com elevada ordenação (SILVA, 2009). A microscopia eletrônica de varredura encontra-se apresentada na Figura 3.6, onde é possível observar que a partícula de MCM-41 não apresenta morfologia definida.

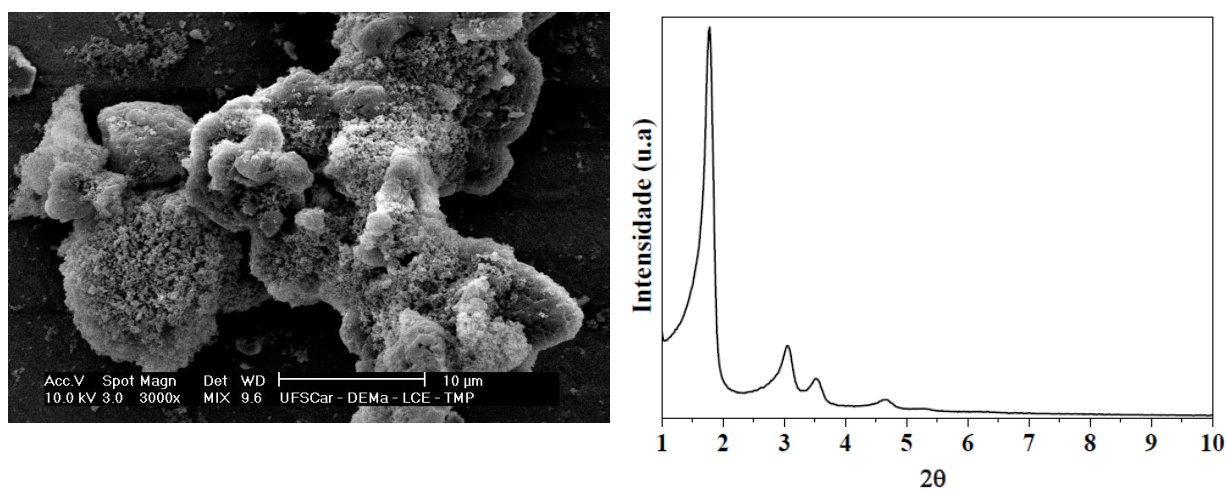
Figura 3.6. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X da MCM-41 (SILVA, 2009).



Fabiano (2010a) sintetizou CTA-MCM-41 seguindo a metodologia proposta por Cheng *et al.*, (1997), utilizando como fonte de silício: sílica pirolisada; surfactante: CTABr; e como fonte de hidroxila: hidróxido de tetrametilamônio. Como pode ser observado na Figura 3.7, foram obtidas partículas de CTA-MCM-41 com morfologia não homogênea e nem o

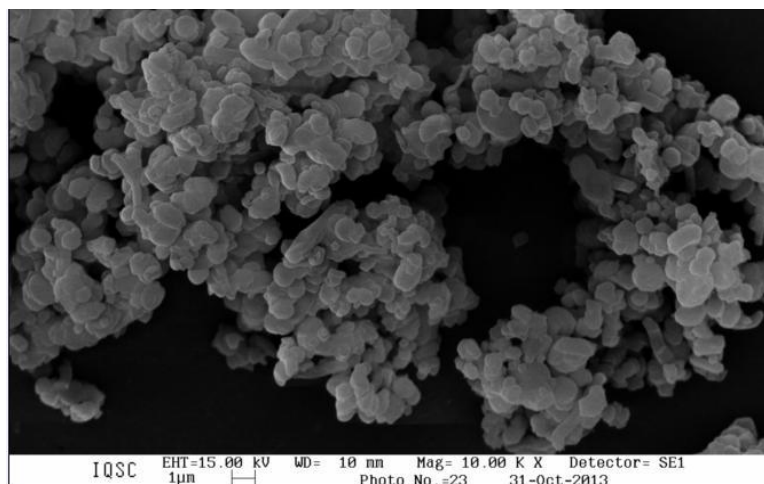
tamanho de partículas uniforme, podendo estar relacionado ao tipo de fonte de sílica empregada. Segundo Gomes (2005), como a sílica pirolisada é difícil de solubilizar, a nucleação heterogênea sobre as partículas é favorecida na solução supersaturada. Assim, a solubilização da sílica é acompanhada pela formação muito rápida de um grande número de núcleos, que devido à supersaturação do sistema resultam na produção de aglomerados de pequenas partículas.

Figura 3.7. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X da CTA-MCM-41 (FABIANO, 2010a).



Cruz (2014) estudou a formação de CTA-MCM-41 a partir da metodologia de síntese proposta por Schumacher *et al.*, (1999) com modificação em relação à retirada do etanol da mistura reacional da síntese, utilizando como fonte de sílica o ortossilicato de tetraetila (TEOS), direcionador brometo de cetiltrimetilamônio e hidróxido de amônio como fonte de hidroxila. De acordo com a Figura 3.8 os resultados para morfologia, mostraram que as partículas não apresentaram uniformidade.

Figura 3.8. Microscopia eletrônica de varredura da amostra CTA-MCM-41 (CRUZ, 2014).



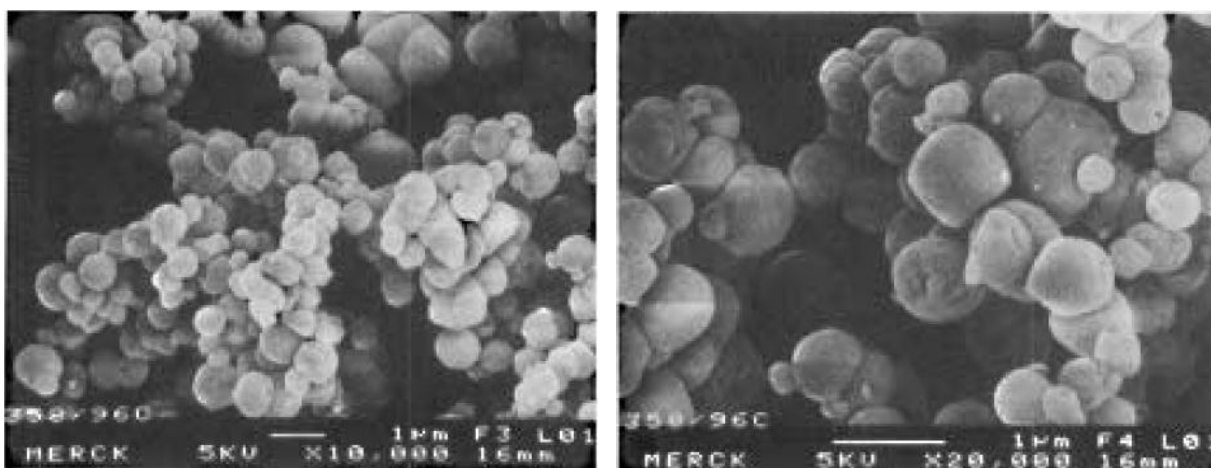
3.4.2. Sílicas Mesoporosas em Formato de Esferas

Partículas esféricas de sílica vêm sendo sintetizadas a partir de diversas abordagens: ampla faixa de tamanho (variando de nanômetros a milímetros) ou distribuição de tamanho de partícula estreita (variação em torno de alguns por centos); e ainda composição controlada (funcionalização da superfície). Essas partículas estão disponíveis para aplicações ópticas, biológicas e cromatográficas. Existem diversos métodos de síntese, e cada um deles apresenta um número de parâmetros experimentais que podem afetar o tamanho, distribuição de tamanho e composição do produto (SHIBA *et al.*, 2013).

O primeiro processo para formação de partículas de sílica em formato de esferas com tamanho controlado foi relatado por Stöber e colaboradores (1968), que desenvolveram um sistema de reações químicas utilizando uma fonte de sílica numa solução homogênea contendo álcool e amoníaco, no qual foi possível controlar crescimento das partículas.

Grün e colaboradores (1997) aplicaram o método de preparação proposto por Stöber *et al.*, (1968) com modificação em relação à adição de surfactante catiônico na mistura reacional. As partículas esféricas de surfactante-sílica (CTA-SiO₂) foram sintetizadas a partir da solução contendo TEOS, etanol, água e hidróxido de amônio e os resultados obtidos mostraram que os materiais sintetizados apresentaram uma ordenada estrutura de poros hexagonal, e uma maioria de partículas quase perfeitamente esféricas com distribuição em torno de 620 nm, alguma aglomeração também foi visível (Figura 3.9).

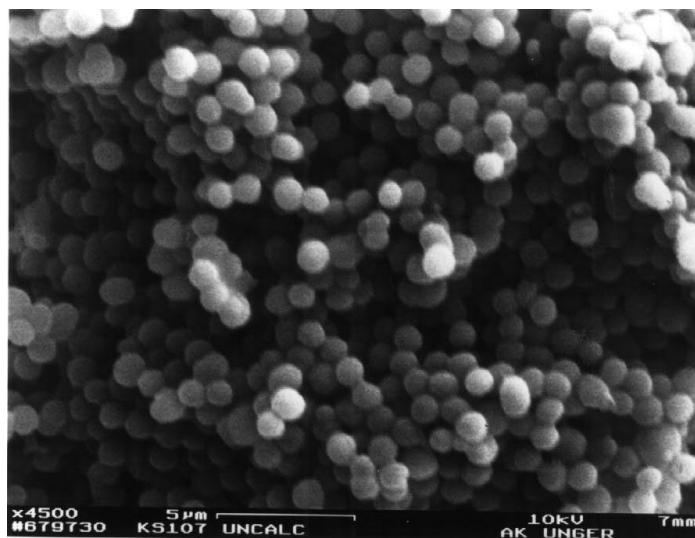
Figura 3.9. Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41 em diferentes ampliações (GRÜN *et al.*, 1997).



Mais tarde, foram publicados vários trabalhos sobre a formação de sílicas mesoporosas em formato de esferas a partir de uma solução contendo fonte de sílica e surfactante catiônico (GRÜN *et al.*, 1999; SCHUMACHER *et al.*, 1999; TENDELOO *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2003; TROFIMOVA *et al.*, 2011; MELÉNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2012).

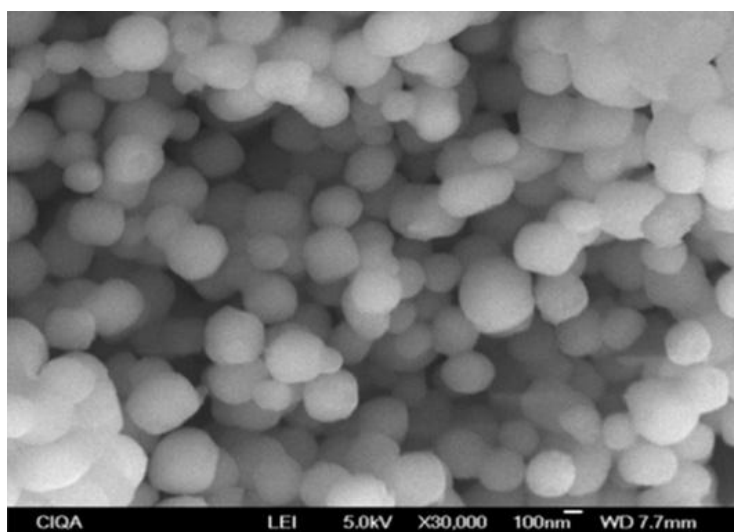
A rota para síntese da MCM-48 à temperatura ambiente foi estudada por Schumacher *et al.*, (1999), os autores utilizaram CTABr como direcionador de estrutura, solução de hidróxido de amônio, etanol e como fonte de sílica, o TEOS na seguinte composição: 1 TEOS: 12,5 NH₃: 54 etanol: 0,4 CTABr: 174 H₂O. Como resultados, os autores obtiveram partículas de MCM-48 em formato de esferas (Figura 3.10).

Figura 3.10. Microscopia eletrônica de varredura das partículas de MCM-48 (SCHUMACHER *et al.*, 1999).



Meléndez-Ortiz e colaboradores (2012) sintetizaram sílicas mesoporosas MCM-41 à temperatura ambiente utilizando como direcionador de estrutura o CTABr. Foram estudadas as seguintes variáveis de síntese: tempo de reação, razão molar CTABr/TEOS e H₂O/etanol. Os autores variaram o tempo de reação de 1 a 7,5 h para todos os tempos foi observada a formação de três picos característicos da fase MCM-41, sendo que para os maiores tempos de síntese os picos formados encontram-se deslocados para ângulos maiores. De acordo com os autores, esse comportamento pode estar associado à formação mais espessa das paredes dos mesoporos, ou seja, poros menores. Os resultados mostraram ainda, que os materiais sintetizados com emprego da razão molar CTABr/TEOS = 0,16 apresentaram uma estrutura altamente ordenada e com morfologia uniforme (Figura 3.11). Para o estudo da razão H₂O/etanol foram empregadas as seguintes razões: 10, 21 e 66; e fixadas as demais condições: razão molar CTABr/TEOS = 0,16; NH₄OH = 0,094 e tempo de reação de 3 h. Os autores observaram a formação da MCM-41 para todas as razões H₂O/etanol estudadas.

Figura 3.11. Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41 (MELÉNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2012).



3.5. Transição de Fases

Na literatura há relatos sobre as mudanças que ocorrem na estrutura das sílicas mesoporosas em função do teor de álcool utilizado na síntese desses materiais, e muitos desses trabalhos relacionam essas mudanças ao fator de empacotamento, g .

De acordo com Huo e colaboradores (1996), menores valores de g ($0,33 < g < 0,5$) levam à estabilização de superfícies com maior curvatura, como MCM-41, enquanto que

valores intermediários ($0,5 < g < 0,667$) levam à estabilização de estruturas com menor curvatura superficial, tais como MCM-48 e valor de $g = 1$ resulta na formação de estruturas lamelares (Figura 3.12).

Figura 3.12. Representação esquemática das geometrias relacionadas com o fator de empacotamento, g : (a) $g = 0,33$; (b) $g = 0,5$ e (c) $g = 1$ (LINDÉN *et al.*, 1998).



Assim, em baixas concentrações de álcool, as moléculas penetram nas micelas do surfactante impulsionadas pelas forças hidrofóbicas. Isto resulta no aumento do volume real do surfactante e, conseqüentemente, o aumento do valor g . Deste modo, fases com menor curvatura são formadas sequencialmente, indo da fase hexagonal para cúbica. Alguns trabalhos presentes na literatura comprovam o efeito co-surfactante do álcool (HUO *et al.*, 1996; ÅGREN *et al.*, 1999, LIU *et al.*, 2003).

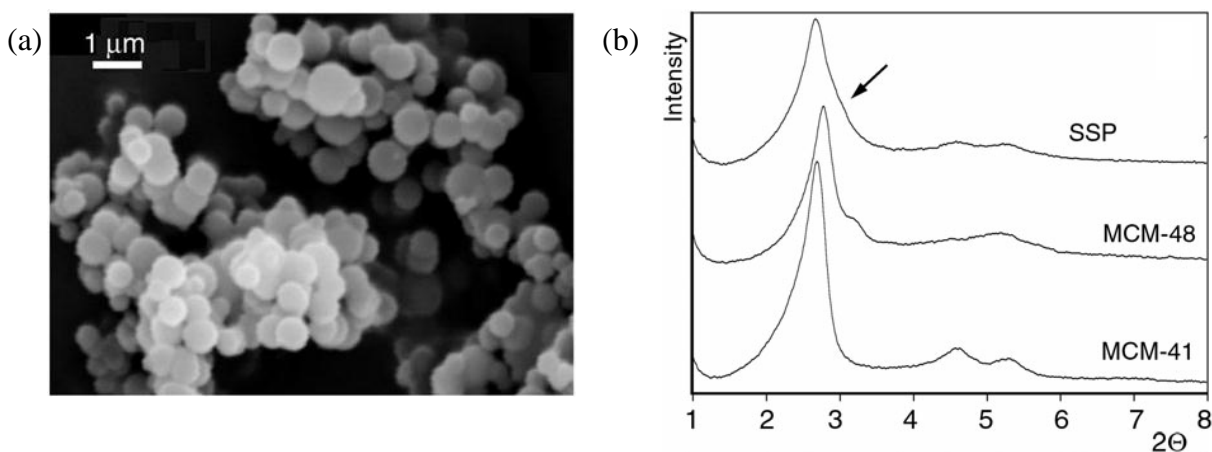
A formação das fases hexagonal e lamelar à temperatura ambiente foi investigada por Ågren e colaboradores (1999). Os autores estudaram a influência do butanol e hexanol na cinética de formação das fases de surfactante-silicato. Os autores empregaram um sistema contendo TEOS, CTABr + co-surfactante (álcool), amônia e água. Os resultados obtidos mostraram que a adição de álcool favorece formação de estruturas com menores curvaturas, com o efeito do hexanol sendo muito mais pronunciado devido ao maior tamanho da sua molécula em comparação com o butanol. Os efeitos observados podem ser explicados assumindo uma afinidade maior dos álcoois com a parte hidrofóbica das micelas, e isso resulta na formação de diferentes fases com o aumento do teor de álcool.

Liu e colaboradores (2003) estudaram o efeito do aumento da concentração de diferentes álcoois (metanol, etanol e propanol) em um sistema contendo TEOS, CTABr, NH_3 e água à temperatura ambiente. Os autores obtiveram uma sucessão de diferentes fases (MCM-41, MCM-48, fase lamelar e MCM-41 novamente). Primeiramente, ocorreu a formação da fase hexagonal (MCM-41), em seguida houve a formação da fase cúbica (MCM-48), depois a fase lamelar, e por fim a regressão para fase MCM-41. A sucessão das diferentes fases foi um resultado do aumento da quantidade de álcool na composição molar de síntese. Em baixas concentrações o álcool irá residir no interior das micelas, exercendo o

efeito de co-surfactante. Aumentando ainda mais a concentração, maior quantidade de moléculas de álcool irá residir no limite exterior das micelas do surfactante devido ao aumento da proporção de álcool na solução aquosa, assim o papel do álcool passará de co-surfactante para co-solvente, indicando que a concentração do álcool, não mais o caráter hidrofóbico, terá influência sobre a regressão de fase. Este co-solvente terá o efeito de diluição das eventuais micelas tornando o volume total da cadeia do surfactante menor, que automaticamente favorecerá superfícies com curvaturas elevadas (arranjo hexagonal).

Tendeloo e colaboradores (2003) obtiveram diferentes fases pela adição de etanol durante a síntese de sílicas mesoporosas. Os autores utilizaram a composição molar adotada por Liu *et al.*, (2003) modificando o teor de álcool. Foram realizadas sínteses na ausência de álcool e com adição de 20 e 58 mols de etanol. Como resultados os autores obtiveram estruturas do tipo MCM-41 na síntese realizada sem álcool; MCM-48 na síntese realizada com 20 mols de etanol e com 58 mols foram obtidas partículas esféricas de sílica mesoporosa, apresentando difratogramas semelhante à MCM-41 com algumas características da MCM-48 (Figura 3.13).

Figura 3.13. (a) Microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com alta concentração de álcool e (b) difratometria de raios X das diferentes partículas: MCM-41 (sem álcool); MCM-48 (20 mols de etanol) e SSP (58 mols de etanol) (TENDELOO *et al.*, 2003).



Ainda de acordo com Tendeloo *et al.*, (2003), em baixas concentrações, as moléculas de álcool incorporam as micelas do surfactante adotando o papel de co-surfactante, isto resulta num aumento do volume verdadeiro do surfactante e, conseqüentemente, um aumento do valor do fator de empacotamento (g), causando transições de fases. No entanto, quando pequenas partículas com simetria cúbica são formadas, o álcool terá efeito de co-solvente, criando outras condições de síntese que irão impedir o crescimento de partículas cúbicas.

Esses efeitos causados pelo álcool na estrutura e morfologia das partículas serão tratados com maiores detalhes no decorrer deste trabalho

3.6. Biodiesel

O aquecimento global, intensificado recentemente, tem tido fortes impactos ambientais como derretimento das geleiras e calotas polares e também em processos biológicos como períodos de floração das plantas, aceleração do ciclo de vida de insetos entre outros, o que gera problemas que extrapolam a esfera ambiental e alcançam a esfera econômica. Qualquer que seja o combustível orgânico utilizado, os produtos finais da combustão serão sempre dióxido de carbono (CO_2) e vapor d'água. No entanto, para se obter a queima total de algum elemento, são necessárias algumas condições ideais (como a disponibilidade de oxigênio), que nem sempre ocorrem de maneira prática nas indústrias e nos motores dos veículos (BRANCO, 2000).

Os combustíveis alternativos ao diesel devem ser tecnicamente/economicamente competitivos, ambientalmente aceitáveis e facilmente disponíveis. Para atender a estas exigências, triglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais) e seus derivados podem ser considerados como alternativa viável ao diesel de petróleo. Óleos vegetais são extensamente disponíveis a partir de uma grande variedade de fontes e são renováveis (BRANCO, 2000).

Neste contexto, torna-se importante enfatizar o biodiesel, que nada mais é que um termo utilizado para definir um combustível produzido a partir de matérias-primas naturais e renováveis. Assim, este termo pode ser aplicado tanto para óleos vegetais utilizados como diesel, como para ésteres preparados a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. Uma das vantagens associada à utilização de combustíveis renováveis, ou biocombustíveis, está relacionada com a redução das emissões de gases nocivos para o ambiente. Sendo o biodiesel um combustível renovável, o estudo dos impactos ambientais causados por este, devem contemplar, para além da combustão, o processo de produção. Estudos efetuados revelaram que a utilização de biodiesel ou de misturas deste com o diesel fóssil como combustível apresentam as seguintes características: redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2), redução das emissões de dióxido de enxofre (SO_2) uma vez que o biodiesel é um combustível que não contém enxofre e reduções significativas nas emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (GRABOSKI *et al.*, 2003; SCHARMER *et al.*, 2001; OLIVEIRA E COSTA *et al.*, 1999).

Segundo a Lei nº 11.097/2005, foram estabelecidos prazos para cumprimento de adição de percentuais mínimos de biodiesel no óleo diesel comercializado no Brasil. Em 28 de maio de 2014, o governo anunciou o aumento no percentual de biodiesel no óleo diesel, passando de 5 % para 6 % a partir de julho, e para 7 % em novembro, representando assim um avanço na geração de energia renovável (www.relacoesinstitucionais.gov.br).

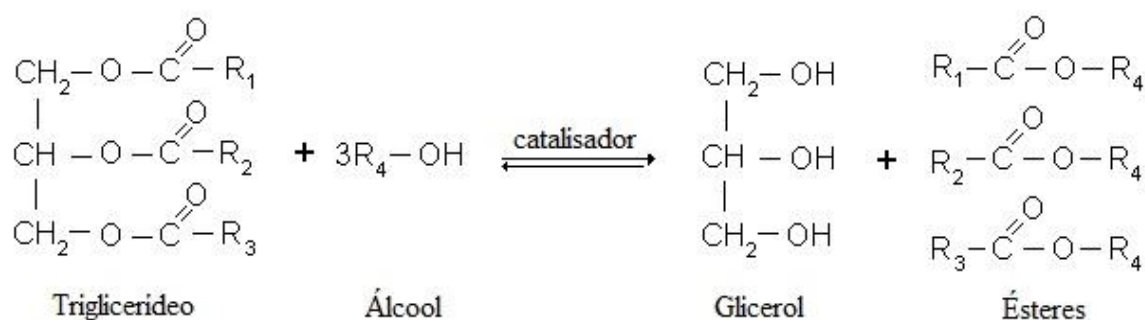
3.7. Transesterificação Catalítica

A transesterificação de óleos vegetais é atualmente o método de escolha dentre as várias metodologias descritas na literatura para obtenção do biodiesel, principalmente, porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel (GERIS *et al.*, 2007).

Também denominada de alcoólise, a transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas, em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados (RAMOS *et al.*, 2003). Diversas variáveis influenciam no curso da reação de transesterificação, sendo elas: tipo de catalisador, relação molar álcool: óleo vegetal, temperatura, tempo de reação, concentração do catalisador, presença de água e ácidos graxos livres.

O esquema da reação de transesterificação encontra-se apresentado na Figura 3.14.

Figura 3.14. Representação da reação de alcoólise de triglicerídeos.



Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, renovável e produz biodiesel com maior lubrificidade. Uma grande desvantagem do

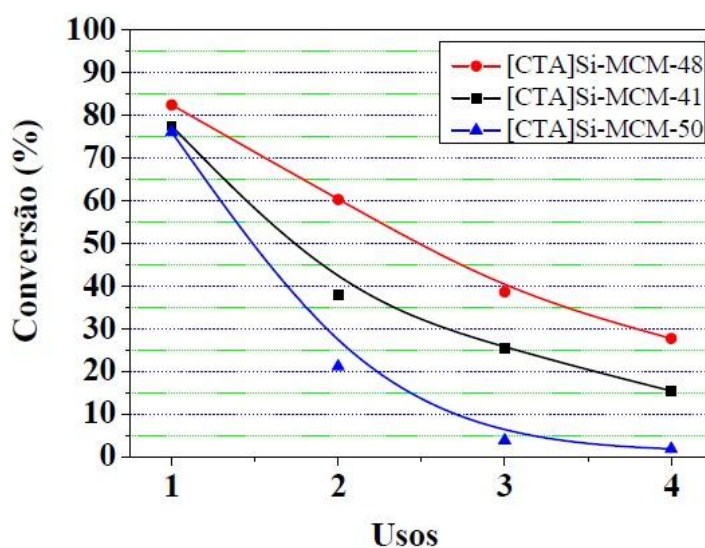
etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (SHARMA *et al.*, 2008).

Atualmente, o biodiesel é preparado usando-se catalisadores alcalinos, tais como hidróxidos de sódio e potássio, devido a sua grande disponibilidade e baixo custo. Mesmo que a transesterificação com os catalisadores homogêneos seja viável, o processo total da catálise sofre limitações sérias que se traduzem em altos custos na fabricação do biodiesel, principalmente no que se refere à necessidade de etapas adicionais de neutralização e lavagem para retirada de eventuais subprodutos (LOTERO *et al.*, 2005). Nesse sentido, várias pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, básicos, ácidos e enzimáticos para a transesterificação de óleos e gorduras, buscando vantagens como: possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, pois os catalisadores heterogêneos são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes (LÔBO *et al.*, 2009).

A descoberta de novos catalisadores heterogêneos aplicados na reação de transesterificação tem sido crescente nos últimos anos. A seguir serão citados alguns trabalhos realizados no grupo de catálise da UFSCar que utilizaram catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação.

Pela primeira vez, catalisadores híbridos do tipo peneiras moleculares da família M41S (CTA-MCM-41, CTA-MCM-48 e CTA-MCM-50) foram sintetizados e utilizados, sem prévia calcinação, em reações de transesterificação com monoéster e óleo vegetal (FABIANO, 2010a). A Figura 3.15 apresenta os resultados obtidos na transesterificação entre o acetato de etila e metanol. É possível observar que os catalisadores da família M41S se mostraram ativos no primeiro uso, com conversões de aproximadamente 80 %. Porém, devido à lixiviação dos cátions CTA⁺ para o meio reacional, o material perde sua atividade.

Figura 3.15. Comparação da atividade dos catalisadores M41S, na transesterificação de acetato de etila com metanol (1:6), 10 % m/m, 50 °C e 2 h de reação (FABIANO, 2010a).



Em relação aos testes catalíticos realizados com a utilização de óleo vegetal (canola), a 79 °C e 5 h de reação, os resultados mostraram que o emprego da MCM-48 levou à conversões em torno de 96 % (Tabela 3.1). Observa-se ainda, que a CTA-MCM-48 apresentou melhores resultados na transesterificação de óleo vegetal se comparado com os demais materiais da Família M41S (FABIANO *et al.*, 2010b).

Tabela. 3.1. Resultado para transesterificação de óleo de canola (FABIANO *et al.*, 2010b).

Catalyst	Conversion ^a (mol%)	Selectivity (mol%) ^b		
		Ethyl esters	Mono-glyceride	Di-glyceride
ZrOCs ^c	64	91	8.5	0.5
[CTA]Si-MCM-41	65	85	10	5
[CTA]Si-MCM-48	96	91	7	2
[CTA]Si-MCM-50	78	89	8	3
Blank	1.4	-	-	-

Reaction conditions: Temperature = 79 °C, alcohol/oil molar ratio = 18, catalyst mass = 2.5%, duration = 5 h.

^a Oil conversion = sum of the molar yields in fatty acid esters, monoglycerides and diglyceride corrected by the amount of fatty chains.

^b The molar selectivities are corrected by the amount of fatty chains.

^c Pre-treatment: 1 h under vacuum at 400 °C.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais para a síntese das sílicas mesoporosas, assim como as técnicas de caracterização dos materiais obtidos. Serão apresentados também o procedimento experimental da reação de transesterificação e análise cromatográfica para avaliação das propriedades catalíticas dos materiais sintetizados.

4.1. Síntese de Sílicas Mesoporosas

Os catalisadores CTA-SiO₂ foram sintetizados por metodologias baseadas em estudos realizados anteriormente por Schumacher *et al.*, (1999)¹ e Grün *et al.*, (1999)¹ com algumas modificações.

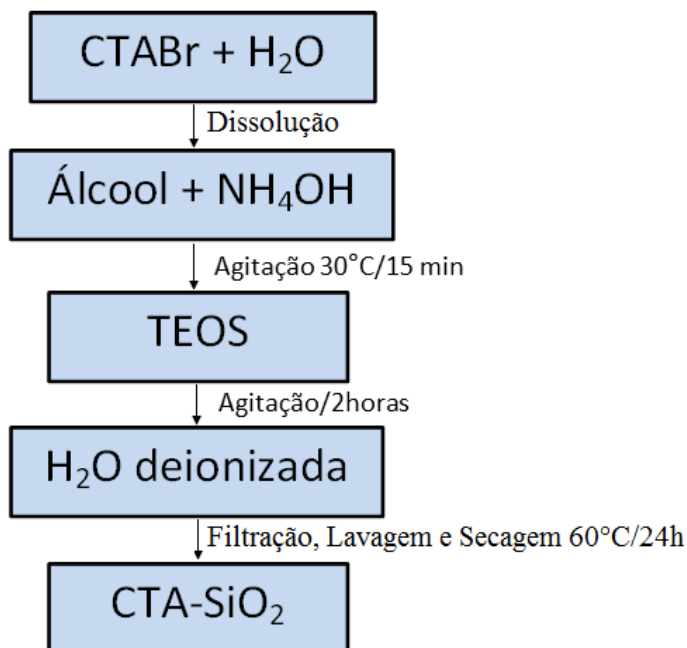
A princípio, utilizou-se o método baseado no trabalho realizado por Schumacher e colaboradores (1999) por ser uma referência utilizada pelo grupo de catálise da UFSCar. No entanto, os testes realizados não apresentaram reprodutibilidade para síntese da sílica MCM-48, fato este relatado por outros autores do grupo (ARAÚJO, 2013; CRUZ, 2014). Sendo assim, a metodologias baseada no estudo realizado por Grün *et al.*, (1999) mostrou-se como boa alternativa.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma para produção das sílicas mesoporosas. O procedimento experimental consistiu das seguintes etapas: primeiramente, dissolveu-se determinada quantidade de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) em água deionizada e manteve-se a solução sob agitação a uma temperatura de 30 °C até que a solução se tornasse límpida; ainda sob agitação, adicionou-se álcool e hidróxido de amônio e aguardou-se 15 min; em seguida, adicionou-se a fonte de sílica, o TEOS. A solução foi agitada a 30 °C durante 2 h. Decorrido o tempo, filtrou-se o precipitado e lavou-se com água deionizada até que o pH atingisse aproximadamente 7,0. E por fim, o material foi seco a 60 °C por 24 h.

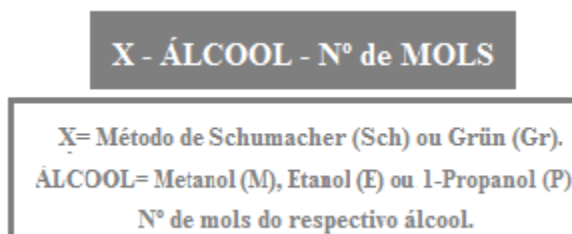
A comparação entre as metodologias a partir da composição molar da mistura reacional de síntese:

- Método Schumacher (1999): 1 TEOS: 0,4 CTABr: 12,5 NH₃: 54 Etanol: 174 H₂O;
- Método Grün (1999): 1 TEOS: 0,3 CTABr: 11 NH₃: 58 Etanol: 144 H₂O.

¹ As planilhas utilizadas nos métodos estão apresentadas no Apêndice A.

Figura 4.1. Fluxograma da síntese das sílicas mesoporosas.

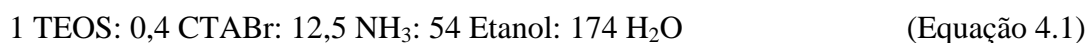
As amostras foram nomeadas de acordo com o método e a condição de síntese, como pode ser observado na Figura 4.2.

Figura 4.2. Nomenclatura das sílicas mesoporosas sintetizadas.

Para todas as sínteses a fonte de sílica utilizada foi o ortossilicato de tetraetila (TEOS). Deste modo, para cada mol de TEOS hidrolisado obtêm-se quatro moléculas de etanol, além da quantidade de álcool adicionado em cada síntese.

4.1.1. Sínteses baseadas no método de Schumacher

A composição molar da mistura reacional formada na síntese relatada por Schumacher e colaboradores (1999) está apresentada na Equação 4.1:

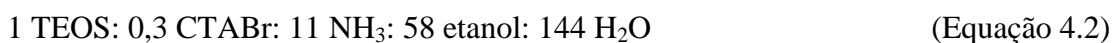


A modificação realizada no presente trabalho refere-se à quantidade de álcool empregado. Neste caso, variou-se a quantidade de etanol e obteve-se uma mistura reacional com a seguinte composição molar: 1 TEOS: 0,4 CTABr: 12,5 NH₃: *x* **Etanol**: 174 H₂O. Consequentemente, indica-se *x* mols de etanol por mol de TEOS. Assim, foram adicionados 0, 6, 13, 27 e 54 mols de etanol e estas amostras foram denominadas Sch-E-0, Sch-E-6, Sch-E-13, Sch-E-27 e Sch-E-54, respectivamente.

4.1.2. Sínteses baseadas no método de Grün

4.1.2.1. Sínteses com teor fixo de água

O método relatado por Grün *et al.*, (1999) apresenta a composição molar descrita na Equação 4.2:



A modificação realizada no presente trabalho se refere ao teor e tipo de álcool empregado. Assim, foram utilizados: 0, 3,5, 7, 14, 29, 58, 65, 100, 120, 150 e 200 mols de metanol; 0, 7, 14, 29, 58, 65 e 100 mols de etanol; 0, 3,5, 7, 14, 29 e 58 mols de 1-propanol.

Por meio da Tabela 4.1 é possível comparar as composições molares das misturas reacionais utilizadas pelos autores citados e as respectivas modificações realizadas neste trabalho.

Como foi apresentado na Figura 4.2, as amostras foram denominadas de acordo com a quantidade e tipo de álcool adicionado à síntese, assim:

- Para adição de metanol: Gr-M-0; Gr-M-3,5; Gr-M-7; Gr-M-14; Gr-M-29; Gr-M-58; Gr-M-65; Gr-M-100; Gr-M-120; Gr-M-150 e Gr-M-200 (correspondente à adição de 0, 3,5, 7, 14, 29, 58, 65, 100, 120, 150 e 200 mols de metanol, respectivamente).
- Para a adição de etanol: Gr-E-0; Gr-E-7; Gr-E-14; Gr-E-29; Gr-E-58; Gr-E-65; Gr-E-100 (correspondente à adição de 0, 7, 14, 29, 58, 65 e 100 mols de etanol, respectivamente).
- Para adição de 1-propanol: Gr-P-0; Gr-P-3,5; Gr-P-7; Gr-P-14; Gr-P-29 e Gr-P-58 (correspondente à adição de 0, 3,5, 7, 14, 29 e 58 mols de 1-propanol, respectivamente).

Tabela 4.1. Composições molares utilizadas como referência e suas respectivas modificações.

Método	Composição original	Modificação
Schumacher et al., (1999)	1 TEOS: 0,4 CTABr: 12,5 NH ₃ : <i>54 Etanol</i> : 174 H ₂ O	1 TEOS: 0,4 CTABr: 12,5 NH ₃ : <i>x Etanol</i> : 174 H ₂ O x= 0, 6, 13, 27 e 54 mols.
Grün et al., (1999)	1 TEOS: 0,3 CTABr: 11 NH ₃ : <i>58 Etanol</i> : 144 H ₂ O	1 TEOS: 0,3 CTABr: 11 NH ₃ : <i>x álcool</i> : 144 H ₂ O x= 0, 3,5, 7, 14, 29, 58, 65, 100, 120, 150 e 200 mols de metanol; x= 0, 7, 14, 29, 58, 65 e 100 mols de etanol; x= 0, 3,5, 7, 14, 29 e 58 mols de 1-propanol.

4.1.2.2. Sínteses com teor fixo de líquido

A partir das sínteses baseadas no método de Grün (1999) com emprego de 65 e 100 mols de metanol, novas sílicas foram sintetizadas utilizando em sua composição teor de líquido (água + metanol) fixo. Estes testes foram realizados com o intuito de verificar se as sílicas formadas a partir de soluções com concentrações de CTABr menos diluídas, resultariam em maior quantidade de material orgânico (cátions CTA⁺) que associados aos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$), levassem às maiores conversões na transesterificação catalítica.

Deste modo, foi empregada a seguinte composição molar: 1 TEOS: 0,3 CTABr: 11 NH₃: **144 líquido**. Onde os teores de líquido utilizados e suas respectivas nomenclaturas estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composição molar empregada nas sínteses com teor de líquido constante.

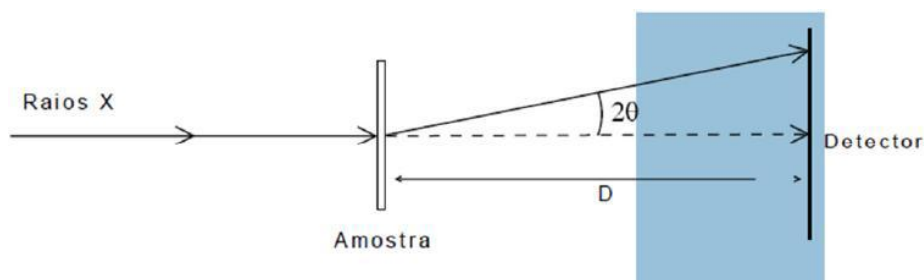
Nomenclatura	Composição molar do líquido
Gr-L-65	79 H ₂ O + 65 Metanol
Gr-L-100	44 H ₂ O + 100 Metanol

4.2. Técnicas de Caracterização

Os catalisadores CTA-SiO₂ sintetizados e utilizados nos testes de avaliação catalítica foram caracterizados a fim de adquirir informações sobre as propriedades desses materiais. A seguir serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho: espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e termogravimetria (ATG).

4.2.1. Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos está associada às medidas de ângulos de espalhamento em torno de 0,1 a 10°, nos quais os limites dependem do arranjo experimental, como por exemplo, distância entre detector e amostra. Quando uma amostra é irradiada por raios X (Figura 4.3), os elétrons dos átomos dessa amostra tornam-se excitados. Deste modo, partículas carregadas produzem ondas espalhadas coerentes com a onda incidente em todas as direções (CRUZ, 2014). A intensidade de espalhamento $I(q)$ é medida como uma função do vetor de espalhamento: q .

Figura 4.3. Esquema de espalhamento em uma amostra (CRUZ, 2014).

Sendo λ o comprimento de onda utilizado e 2θ o ângulo de espalhamento a partir da direção da radiação incidente, q é dado pela equação 4.3.

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{sen}\theta}{\lambda} \quad (\text{Equação 4.3})$$

As curvas obtidas pelo SAXS são expressas pela variação da intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q . Com a equação de espalhamento (q) (Equação 4.3) e a equação de Bragg (Equação 4.4) determinou-se a equação para o cálculo da distância intermicelar (Equação 4.5) das amostras líquidas.

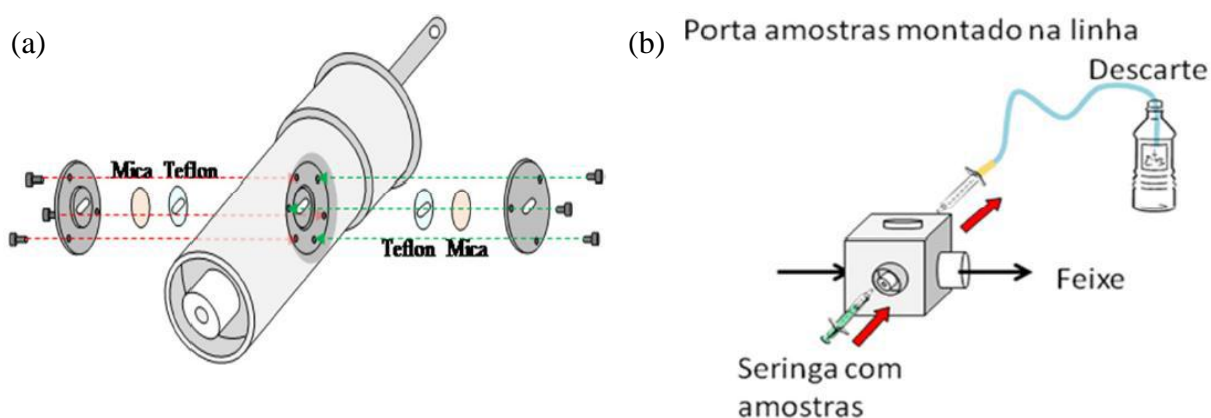
$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad (\text{Equação 4.4})$$

$$d_{\text{intermicelar}} = \frac{2 \cdot \pi}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Esta técnica foi realizada na linha SAXS 1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas/SP. As condições de análise foram:

- Comprimento de onda $\lambda = 0,15498$ nm;
- Distância amostra-detector de 562,5359 mm (curta distância);
- Taxa de aquisição: para as amostras líquidas = 300s (2 x 150) e para as amostras sólidas = 30s (2 x 15s).

Figura 4.4. Esquema de montagem para análise de amostras líquidas (Síncrotron, LNLS).

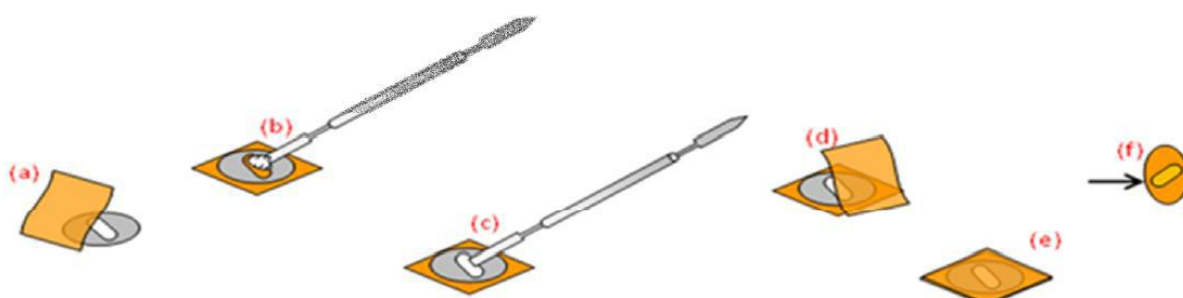


Para análise das amostras líquidas preencheu-se o porta amostras com 0,3 mL. O esquema de montagem pode ser conferido na Figura 4.4. O procedimento consiste em formar

um sistema para análise da solução por meio da colocação nos dois lados do porta amostras e os seguintes itens nessa ordem: 1º teflon; 2º mica; 3º flange metálico. Após essa etapa, por meio de uma seringa a amostra foi injetada para análise (Figura 4.4 (b)).

A Figura 4.5 exibe o esquema de montagem e preparação do porta amostra para análise das amostras sólidas. Com um disco de aço perfurado, colocou-se fita de Kapton autoadesiva de um lado do disco (a); preencheu-se o espaço com amostra (b) e (c); do outro lado colocou-se fita de kapton para fechar o porta amostra (d).

Figura 4.5. Esquema de montagem para análise de amostras sólidas (CRUZ, 2014).



4.2.2. Difratomia de raios X (DRX)

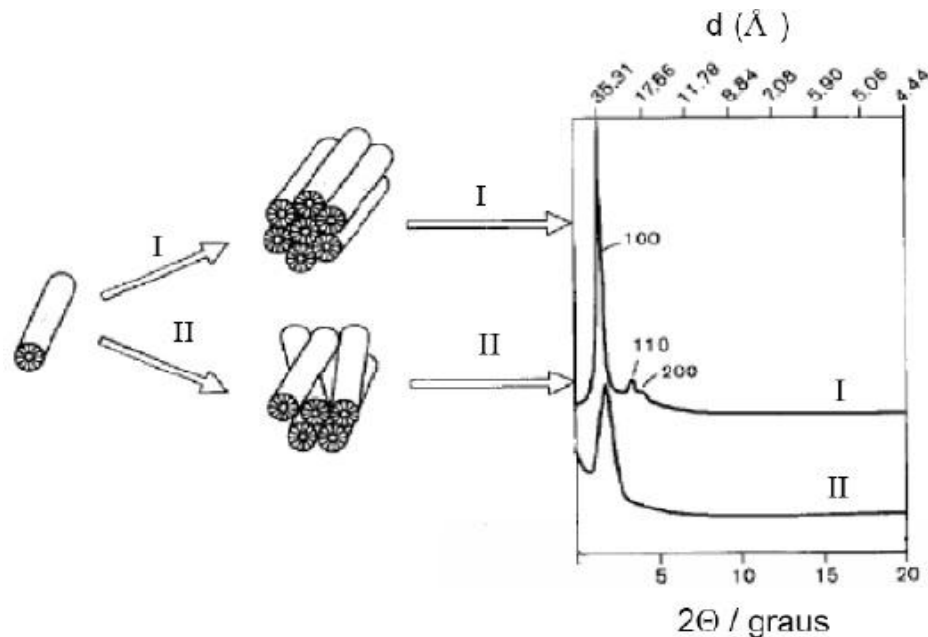
A difratometria de raios X é uma técnica muito importante para caracterizar os catalisadores tipo CTA-SiO₂, pois esses materiais apresentam distância interplanar, propriedade dos materiais mesoporosos. Por meio desta técnica também é possível identificar a fase obtida pela variação da cadeia alquílica do álcool utilizado em cada material sintetizado através da presença dos picos característicos de estruturas hexagonais ou cúbicas tais como aquelas dos materiais MCM-41 e MCM-48.

As amostras foram submetidas à difratometria de raios X, utilizando difratômetro RIGAKU, modelo Multiflex instalado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Empregou-se o método do pó utilizando a radiação K α do Cu ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) operando à tensão de 40 kV e corrente de 40 mA com filtro de níquel e velocidade do goniômetro de 0,5°/min. As amostras mesoporosas foram analisadas na faixa de 2 θ de 1° a 7° (difração a ângulos pequenos).

De acordo com Brinker (1996), o número de picos obtidos no difratograma de raios X para CTA-MCM-41 deve ser considerado como um parâmetro relacionado ao ordenamento do material, pois a presença de estruturas formadas por canais hexagonais ordenados fornece

mais picos que as estruturas onde os canais estão dispostos desordenadamente, como podem ser observadas na Figura 4.6.

Figura 4.6. Relação entre a disposição dos canais na estrutura e os difratogramas (BRINKER *et al.*, 1996 adaptado).



O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação de comprimento de onda λ característico ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) e pelo material composto de átomos com distribuição própria de planos cristalográficos com distâncias interplanar “d”. A difração produz um máximo de interferência de ordem “n” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg (Equação 4.6).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Equação 4.6})$$

Onde:

- 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 (plano hkl);
- n = constante (n=1).

A partir da simplificação da Equação 4.6 torna-se possível calcular a distância entre os planos do material sintetizado (Equação 4.7). O ângulo de Bragg (θ) é dado diretamente pela análise. Deste modo, tem-se:

$$d_{hkl} = \frac{0,15418}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad (\text{Equação 4.7})$$

A Figura 4.7 apresenta os principais parâmetros estruturais, como a distância interplanar (d_{100}) entre os planos (hkl), obtidos a partir da Lei de Bragg.

Figura 4.7. Parâmetros estruturais do arranjo mesoporoso hexagonal: distância interplanar entre o plano 100 (ARAÚJO *et al.*, 2013b).

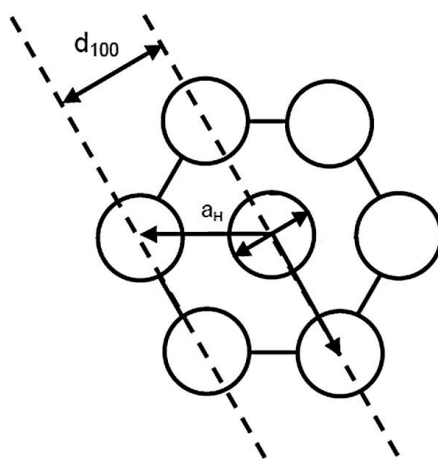
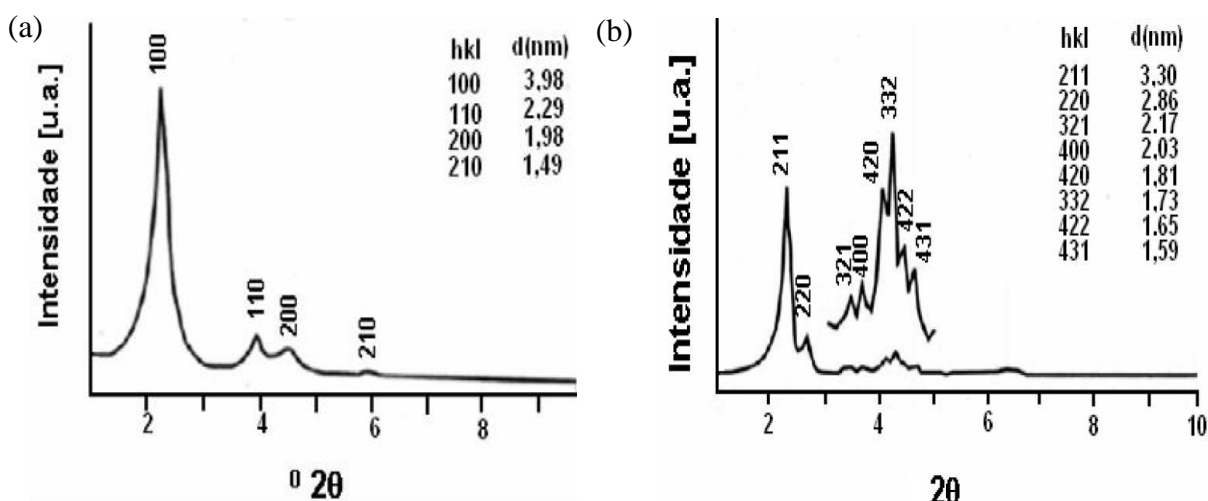


Figura 4.8. Difratomogramas de raios X com indicação dos planos e distâncias interplanares (a) CTA-MCM-41 e (b) CTA-MCM-48 (BECK *et al.*, 1992).



Com emprego da Equação 4.7 é possível obter as relações entre as distâncias interplanares dos picos principais de difração calculadas em função da posição 2θ (Equação 4.8). Deste modo, a partir do primeiro plano de difração as posições em 2θ podem ser indexadas de acordo com as sequências obtidas em cada fase (ver Tabela 4.3).

$$\frac{(d_{hkl})_1}{(d_{hkl})_2} = \frac{(\text{sen } \theta)_2}{(\text{sen } \theta)_1} \quad (\text{Equação 4.8})$$

Tabela 4.3. Relação entre as distâncias interplanares dos planos principais calculados a partir dos resultados obtidos por Beck e colaboradores (1992) para MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

Fase	Razão $(d_{hkl})_1 / (d_{hkl})_2$
MCM-41	1; $\sqrt{3}$; 2; $\sqrt{7}$
MCM-48	1; 1,15; 1,52; 1,63; 1,82; 1,91; 2; 2,07
MCM-50	1; 2; 3

O grau de organização relativo (GO) das amostras sintetizadas pode ser determinado através da difratometria de raios X, para isso adota-se a razão entre a altura do pico da amostra de interesse (H_A) e a altura da amostra com pico mais intenso ($H_{\text{mais intenso}}$), ou seja, com maior organização (Equação 4.9). A condição para que essa relação seja útil é que a área analisada pelos raios X seja a mesma. Relacionando os planos com as fases obtidas, para MCM-41 o pico de maior intensidade refere-se ao plano (100), como pode ser observado na Figura 4.8, e para a MCM-48 refere-se ao plano (211).

$$GO(\%) = \left(\frac{H_A}{H_{\text{mais intenso}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 4.9})$$

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para obter imagens das sílicas, com a finalidade de determinar a influência do teor e tipo de álcool empregado na morfologia dos materiais obtidos antes e após o uso na reação de transesterificação e ainda, determinar o tamanho médio das esferas. As imagens da MEV foram coletadas no microscópio da marca FEI Company modelo Mangellan 400 L, operando a 25 Kv do Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE/DEMA da Universidade Federal de São Carlos, variando a ampliação, distância entre o feixe e a amostra.

O preparo das amostras foi realizado previamente, utilizando uma pequena quantidade do material, onde foi suspenso em solução de acetona, deixado em ultrassom durante 1 h. Decorrido o tempo gotas foram depositadas em porta amostra polido de alumínio, em seguida as amostras ficaram no dessecador por 24 h à temperatura ambiente.

4.2.3.1. Distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das esferas foi determinada a partir do programa de análise de imagens, *ImageJ Launcher*, associado à micrografia com diferentes ampliações obtida pela microscopia eletrônica de varredura. Foram utilizadas imagens representativas dos materiais estudados, onde foram analisadas no mínimo 50 esferas em cada micrografia. A partir dos resultados obtidos, foram montados histogramas de distribuição do diâmetro médio das partículas para cada condição avaliada.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada com o intuito de averiguar o arranjo dos mesoporos dos materiais obtidos. Para isso, as sílicas sintetizadas foram previamente calcinadas para desobstrução de seus poros (decomposição do material orgânico), uma vez que esses poros estão ocluídos pelo direcionador de estrutura que acabaria por impedir a visualização dos mesmos.

A calcinação foi realizada em mufla, com taxa de aquecimento igual à 5°C/min da temperatura ambiente até 150 °C (permanecendo por 2 h). Em seguida a 10 °C/min até atingir 300 °C (permanecendo por 2h), e finalmente a 10 °C/min até 550°C (permanecendo por 5h).

As imagens foram capturadas pelo microscópio Philips CM-120 do Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE/DEMA da Universidade Federal de São Carlos.

4.2.5. Termogravimetria (ATG)

A termogravimetria de algumas amostras sintetizadas com e sem álcool, antes e após o uso na reação de transesterificação foi realizada com o intuito de quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos. Para esta análise foi utilizada uma termobalança (Modelo STD-Q600, *TA Instruments*) instalada no Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. Aproximadamente 10 mg de amostras foram aquecidas, em um cadinho de

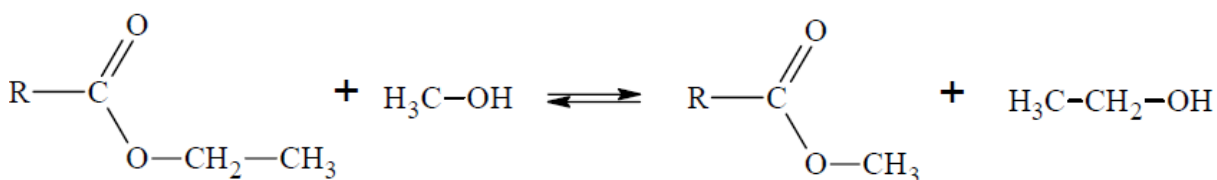
alumina, da temperatura ambiente (25 °C) até 600 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante (ar sintético), numa vazão de 20 ml/min.

Através da análise térmica é possível monitorar a perda de massa ao longo do tempo e com variação da temperatura em atmosfera específica. A partir dos resultados da análise são obtidas duas curvas: a curva termogravimétrica e a curva correspondente da sua primeira derivada. Essa última curva indica a faixa de temperatura de cada região de decomposição do material auxiliando no tratamento dos dados obtidos.

4.3. Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica dos catalisadores CTA-SiO₂ tal como sintetizados foi realizada a partir da reação de transesterificação entre monoéster (acetato de etila) e álcool (metanol), como pode ser observado na Figura 4.9. Esta reação de transesterificação, em condições que serão especificadas a seguir, foi denominada reação modelo. É uma reação já utilizada pelo grupo de catálise da UFSCar a fim de comparar os resultados obtidos pelo grupo. Ela pode ser considerada uma reação simples, pois não há formação de subprodutos, possibilitando assim a avaliação adequada da basicidade dos materiais obtidos.

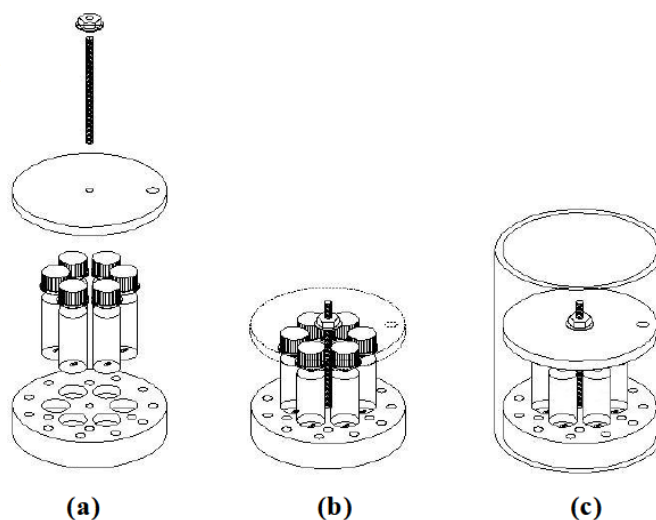
Figura 4.9. Reação de transesterificação entre monoéster etílico e metanol.



4.3.1. Avaliação catalítica em mini reatores

Para avaliação da atividade catalítica foram utilizados mini reatores do tipo vial com 2 mL de volume útil. O sistema de reatores que possibilitou a realização de 6 testes catalíticos simultaneamente está representado na Figura 4.10. O sistema é composto de 6 reatores hermeticamente lacrados e adaptados a uma base dotada de encaixes para fixação dos reatores, o sistema possui ainda uma tampa e parafuso de fixação para contenção do sistema. A Figura 4.10 (c) mostra os reatores imersos em banho termostatizado contido em uma cuba. A agitação da mistura reacional foi realizada por mini barras magnéticas e a temperatura controlada por um termopar.

Figura 4.10. Representação esquemática do sistema reacional contendo 6 reatores de 2 mL cada, lacrados hermeticamente: (a) e (b) Sistema reacional sendo montado e (c) reatores agitados magneticamente e imersos em banho termostatizado (MARTINS, 2008).

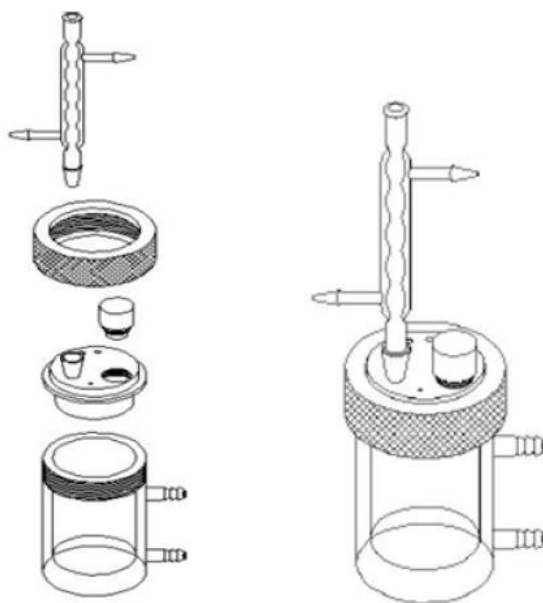


4.3.2. Avaliação da estabilidade

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores e obter a cinética da reação, foi realizada transesterificação em um reator batelada encamisado para circulação de água aquecida na temperatura da reação, como pode ser observado na Figura 4.11. O reator possui 100 mL de volume útil e em sua parte superior acopla-se um condensador de vidro resfriado ($\sim 17\text{ }^{\circ}\text{C}$) para recuperação de vapores e uma abertura pela qual se pode retirar alíquotas da mistura para análise.

O procedimento experimental para avaliação da estabilidade catalítica consiste de realização de quatro usos sucessivos para cada catalisador (reuso), a cada uso retirou-se uma alíquota da mistura reacional e centrifugou-a recolhendo a fração totalmente límpida (sem catalisador) para análise cromatográfica. O catalisador juntamente com os reagentes foi filtrado a vácuo, lavado com acetato de metila e seco a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, o catalisador foi pesado e juntamente com nova massa de reagentes e submetido à reação novamente. Este procedimento experimental foi realizado por quatro vezes sucessivas com o objetivo de verificar a estabilidade catalítica do catalisador frente aos sucessivos usos. No intervalo de cada uso, foi recolhida uma amostra do catalisador para caracterizações de modo a avaliar as mudanças ocorridas entre as reações.

Figura 4.11. Reator utilizado para testes cinéticos e avaliação da estabilidade dos catalisadores CTA-SiO₂ na transesterificação de monoéster (MARTINS, 2008).



A atividade catalítica em mini reatores e estudo da estabilidade em reatores do tipo batelada dos materiais sintetizados foram testadas na reação modelo de transesterificação, com as seguintes condições reacionais:

- Temperatura: 50 °C;
- Razão molar metanol/acetato de etila: 2/1;
- Porcentagem mássica de catalisador: 4,0 %;
- Tempo de reação: 30 min;

Além dos testes catalíticos utilizando as condições reacionais da reação modelo, foram realizados testes adicionais para verificar se as condições reacionais utilizadas anteriormente levam ao equilíbrio químico da reação de transesterificação. Deste modo, variaram-se os parâmetros: temperatura e razão molar (metanol: acetato de etila) com o objetivo de deslocar o equilíbrio químico, assim utilizaram-se as seguintes variações:

- Temperatura: 30 °C, 40 °C e 50 °C;
- Razão molar (metanol/ acetato de etila): 2/1, 4/1 e 6/1;

Sendo mantidas as demais condições constantes: 4 % em massa de catalisador em relação à massa da mistura reacional e 30 min de reação.

4.3.3. Cinética da reação

A cinética foi realizada com o objetivo de obter a velocidade da reação de transesterificação. O procedimento experimental consiste em submeter a mistura reacional e determinada massa de catalisador à reação em um reator do tipo reuso. As condições reacionais para cinética foram definidas em testes preliminares e a variável foi o tempo em que a mistura reacional permaneceu em contato com o catalisador. Deste modo, foram retiradas alíquotas em pequenos intervalos de tempo para verificar a velocidade em que a reação ocorre. Para cinética de transesterificação foram utilizados 2 % e 4 % de catalisador, mantendo constante a proporção estequiométrica dos reagentes 6:1 (metanol: acetato de etila) e temperatura de 30 °C. O produto da reação foi separado do catalisador utilizando um filtro com tamanho de poro igual a 0,45 µm, operado com uma seringa (Figura 4.12) e analisados por cromatografia.

Figura 4.12. (a) Imagem do filtro Milex (0,45 µm) e (b) Sistema de filtração contendo o filtro Milex acoplado à seringa.



4.3.3.1. Testes em fase homogênea

Os testes em fase homogênea foram realizados com o intuito de verificar se a lixiviação dos cátions CTA^+ para o meio reacional contribui para formação de espécies que continuam catalisando a reação mesmo na ausência no catalisador heterogêneo (catálise homogênea). Para os testes, foram empregados 4 % de catalisador nas condições reacionais semelhantes às utilizadas na cinética (razão molar entre o metanol e acetato de etila igual a 6 e temperatura de 30 °C). As reações foram realizadas em contato permanente e com 1, 2, 3, 5 e 10 min de contato com o catalisador. Decorrido o tempo o catalisador foi separado por

filtração. Transferiu-se o filtrado para o reator e a fase líquida foi monitorada retirando alíquotas em pequenos intervalos de tempo durante 60 min. As amostras foram analisadas imediatamente por cromatografia.

4.4. Análise Cromatográfica

A análise dos produtos da reação de transesterificação foi realizada por cromatografia gasosa em cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com detector de ionização de chama (FID) e coluna cromatográfica capilar RTX (30m x 0,25m x 0,25 μ m: fase estacionária polietilenoglicol) da Restek. Utilizando uma seringa contendo 1 μ L da amostra, injetou-se a amostra (injetor *split*) na coluna cromatográfica em duplicata. A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada por sistema de aquisição de dados (software *GC Solution*) através de um computador acoplado ao sistema, que permitiu processar a análise de picos do cromatograma.

Tabela 4.4. Configuração do cromatógrafo para análise dos produtos da reação de transesterificação.

Temperatura da coluna (°C)	65
Temperatura do injetor (°C)	150
Temperatura do detector (°C)	170
Injeção (Split)	150
Gás de arraste	Hélio
Fluxo da coluna (mL/min)	2,4
Fluxo total (mL/min)	360

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram avaliados os catalisadores obtidos a partir de diferentes metodologias na transesterificação catalítica de monoéster, assim como a caracterização desses materiais, antes e após seu uso. Os resultados serão apresentados em três partes: a primeira refere-se à técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) para as dispersões líquidas; a segunda refere-se à síntese e caracterização; e a terceira refere-se à avaliação catalítica das sílicas obtidas. Em todos os casos, a discussão será baseada na avaliação das metodologias empregadas tanto para síntese e caracterização quanto para avaliação catalítica, além da comparação dos resultados obtidos com os resultados relatados na literatura para as mesmas ou semelhantes condições.

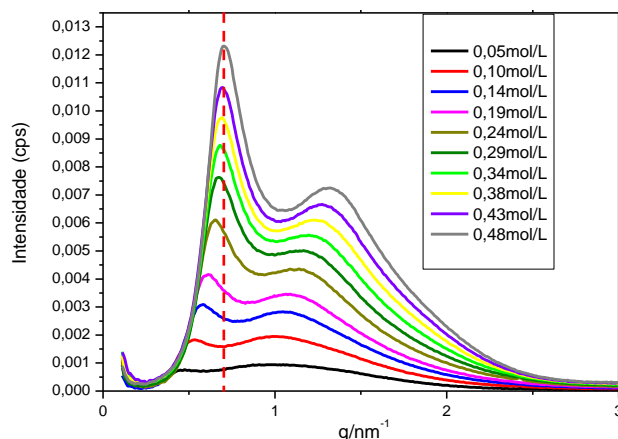
5.1. Caracterização da dispersão de surfactante

A técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) foi utilizada com o intuito de determinar os parâmetros intermicelares das soluções empregadas para síntese das sílicas mesoporosas. Assim, a partir da composição molar empregada nas sínteses baseadas no método de Grün (Equação 4.2), com o propósito de se realizar um estudo da fase líquida (sem sílica), variou-se a concentração molar de CTABr, entre 0,05 a 0,48 mol/L. A título de exemplo, na Equação 4.2 há 0,3 mols de CTABr para 144 mols de água. Isto corresponde a uma concentração de 0,11 mols de CTABr/L de água.

A Figura 5.1 exhibe as curvas de SAXS das dispersões estudadas. A partir da concentração de CTABr de aproximadamente a 0,10 mol/L as curvas começam a apresentar dois picos, sendo estes com maior intensidade e deslocamento para vetores de espalhamento (q) maiores quanto maior o teor de CTABr adicionado. Isso é um indicativo da provável formação de maior número de micelas à medida que se aumenta o teor de CTABr (Aswal e Goyal, 1998) ou da formação de micelas com diâmetros maiores. Para teor de CTABr menor que 0,10 mol/L a curva obtida por SAXS mostra-se pouco definida e menos intensa (Aswal *et al.*, (2003)).

De acordo com a literatura, o primeiro pico, próximo à $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$, refere-se ao espalhamento de raios X devido à presença das micelas, enquanto o segundo pico, próximo à $q = 1 \text{ nm}^{-1}$, refere-se ao espalhamento provocado pelos íons brometo que envolvem as micelas (ASWAL *et al.*, 2004).

Figura 5.1. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões com diferentes concentrações de CTABr.



A Tabela 5.1 exibe as distâncias intermicelares e camadas de Br^- calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações molares de CTABr, segundo a Equação 4.5.

Tabela 5.1. Distâncias intermicelares e camadas íons brometo calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações de CTABr.

Distância Intermicelar e Distância camadas íons brometo				
CTA/H ₂ O	$q_{\text{máx}}$ (nm ⁻¹)	$d_{\text{intermicelar}}$ (nm)	$q_{\text{máx}}$ (nm ⁻¹)	$d_{\text{camadas Br}^-}$ (nm)
0,10	0,53	11,91	0,99	6,35
0,14	0,58	10,81	1,04	6,02
0,19	0,61	10,26	1,07	5,89
0,24	0,65	9,66	1,14	5,50
0,29	0,67	9,33	1,12	5,61
0,34	0,68	9,22	1,20	5,25
0,38	0,69	9,12	1,21	5,18
0,43	0,70	9,02	1,27	4,93
0,48	0,70	9,02	1,32	4,76

A Figura 5.2 apresenta a distância intermicelar e das camadas de íons brometo em função do teor de CTABr, cujos valores foram retirados da Tabela 5.1.

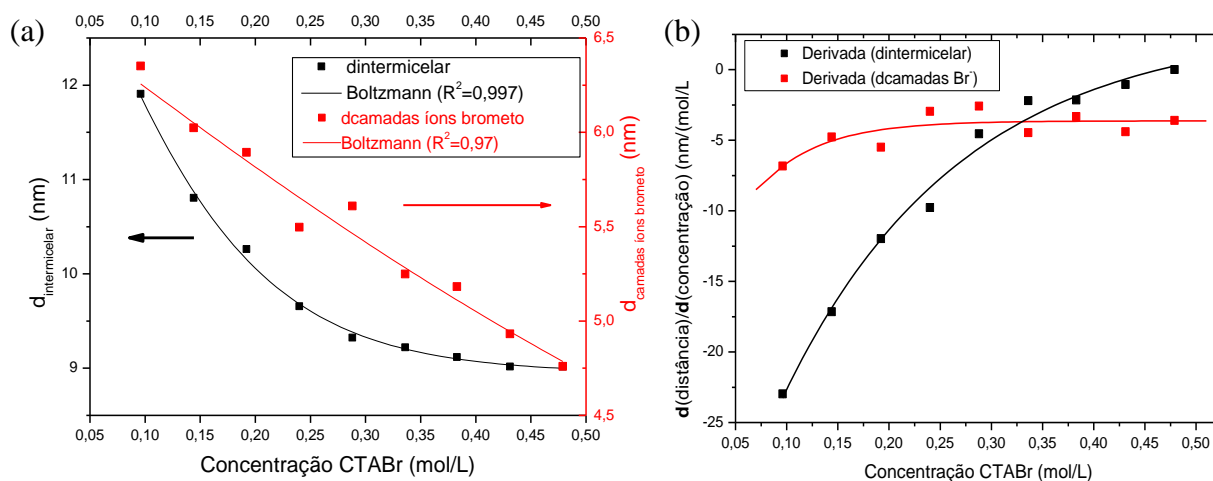
Observa-se na Figura 5.2 que com o aumento concentração de CTABr ocorre a aproximação das micelas e das camadas de íons brometo.

A Figura 5.2 (a) apresenta também as linhas formadas pelo o ajuste de uma função de Boltzmann, representada pela Equação 5.1, mostrando um ajuste aceitável para ambos os casos ($R^2 > 0,97$). No caso das micelas catiônicas, os resultados indicam que, nas dispersões mais diluídas, à medida que a concentração do tensoativo aumenta a distância entre elas cai rapidamente tendendo a uma distância limite, para as soluções concentradas de tensoativo. Já a distância das camadas de ânions brometo, diminui quase que linearmente com a concentração de tensoativo.

$$y = A_2 - \frac{(A_1 - A_2)}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} \quad \text{(Equação 5.1)}$$

A partir dessas curvas, foram calculadas as suas derivadas, representando a velocidade com que as micelas catiônicas e as camadas de íon brometo se aproximam. (Figura 5.2 (b)). Nota-se que a velocidade de aproximação das micelas catiônicas diminui à medida que se aumenta o teor de CTABr. No que se refere à velocidade a de aproximação das camadas de brometo, nota-se que ela é praticamente constante, ou seja, não depende da concentração de CTABr.

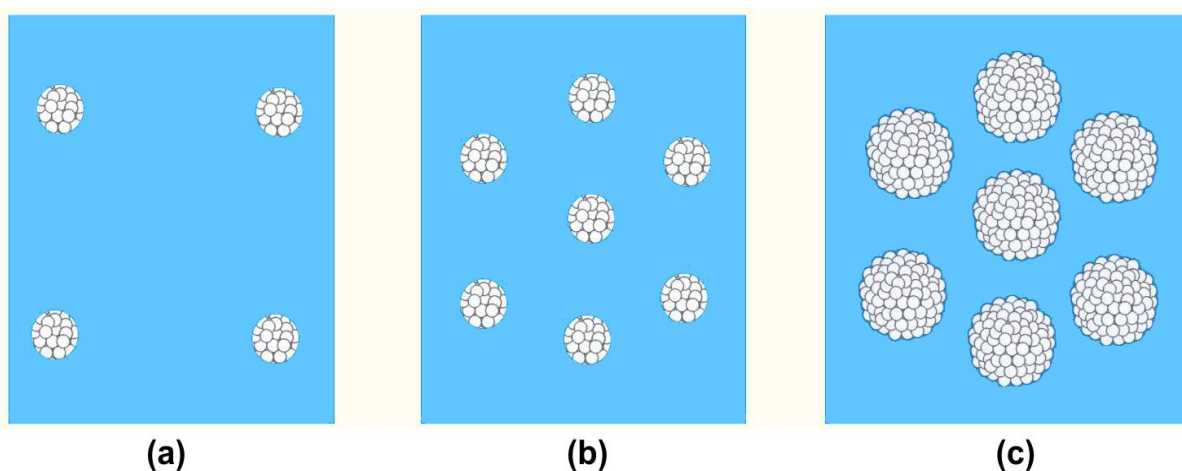
Figura 5.2. (a) Distância intermicelar e das camadas de íons brometo em função do teor de CTABr com ajuste do modelo de Boltzmann e (b) derivadas das curvas de ajuste.



A Figura 5.3 representa esquematicamente a configuração das micelas catiônicas: em dispersões diluídas, a distância entre elas diminui rapidamente com o aumento da concentração (5.3.a e 5.3.b) devido ao aumento no número de micelas, enquanto que em dispersões concentradas o número de micelas permanece constante, mas seus diâmetros aumentam (5.3.c).

Figura 5.3. Esquema da configuração das micelas em função da concentração de tensoativo:

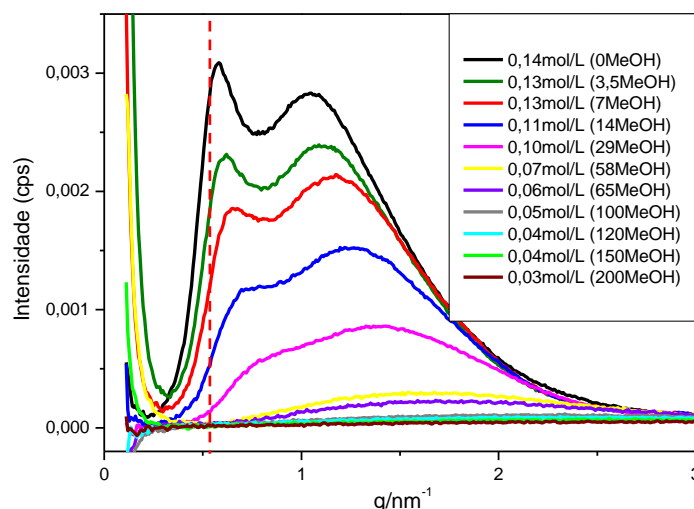
(a) e (b) dispersões diluídas, com aumento da concentração de tensoativo e (c) dispersão concentrada.



Araújo (2013a) estudou o efeito de diferentes concentrações de CTABr em água nos perfis de espalhamento de raios X. O autor utilizou a composição molar baseada nos estudos de Schumacher e colaboradores (1999), e os resultados obtidos foram semelhantes aos apresentados no presente trabalho.

Os perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões contendo CTABr, água e diferentes teores de metanol são exibidos na Figura 5.4. A partir das concentrações molares de CTABr, percebe-se que com o aumento do teor de metanol, a dispersão torna-se mais diluída, indo de 0,14 mol/L para 0,03 mol/L. Nota-se ainda, o deslocamento das curvas para vetores de espalhamento maiores à medida que se aumenta o teor de metanol (até 14 mols de metanol empregados, que corresponde à 0,11 mols de CTABr/L). Observa-se ainda, que na presença de maiores teores de metanol (a partir de 29 mols-0,10 mols de CTABr/L) não ocorre formação de picos de espalhamento. Esse comportamento pode ser explicado, tendo em vista que o aumento da quantidade de líquido (provocado pela adição de maiores teores de álcool) resulta na diluição do surfactante, possivelmente, as soluções estejam abaixo da concentração micelar crítica (CMC) do CTABr.

Figura 5.4. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões (metanol e água) com diferentes concentrações de CTABr.



O número entre parênteses trata-se do teor de metanol adicionado (composição molar: 0,3 CTABr: 144 H₂O: *x metanol*).

A Tabela 5.2 mostra as distâncias intermicelares e entre as camadas de íons brometo obtidas ao se aplicar a Equação 4.5. Observa-se a diminuição das distâncias com o aumento do teor de metanol. Percebe-se que pequena quantidade de metanol (3,5 mols) é suficiente para provocar esta diminuição.

Tabela 5.2. Distâncias intermicelares e camadas íons brometo calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações de CTABr.

Distância Intermicelar e Distância camadas íons brometo

CTABr/(H ₂ O+ MeOH)	MeOH*	q _{máx} (nm ⁻¹)	d _{intermicelar} (nm)	q _{máx} (nm ⁻¹)	d _{camadas Br⁻} (nm)
0,14	0	0,58	10,81	1,04	6,02
0,13	3,5	0,62	10,14	1,07	5,89
0,11	7	0,65	9,66	1,17	5,35
0,10	14	0,72	8,73	1,20	5,25

*Composição molar: 0,3 CTABr: 144 H₂O: *x metanol*.

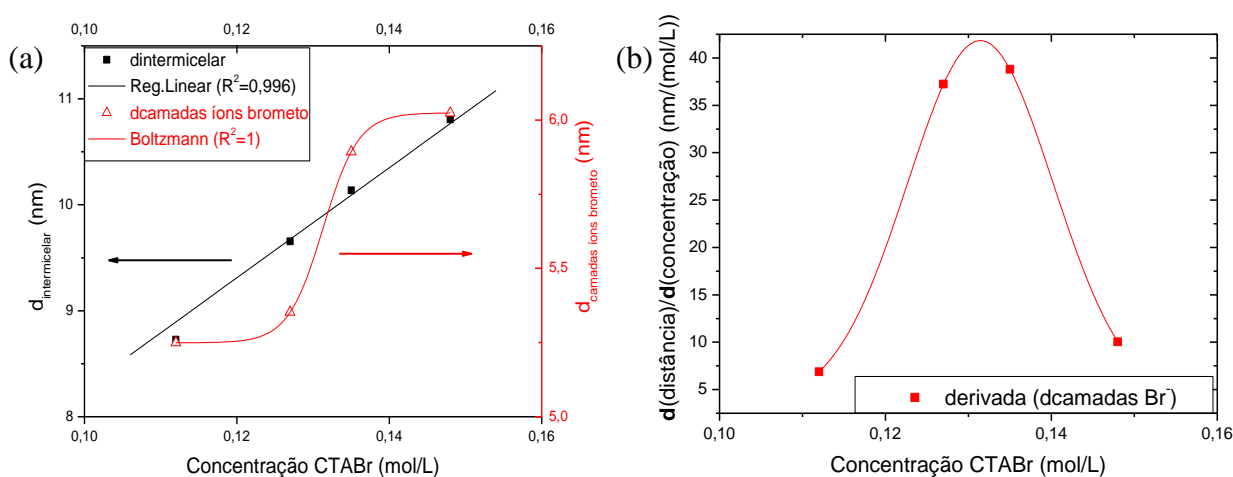
Lianos e Zana (1980) estudaram o efeito da adição de 1-butanol na micelização do CTABr. De acordo com os autores o aumento no teor de álcool diminui a CMC do

surfactante, uma vez que o álcool participa no processo de formação das micelas. Deste modo, possivelmente, como o metanol está atuando como co-surfactante menor quantidade de CTABr será suficiente para micelização. As soluções analisadas por SAXS apresentaram teor de CTABr constante, assim possivelmente com até 14 mols o metanol participe da formação da micela, diminuindo a CMC do CTABr.

A Figura 5.5 exibe a distância intermicelar e das camadas de íons brometo em função do teor de CTABr e a derivada da curva de ajuste. Observa-se que com ocorre o aumento das distâncias intermicelares com o aumento da concentração molar de CTABr. As dispersões mais concentradas correspondem àquelas com menores teores de metanol, ou seja, à medida que se aumenta o teor de álcool, as dispersões tornam-se mais diluídas.

A Figura 5.5 (a) apresenta ainda, os dados da distância intermicelar com ajuste linear ($R^2 = 0,99$) e os dados da distância das camadas de íons brometo ajustados com a função de Boltzmann (Equação 5.1). Pelo ajuste linear ($y = ax + b$) o valor de b alcançado foi igual a 57,9, que mostra o quanto o teor de metanol provoca a diluição do teor de CTABr, influenciando na distância intermicelar. Esse valor será importante para comparar os diferentes tipos de álcoois utilizados neste trabalho, como será mostrado mais adiante. Na Figura 5.5 (b) encontra-se a derivada da curva de ajuste obtida a partir da distância entre as camadas de íons brometo, não foi possível chegar a conclusões a partir desta curva.

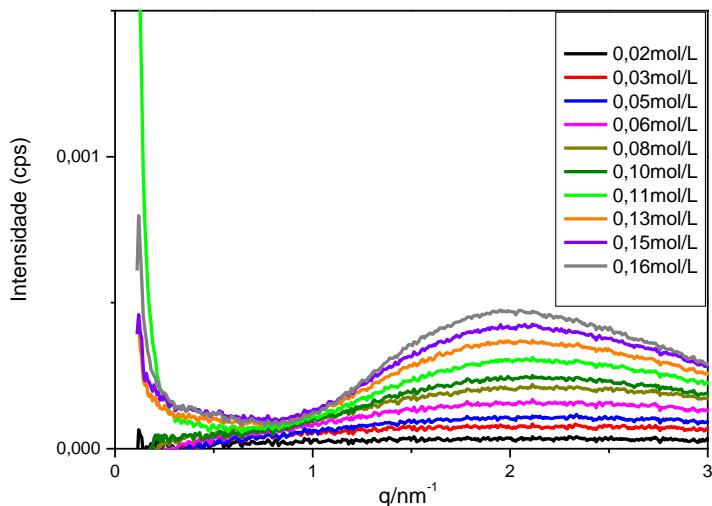
Figura 5.5. (a) Distância intermicelar (com ajuste linear) e das camadas de íons brometo (modelo de Boltzmann) em função do teor de CTABr e (b) derivada da curva de ajuste.



Diferentes teores de CTABr em solução contendo de água e metanol, correspondente à amostra Gr-M-100, foram analisados por SAXS (Figura 5.6). Observa-se que mesmo em

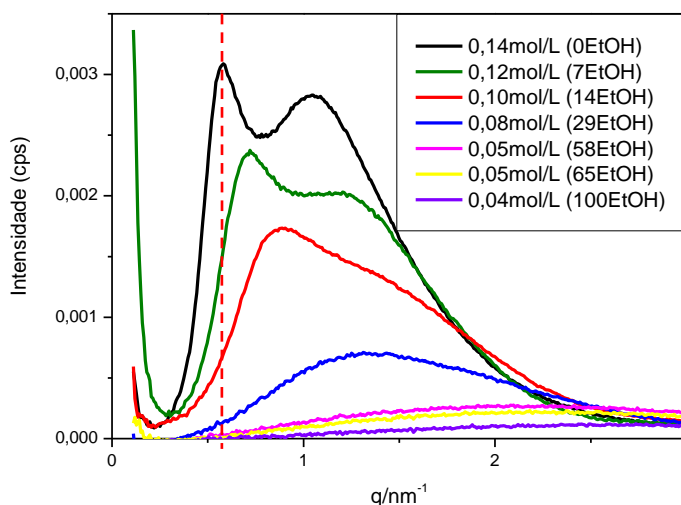
elevados teores de CTABr em solução, não ocorre a formação das bandas características da presença de micelas.

Figura 5.6. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões (100 mols de metanol e 144 mols de água) com diferentes concentrações de CTABr.



A Figura 5.7 exibe as curvas de SAXS obtidas a partir das soluções de água e etanol contendo com diferentes concentrações molares de CTABr. Verifica-se que a adição de etanol leva a diluição da dispersão. Observa-se que a partir a adição de 14 mols de etanol (0,10 mols de CTABr/L) não ocorre a formação de picos característicos da presença de micelas. Percebe-se ainda, deslocamento dos vetores de espalhamento para q maiores e diminuição da intensidade das curvas (principalmente da segunda curva em relação à primeira) na dispersão com 0,12 mols/L. Neste caso, possivelmente, pequena quantidade de etanol tenha migrado para o interior da micela e o conteúdo de íons brometo no sistema tenha permanecido constante.

Figura 5.7. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões (etanol e água) com diferentes concentrações de CTABr.



O número entre parênteses trata-se do teor de metanol adicionado (composição molar: 0,3 CTABr: 144 H₂O: *x* *etanol*).

A Tabela 5.3 exibe a distância intermicelar e das camadas Br⁻ calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações de CTABr. Esses resultados mostram que houve uma diminuição da distância, caracterizando possivelmente, a formação de mais micelas provocado pelo efeito co-surfactante de etanol (Lianos e Zana (1980)) e/ou aumento do seu volume (Aswal *et al.*, 2003).

Tabela 5.3. Distâncias intermicelares e camadas íons brometo calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações molares de CTABr.

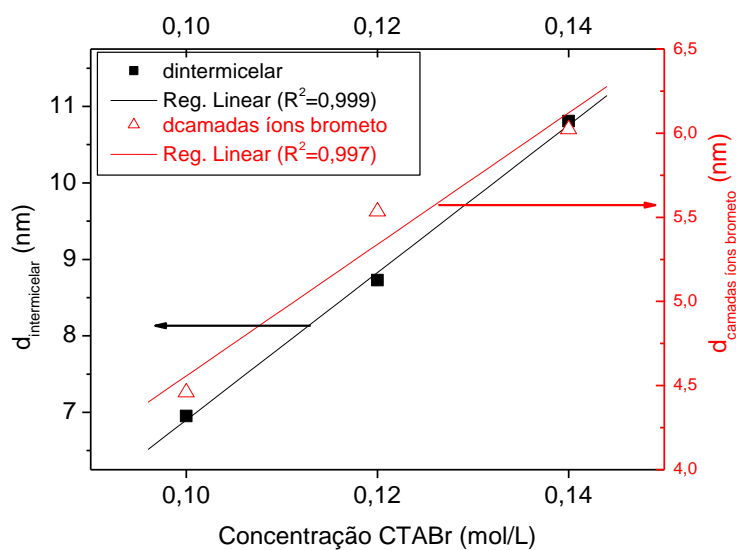
Distância Intermicelar e Distância camadas íons brometo					
CTABr/(H ₂ O+ MeOH)	EtOH*	q _{máx} (nm ⁻¹)	d _{intermicelar} (nm)	q _{máx} (nm ⁻¹)	d _{camadas Br⁻} (nm)
0,14	0	0,58	10,81	1,04	6,02
0,12	7	0,72	8,73	1,14	5,53
0,10	14	0,90	6,95	1,41	4,46

*Composição molar: 0,3 CTABr: 144 H₂O: *x* *etanol*.

A Figura 5.8 mostra a distância intermicelar e das camadas de íons brometo em função da concentração de CTABr. Pela Figura 5.8 (a) observa-se as linhas formadas pelo ajuste

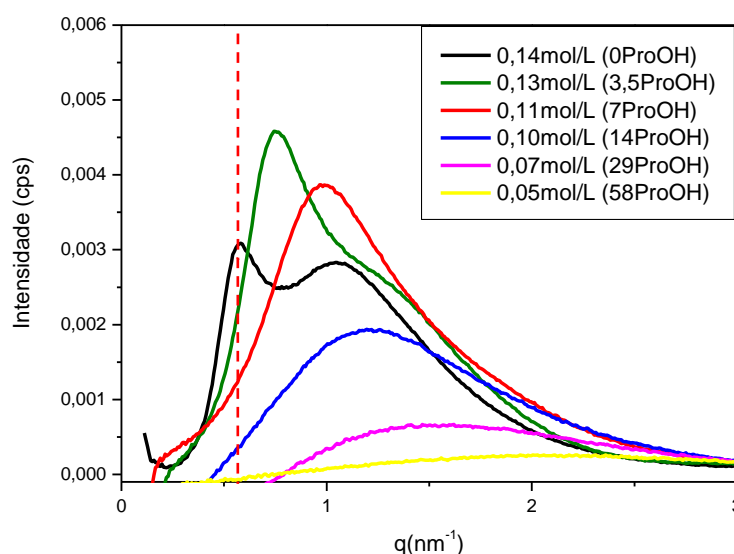
linear da distância intermicelar ($R^2=0,99$) e distância das camadas Br^- ($R^2=0,98$). Pelo ajuste linear da distância intermicelar o termo constante 'b' obtido ($b= 96,4$) foi maior se comparado ao valor alcançado a partir dos dados das dispersões contendo metanol ($b= 57,9$). Deste modo constata-se que menor quantidade de etanol será necessária para levar a diminuição da distância intermicelar em relação ao metanol.

Figura 5.8. Distância intermicelar e das camadas de íons brometo (com ajuste linear das curvas) em função da concentração de CTABr.



A Figura 5.9 mostra os perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões contendo CTABr, água e 1-propanol. A presença das duas curvas, referentes à formação de micelas e aos íons brometo que as envolvem, são perceptíveis apenas na solução mais concentrada (0,14mol de CTABr/L). Com adição de apenas 3,5 mols de 1-propanol já se percebe a diluição da dispersão. Observa-se o aumento de intensidade da primeira curva de SAXS, na qual o espalhamento de raios X é provocado pelo núcleo micelar. Possivelmente, em menores concentrações, as moléculas de 1-propanol tenham migrado para o interior da micela, contribuindo para o aumento da intensidade da primeira curva em relação à segunda.

Figura 5.9. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões (1-propanol e água) com diferentes concentrações de CTABr.



O número entre parênteses trata-se do teor de metanol adicionado (composição molar: 0,3 CTABr: 144 H₂O: *x* 1-propanol).

Outro aspecto importante a se notar diz respeito ao deslocamento dos picos para vetores de espalhamento (q) maiores à medida que se aumenta o teor de 1-propanol, indicando a diminuição da distância intermicelar e diminuição da distância entre as camadas de íons brometo (ver Tabela 5.4). A Figura 5.10 mostra que dados das distâncias intermicelares e das camadas de íons brometo apresentaram o ajuste ($R^2=0,99$). O termo constante $b = 136,9$ é maior se comparado com os valores alcançados a partir do ajuste das curvas obtidas com metanol ($b= 57,9$) e etanol ($b= 96,4$), mostrando que a quantidade de 1-propanol necessária para levar a aproximação das micelas é menor em relação ao metanol e etanol. Como mencionado anteriormente, a CMC diminui à medida que se aumento o teor de álcool na solução (LIANOS *et al.*, 1980). Neste caso como o teor de CTABr é constante, o aumento do número de micelas será provocado pela presença de maior quantidade de 1-propanol. Outro possível efeito provocado em consequência da aproximação das micelas é o aumento do volume das mesmas (Aswal *et al.*, 2003).

Assim, percebe-se que para diferentes teores de álcool empregados as curvas apresentaram perfis distintos, sendo que, em teores mais elevados de 1-propanol não levaram a formação de bandas que caracterizem a presença de micelas.

Zajac e colaboradores (2004) estudaram a formação de micelas de brometo de benzildimetildocecilamônio a partir de soluções contendo álcoois como 1-butanol e 1-heptanol. De acordo com os autores, o aumento da concentração de álcool nas soluções resulta na diminuição da concentração micelar crítica, sendo o efeito da molécula de

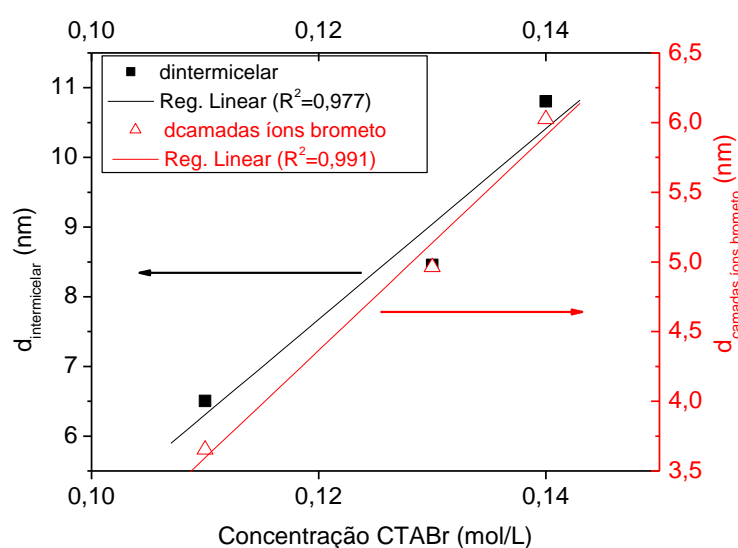
1-heptanol mais pronunciado em relação ao 1-butanol. Os autores observaram ainda que a formação de micelas ocorre em baixas concentrações de álcool (quando as moléculas estão distribuídas entre a fase aquosa e os agregados micelares) e suas caudas hidrofóbicas encontram-se orientadas para o núcleo da micela e seus grupos hidroxilas próximo ao grupo da cabeça do surfactante.

Tabela 5.4. Distâncias intermicelares e camadas íons brometo calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações molares de CTABr.

Distância Intermicelar e Distância camadas íons brometo					
CTABr/(H ₂ O+ ProOH)	ProOH	q _{máx} (nm ⁻¹)	d _{intermicelar} (nm)	q _{máx} (nm ⁻¹)	d _{camadas Br⁻} (nm)
0,14	0	0,58	10,81	1,04	6,02
0,13	3,5	0,74	8,46	1,27	4,96
0,11	7	0,97	6,50	1,72	3,65

*Composição molar: 0,3 CTABr: 144 H₂O: x *1-propanol*.

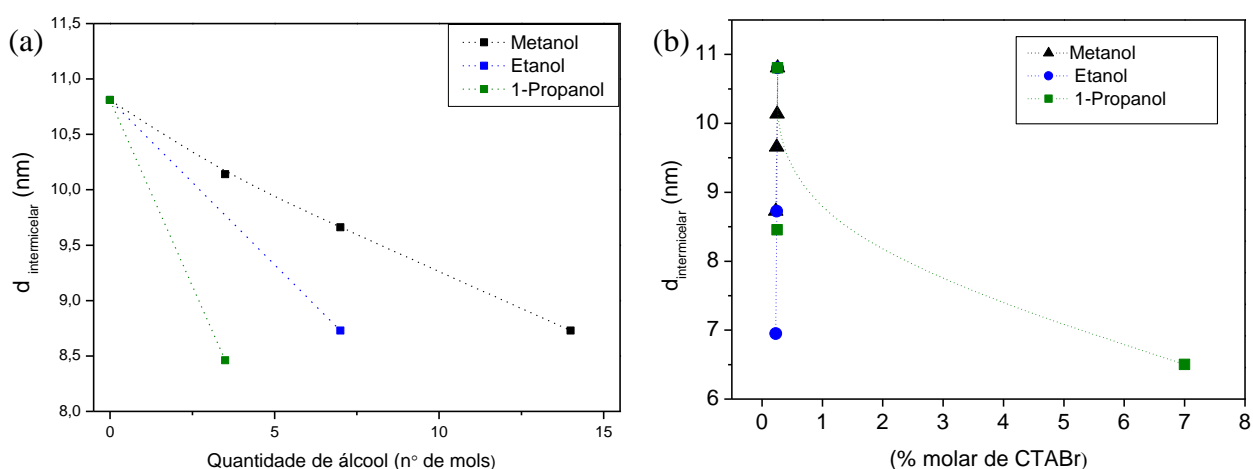
Figura 5.10. Distância intermicelar e das camadas de íons brometo (com ajuste linear das curvas) em função do teor de 1-propanol.



A partir da distância intermicelar calculada com os dados obtidos pela técnica de SAXS, foi possível comparar a influência dos diferentes teores e tipos álcoois (Figura 5.11 (a))

e (b)). Em todos os casos, o aumento da quantidade de álcool leva à aproximação das micelas contribuindo para o espalhamento. Nestes casos, esse comportamento possivelmente tenha sido provocado pelo efeito co-surfactante de pequenas concentrações de álcool que acabam por resultar na diminuição da CMC do CTABr, uma vez que a quantidade de surfactante empregada nas soluções avaliadas foi a mesma e/ou aumento do volume das micelas (Aswal *et al.*, 2003).

Figura 5.11. Distância intermicelar: (a) em função do teor de diferentes álcoois para a composição molar: 0,3 CTABr: 144 H₂O: *x* álcool e (b) em função da % molar de CTABr.



5.2. Síntese e Caracterização das Sílicas Mesoporosas

As sílicas mesoporosas contendo direcionador orgânico ocluído em seus poros foram sintetizadas de acordo com as metodologias e condições descritas no item 4.1.

5.2.1. Sínteses baseadas no método de Schumacher

As sílicas sintetizadas pelo método de Schumacher e colaboradores (1999) apresentaram características distintas de acordo com o teor de etanol utilizado. A Figura 5.12 exibe os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos após a reação da hidrólise da fonte de sílica (TEOS) variando a quantidade de etanol. É possível observar perfil característico da estrutura da MCM-41 nas amostras Sch-E-0, Sch-E-6 e Sch-E-13, ou seja, sintetizadas com menores teores de etanol na composição de síntese (0, 6 e 13 mols de etanol, respectivamente). Nestas amostras foram observados os quatro picos bem definidos e

deslocamento do pico referente ao plano principal (100) para ângulos maiores à medida que se aumenta o teor de etanol, o que caracteriza a contração dos poros.

Figura 5.12. Difratomogramas de raios X de diferentes fases formadas pelas sínteses baseadas no método de Schumacher (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol:

(a) difratogramas dispostos separadamente e (b) difratogramas sobrepostos.

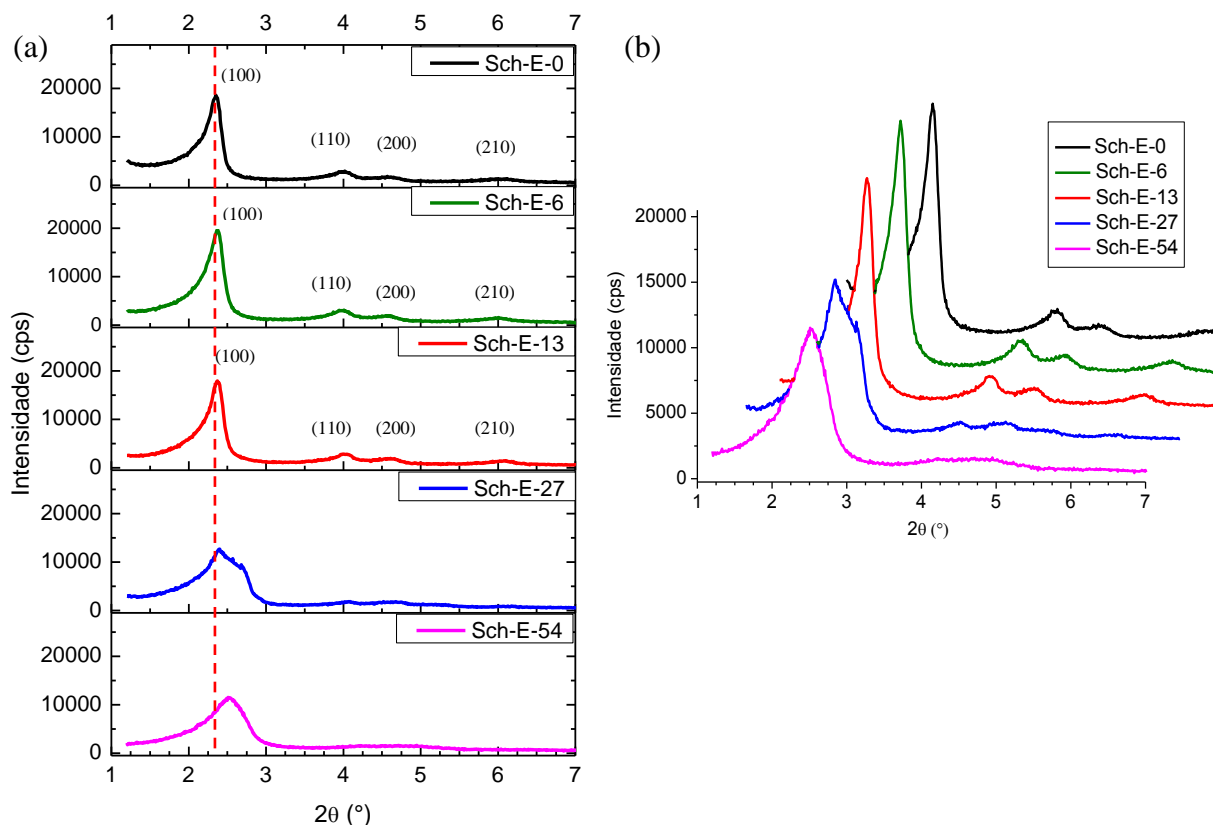
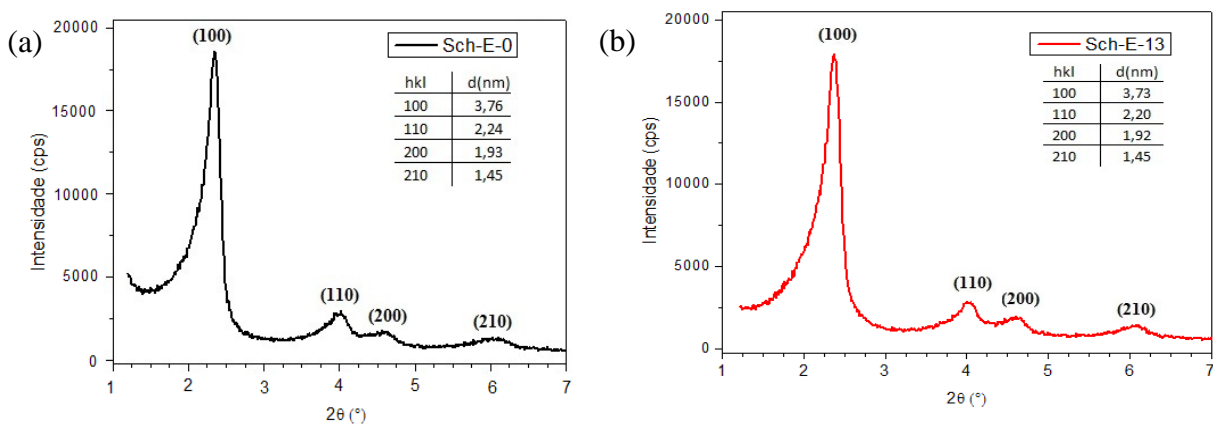


Figura 5.13. Difratomogramas de raios X com suas respectivas distâncias interplanares:

(a) amostra Sch-E-0 e (b) amostra Sch-E-13.



A Figura 5.13 apresenta os difratogramas das amostras Sch-E-0 e Sch-E-13 e suas distâncias interplanares. É possível constatar que esses materiais apresentam quatro picos bem definidos e que cada pico é identificado como as reflexões dos planos (100), (110), (200) e (210). Devido ao arranjo hexagonal a posição 2θ pôde ser indexada de acordo com a sequência 1, $\sqrt{3}$, 2 e $\sqrt{7}$, a partir do primeiro plano (100) de difração (Beck *et al.*, 1992; Alexandridis *et al.*, 1998). As amostras Sch-E-0, Sch-E-6 e Sch-E-13 seguem essa sequência confirmando a formação da MCM-41.

Com os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X associados às Equações 4.7 e 4.9 calculou-se a distância interplanar e o grau de organização relativo, respectivamente. Para o cálculo do grau de organização (GO (%)) das amostras utilizou-se a intensidade do pico do plano principal (100) da amostra padrão que neste caso refere-se à amostra Sch-E-6 (por apresentar maior intensidade) e da amostra a ser analisada.

Relacionando os resultados da distância interplanar e grau de organização relativo (apresentados na Tabela 5.5) com os difratogramas obtidos das amostras sintetizadas com maior teor de etanol (Sch-E-27 e Sch-E-54), constata-se que aumentando a quantidade de etanol para 27 e 54 mols na composição molar da mistura reacional (MR) de síntese obtêm-se picos mais alargados e deslocamento para ângulos maiores característicos de sílicas com arranjo de poros menos organizados, sendo indicativo de mudança de fase ou estrutura (LIU *et al.*, 2003; TENDELOO *et al.*, 2003).

Tabela 5.5. Parâmetros estruturais dos catalisadores obtidos pelo método de Schumacher calculados pela da técnica de DRX.

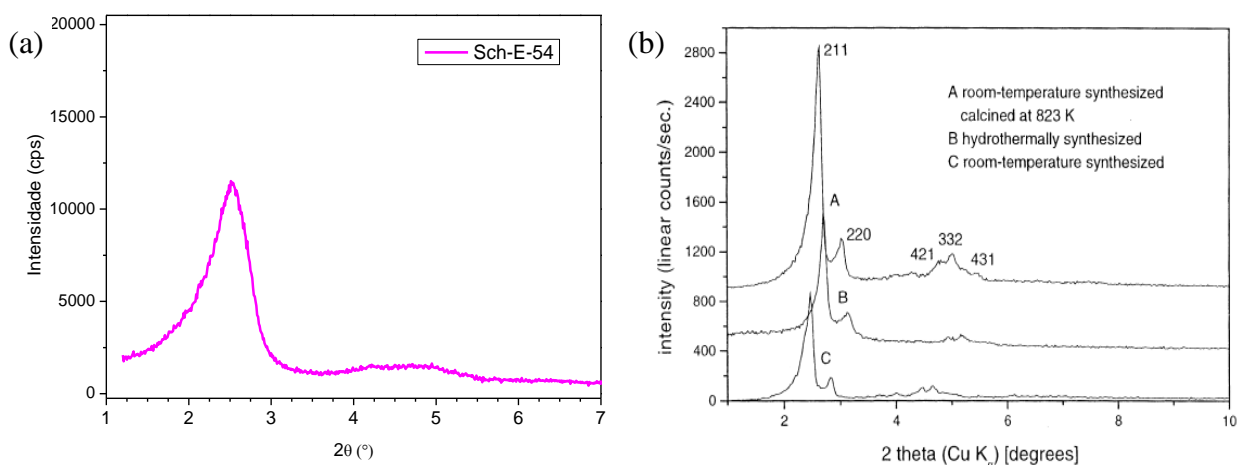
Testes Realizados	Sílicas Mesoporosas Obtidas	2θ (°)	d_{hkl} (nm)	GO (%)*
Sch-E-0	CTA-MCM-41	2,35	3,76	94,0
Sch-E-6	CTA-MCM-41	2,35	3,76	100
Sch-E-13	CTA-MCM-41	2,37	3,73	90,5
Sch-E-27	CTA-SiO ₂	2,40	3,68	64,0
Sch-E-54	CTA-SiO ₂	2,51	3,52	58,1

* A amostra Sch-E-6 foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

Resultados relatados por Schumacher e colaboradores (1999) mostraram que durante a síntese da MCM-48 com 54 mols de etanol na composição molar da MR, não são observadas diferentes fases ou transições de fase e sem adição de álcool não ocorre sua formação. Neste caso, o resultado para a síntese sem adição de álcool obtido no presente trabalho apresenta difratograma com características da MCM-41, observado também quando se emprega pequenas concentrações de etanol. Alguns autores relatam diferentes estruturas obtidas com a variação do teor de álcool na síntese de sílicas mesoporosas. Em alguns casos o emprego de determinada quantidade de álcool leva à mudança de fase da estrutura, passando da fase hexagonal para fase cúbica e/ou lamelar (LIU *et al.*, 2003; ÅGREN *et al.*, 1999; TENDELOO *et al.*, 2003).

A Figura 5.14 (a) mostra o difratograma de raios X obtido no presente trabalho e o apresentado pelos autores do trabalho utilizado como referência (Figura 5.14 (b)). Pode-se observar que empregando a mesma composição molar para síntese da MCM-48 utilizada por Schumacher e colaboradores (1999) e a mesma condição de síntese não ocorre a formação da fase (MCM-48). Resultados semelhantes relacionados a não reprodutibilidade deste método foram relatados por outros autores do grupo de catálise da UFSCar (ARAÚJO *et al.*, 2013b; CRUZ, 2014).

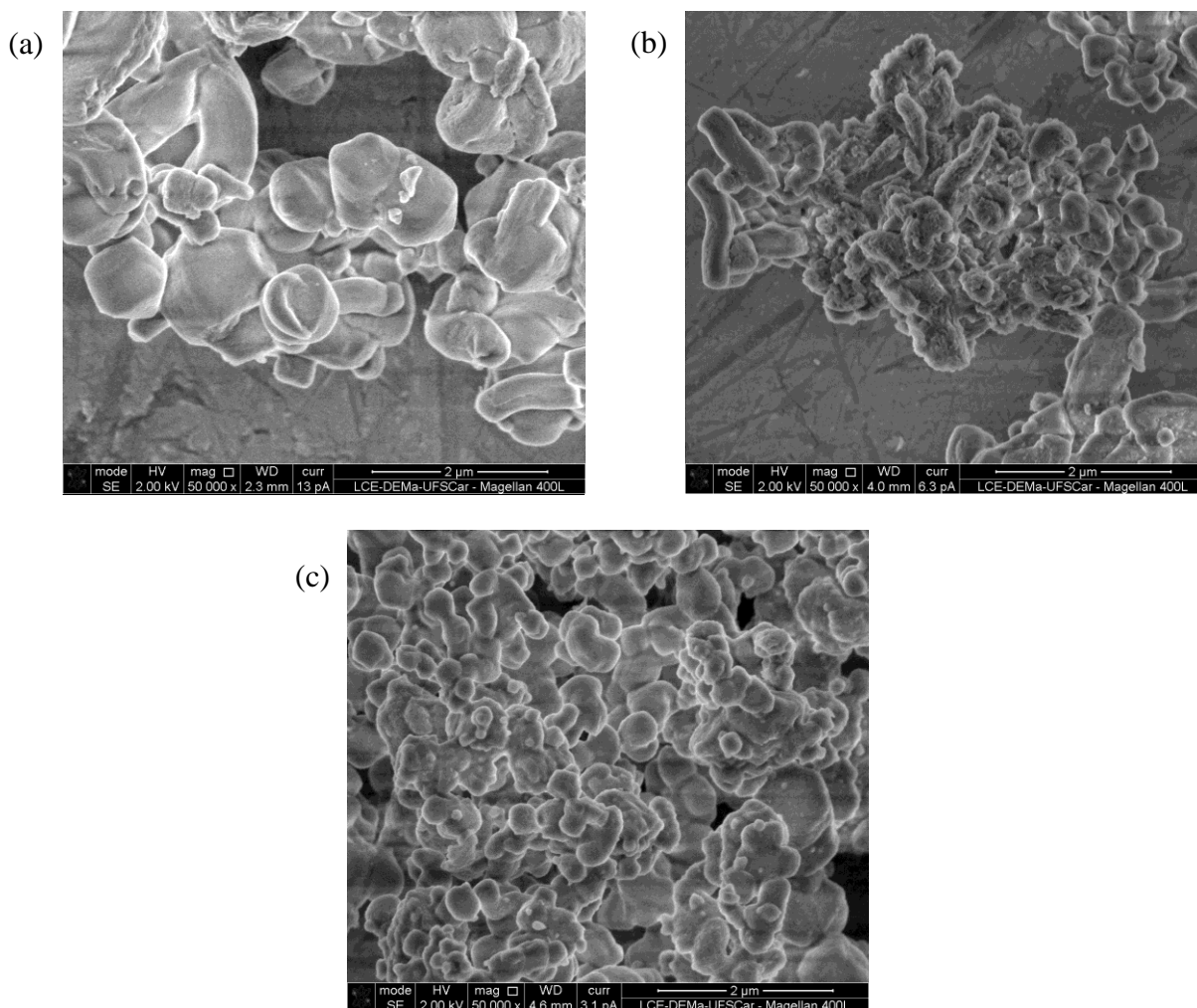
Figura 5.14. Difratogramas de raios X da amostra sintetizada pelo método de Schumacher: (a) empregando 54 mols de etanol e (b) obtida pelos autores.



Quanto à morfologia das partículas, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicam que em baixos teores de etanol empregados na MR ocorre a formação de partículas com morfologias indefinidas. Observando-se a Figura 5.15 é possível

notar que as amostras Sch-E-0, Sch-E-6 e Sch-E-13 não apresentam morfologia definida, e que o aumento do teor de etanol resulta na formação de aglomerados de partículas menores.

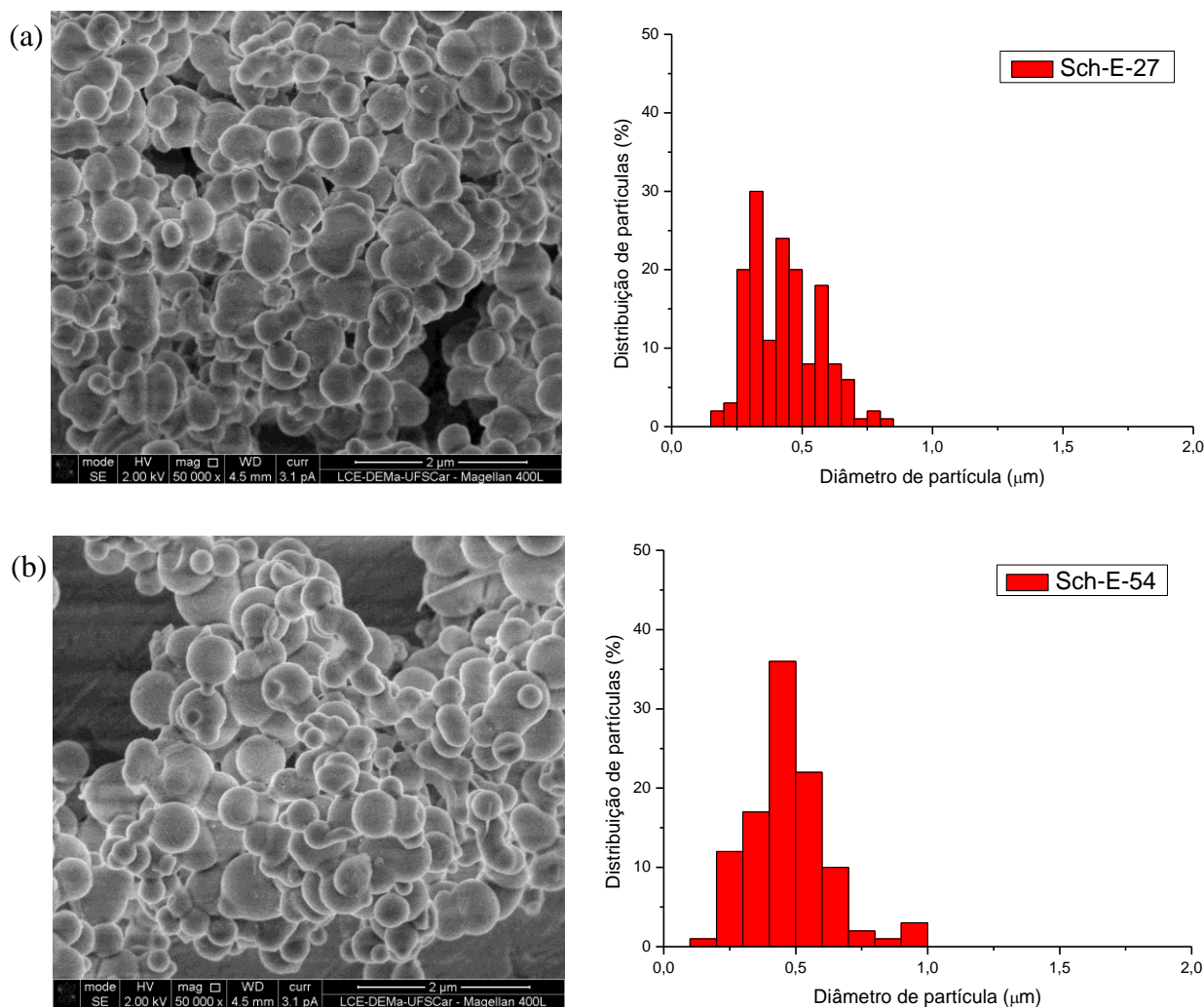
Figura 5.15. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher: (a) Sch-E-0, (b) Sch-E-6 e (c) Sch-E-13.



A partir da Figura 5.16 percebe-se que a amostra sintetizada com 27 mols de etanol (Sch-E-27) apresenta partículas com morfologia esférica e que em teores mais elevados de álcool (Sch-E-54) as partículas se tornam maiores. Segundo Chan e colaboradores (2001) a morfologia das partículas (formato irregular ou esférico) depende do equilíbrio entre a taxa de polimerização das micelas envolvidas por silicato e a taxa da formação da estrutura. Em concentrações elevadas de álcool a polimerização é lenta, e o crescimento das partículas é impulsionado pelas forças de tensão superficial global de modo a minimizar sua energia livre de superfície levando à formação de esferas. Em contrapartida, em baixas concentrações de álcool, a polimerização será relativamente rápida e a morfologia será controlada pela

deposição das espécies de ‘silicato-micelas’ em uma região específica, resultando em crescimento não uniforme de aglomerados.

Figura 5.16. Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do tamanho das partículas sintetizadas pelo método de Schumacher: (a) Sch-E-27 e (b) Sch-E-54.

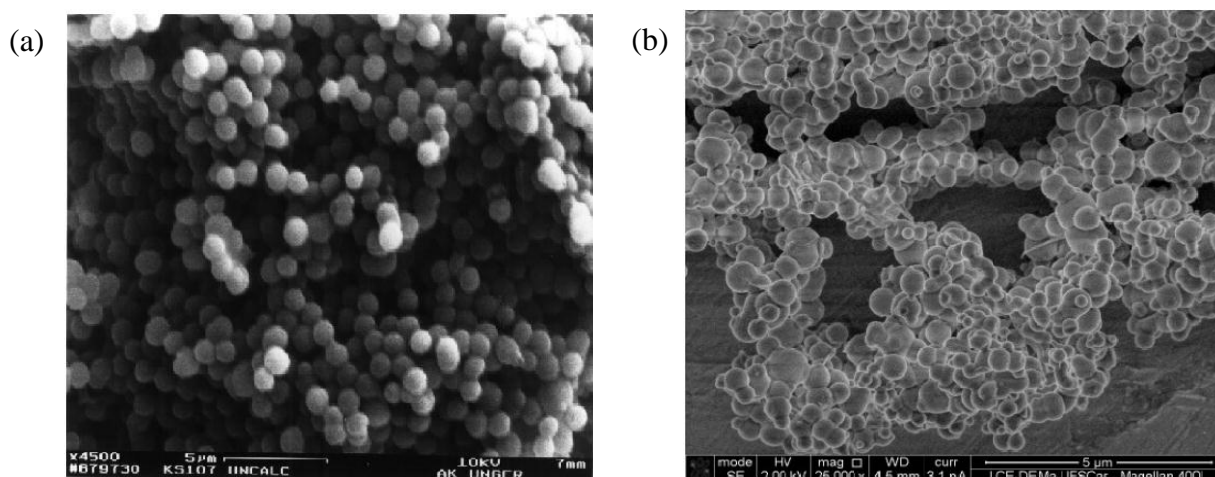


Os histogramas de distribuição do tamanho das partículas mostram que a amostra Sch-E-27 possui partículas com diâmetro médio em torno de 0,37 μm (Figura 5.16 (a)) e a amostra Sch-E-54 apresenta partículas com tamanhos maiores, na faixa de 0,45 μm (Figura 5.16 (b)). Deste modo, pode-se demonstrar que o aumento da quantidade de álcool favorece a formação e o aumento do tamanho das esferas.

Ainda em relação à morfologia, na Figura 5.17 é possível comparar a micrografia obtida por Schumacher *et al.*, (1999) (Figura 5.17 (a)) e a obtida no presente trabalho (Figura 5.17 (b)). Pode-se ressaltar que nas mesmas condições de síntese, ambas as amostras apresentaram partículas com morfologia esférica. Diferentemente do comportamento em

relação ao perfil do difratograma, onde não houve reprodução, pode-se demonstrar que a morfologia foi reprodutível. De acordo com Schumacher *et al.*, (1999) as esferas obtidas apresentam formato uniforme e não formam aglomerados.

Figura 5.17. Microscopia eletrônica de varredura: (a) amostra obtida por Schumacher (1999) e (b) sintetizada no presente trabalho com emprego de 54 mols de etanol (Sch-E-54).



O rendimento em sílica das amostras foi calculado a partir da massa de sílica (TEOS) utilizada na síntese e a massa final obtida, através da seguinte equação:

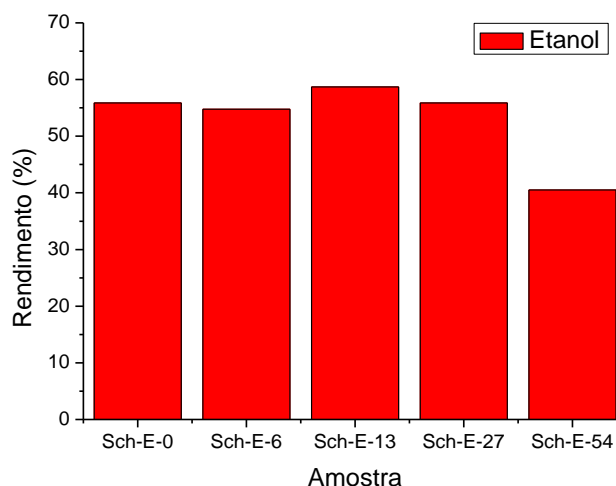
$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{\text{massa de sílica formada}}{\text{massa de sílica acrescentada}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

Os valores do rendimento obtidos por esta equação são superestimados, uma vez que a massa de sílica formada envolve certa quantidade de direcionador orgânico que oclui os poros desses materiais, pois eles não são submetidos à calcinação. No entanto, esta equação se aplica para fins de comparação entre os catalisadores sintetizados para as condições estudadas.

Analisando a Figura 5.18 é possível observar o rendimento das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher calculados a partir da Equação 5.2. As amostras sintetizadas com até 27 mols de etanol apresentam resultados semelhantes que variam de 54,7 % (Sch-E-6) a 58,7 % (Sch-E-13). Entretanto a amostra Sch-E-54 apresenta rendimento de 40,5 %, considerado baixo se comparado às demais amostras.

A presença de álcool na interface inorgânica-orgânica retarda o potencial de condensação do surfactante-sílica (HUO *et al.*, 1996), que associado à hidrólise lenta resulta na diminuição do rendimento.

Figura 5.18. Rendimento das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher utilizando etanol.



5.2.2. Sínteses baseadas no método de Grün

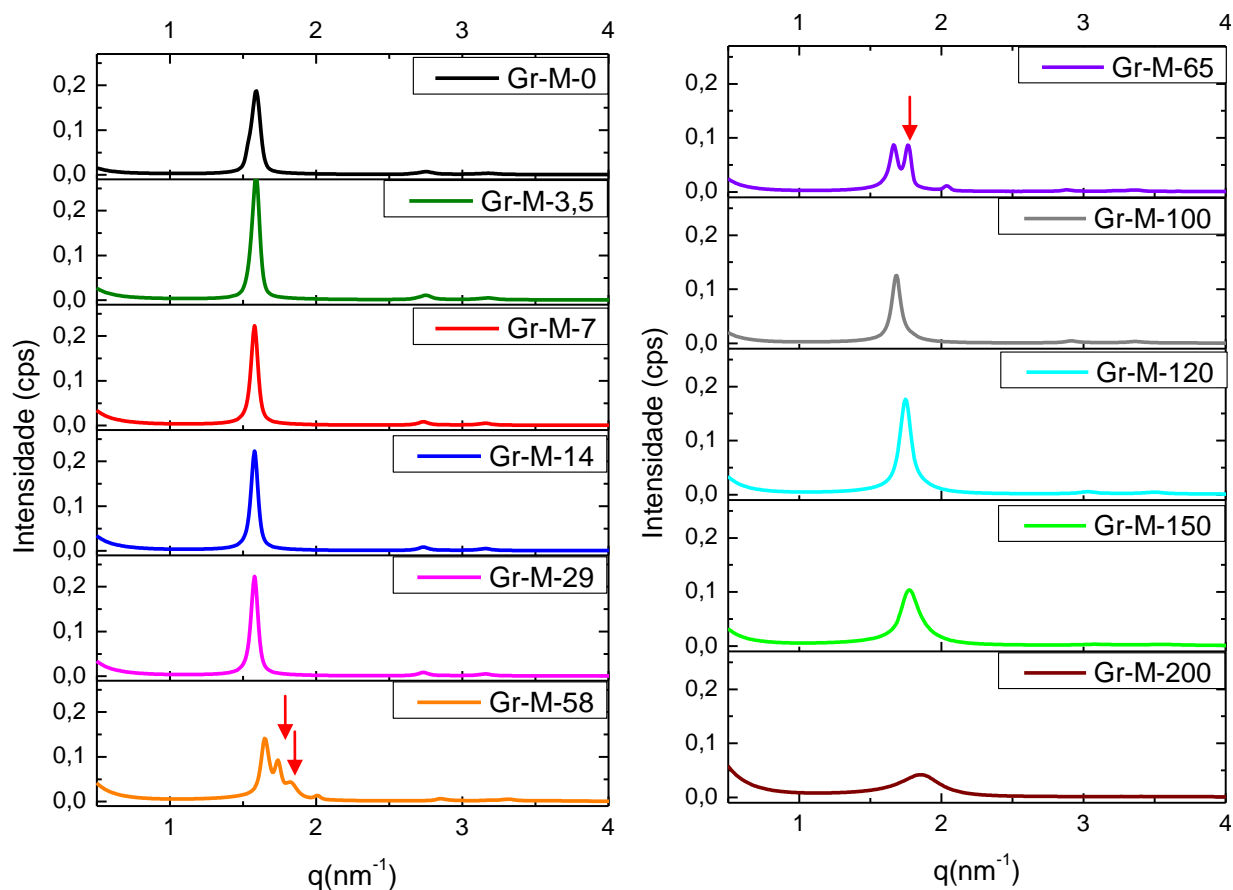
5.2.2.1. Sínteses com emprego de metanol

Os sólidos sintetizados com diferentes teores de metanol foram analisados por SAXS e os resultados obtidos para síntese com emprego de metanol, são exibidos na Figura 5.19. Com até 29 mols de metanol ocorre a formação de material com estrutura hexagonal, correspondente a CTA-MCM-41. O mesmo foi observado para as amostras Gr-M-100 e Gr-M-120 (100 e 120 mols de metanol adicionados). Para as amostras Gr-M-58 e Gr-M-65, os perfis de espalhamento dos sólidos apresentaram picos adicionais, caracterizando possivelmente, a presença de uma nova fase.

Relacionando os perfis de espalhamento de SAXS das amostras líquidas com os perfis de espalhamento das amostras sólidas sintetizadas com 100 e 120 mols de metanol, nota-se que, mesmo não havendo a formação de bandas características da presença de micelas para as amostras líquidas, observa-se a formação de materiais com estrutura hexagonal para as amostras sólidas, sugerindo que o mecanismo para formação dessas sílicas, possivelmente, seja cooperativo (Beck *et al.*, 1992). Nesse mecanismo os ânions silicatos interagem com os

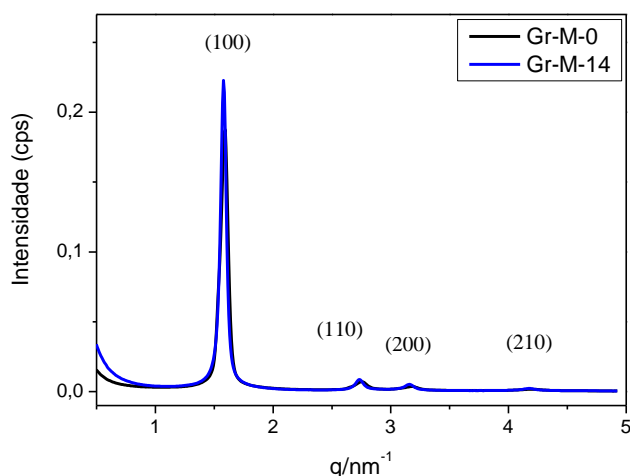
cátions CTA^+ levando a estruturas micelares em formato de tubos organizados hexagonalmente, como foi ilustrado na Figura 3.3 (Capítulo 3.2).

Figura 5.19. Perfis de espalhamento de SAXS das amostras sólidas sintetizadas com diferentes teores de metanol.



A Figura 5.20 exibe os perfis de espalhamento de SAXS dos sólidos sintetizados sem adição de álcool e com adição de 14 mols de metanol. É possível observar claramente a formação da CTA-MCM-41, com os principais picos de difração bem definidos.

Figura 5.20. Perfis de espalhamento de SAXS das amostras sólidas sintetizadas sem álcool e com 14 mols de metanol.



A Figura 5.21 apresenta os difratogramas de raios X obtidos, onde é possível observar que os materiais sintetizados com 0, 3,5, 7, 14 e 29 mols de metanol possuem difratogramas com nítidos picos de difração com perfil da MCM-41.

Aumentando a quantidade de metanol para 58 e 65 mols (Gr-M-58 e Gr-M-65, respectivamente) ocorrem mudanças no perfil dos difratogramas, com características semelhantes à fase MCM-48. No entanto, os picos secundários para estas amostras não estão nítidos. Possivelmente nesta condição haja coexistência de uma mistura de fases.

Aumentando ainda mais a quantidade de metanol para 100 e 120 mols ocorre a formação da fase hexagonal, sendo obtidos difratogramas com perfil característico da MCM-41. Com emprego de 150 e 200 mols de metanol, são formados materiais que apresentam difratograma típico de sílica mesoporosa com diminuição na intensidade dos picos de difração se comparados com o difratograma da sílica obtida sem adição de álcool.

Figura 5.21. Difratogramas de raios X de diferentes fases formadas pelas sínteses baseadas no método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol:

(a) difratogramas dispostos separadamente e (b) difratogramas sobrepostos.

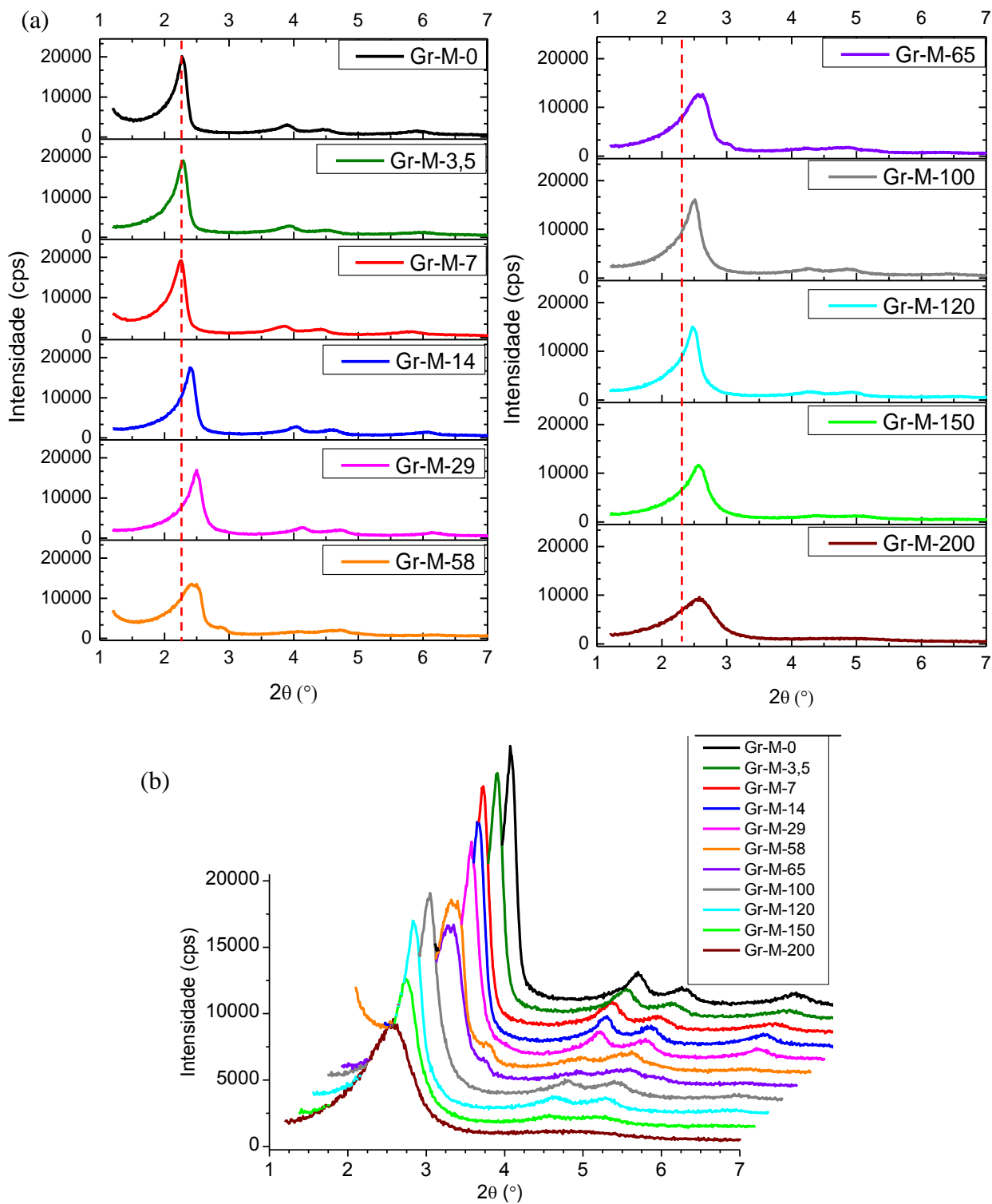


Tabela 5.6. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de difratometria de raios X dos catalisadores sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol.

Testes Realizados	Sílicas Mesoporosas Obtidas	2θ (°)	d_{hkl} (nm)	GO (%)*
Gr-M-0	CTA-MCM-41	2,27	3,90	100
Gr-M-3,5	CTA-MCM-41	2,29	3,86	94,8
Gr-M-7	CTA-MCM-41	2,26	3,91	95,5
Gr-M-14	CTA-MCM-41	2,39	3,70	86,5
Gr-M-29	CTA-MCM-41	2,50	3,54	84,1
Gr-M-58	CTA- SiO ₂	2,42	3,65	67,4
Gr-M-65	CTA- SiO ₂	2,63	3,36	63,0
Gr-M-100	CTA-MCM-41	2,51	3,52	79,8
Gr-M-120	CTA-MCM-41	2,47	3,60	74,4
Gr-M-150	CTA-SiO ₂	2,56	3,45	57,9
Gr-M-200	CTA-SiO ₂	2,58	3,42	47,6

* A amostra Gr-M-0 foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados referentes aos parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com emprego de metanol. Percebe-se que aumento no teor de álcool leva a diferentes distâncias interplanares dos materiais obtidos. A distância interplanar obtida para a amostra Gr-M-0 foi de 3,90 nm e com adição de 120 mols de metanol a distância interplanar foi igual a 3,60 nm. Do mesmo modo, relacionando a quantidade de metanol ao grau de organização relativo das sílicas CTA-MCM-41 obtidas, pode-se ressaltar que em maior quantidade as sílicas apresentam menor organização chegando a 74,4 % para a amostra

Gr-M-120, 57,9 % e 47,6 % de organização para as amostras Gr-M-150 e Gr-M-200, respectivamente.

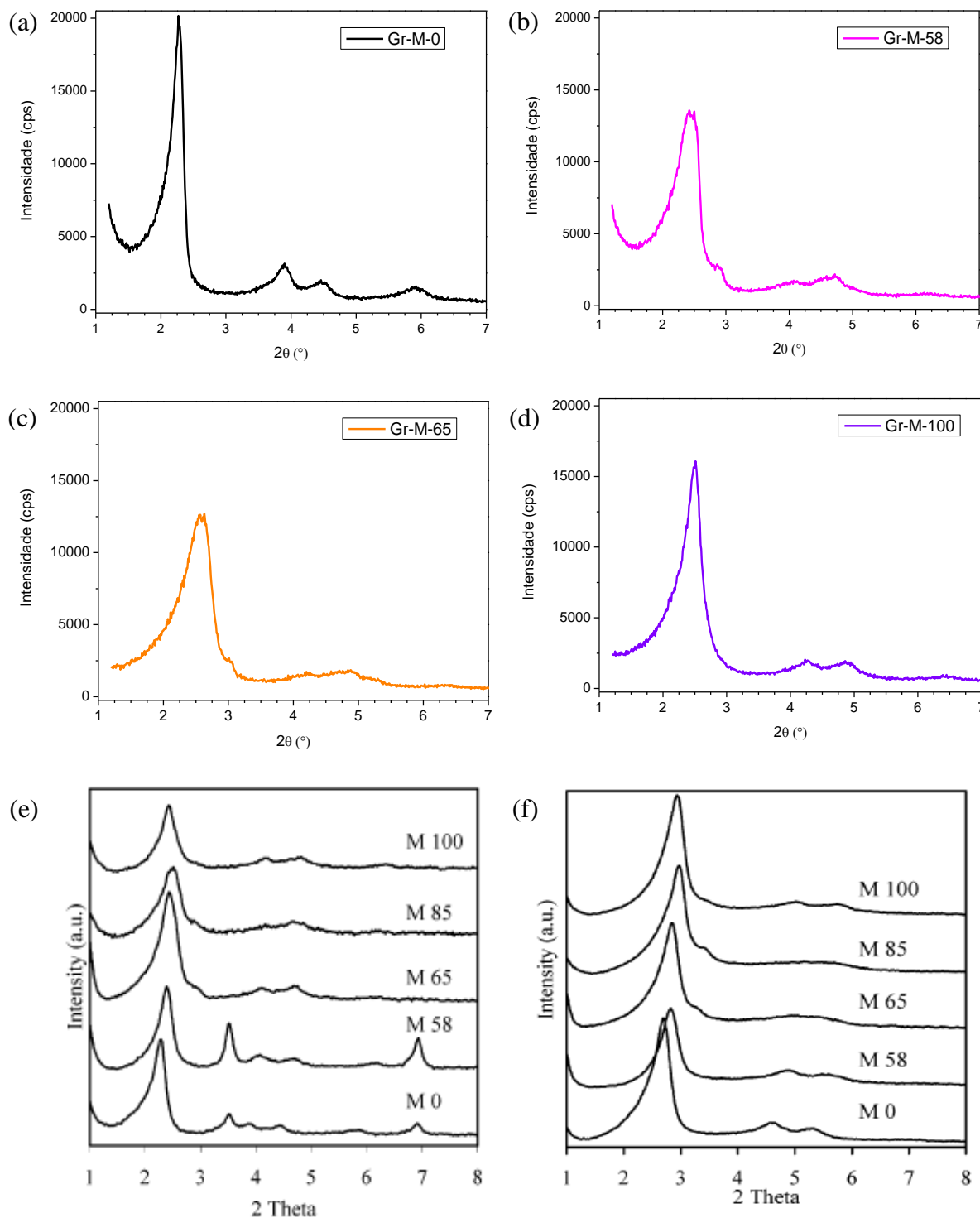
As posições em 2θ para as reflexões (100), (110), (200) e (210) das amostras Gr-M-0 e Gr-M-100 seguem a sequência 1, $\sqrt{3}$, 2 e $\sqrt{7}$ observada por Beck *et al.*, (1992) para MCM-41 (ver Tabela 5.7).

Tabela 5.7. Relação entre as distâncias interplanares calculadas a partir dos resultados obtidos por Beck e colaboradores (1992) e obtidos no presente trabalho.

Fase	Relação	Beck <i>et al.</i> , (1992)	Gr-M-0	Gr-M-100
MCM-41	$d_{(100)}/d_{(100)}$	1,00	1,00	1,00
	$d_{(100)}/d_{(110)}$	1,73	1,72	1,72
	$d_{(100)}/d_{(200)}$	2,00	1,96	1,99
	$d_{(100)}/d_{(210)}$	2,67	2,61	2,60

Comparando os resultados apresentados na Figura 5.22 constata-se que houve reprodução em relação aos resultados relatados por Liu e colaboradores (2003) para todas as condições estudadas, exceto com emprego de 58 mols de metanol, onde os autores obtiveram difratograma característico da MCM-41 após submeterem o material à calcinação. Quanto às amostras sintetizadas com 65 mols de metanol, os autores relacionam a fase obtida à MCM-48. No entanto, como mencionado anteriormente, no presente trabalho os picos secundários para esta condição não são nítidos. Em ambos os trabalhos, o aumento do teor de álcool resulta na formação de diferentes estruturas (fases).

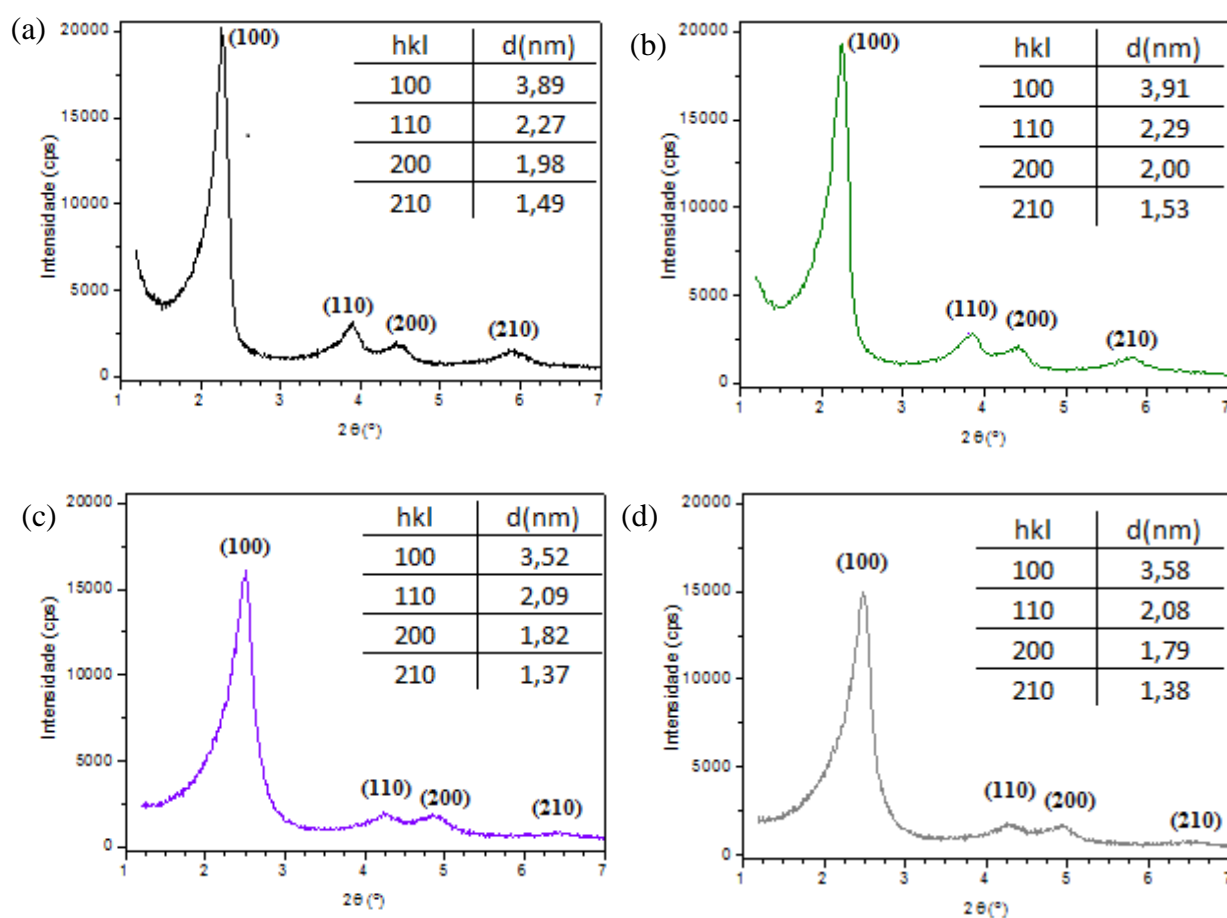
Figura 5.22. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com emprego de diferentes concentrações de metanol obtidas no presente trabalho: (a) 0, (b) 58, (c) 65 e (d) 100 mols de metanol; (e) e (f) obtidos por Liu e colaboradores (2003).



Segundo Liu *et al.*, (2003) a possível explicação para a formação da fase MCM-41 para as amostras Gr-M-100 e Gr-M-120 (Figura 5.23) está relacionada às mudanças que ocorrem à nível de formação das micelas. Em altas concentrações de metanol, maior

quantidade de moléculas irá residir nos limites exteriores das micelas de surfactante devido ao aumento da proporção de álcool na solução aquosa, assim seu papel passará de co-surfactante para co-solvente. Este co-solvente terá um efeito de diluição das eventuais micelas tornando o volume total da cadeia do surfactante menor, que automaticamente favorecerá superfícies com curvaturas elevadas (arranjo hexagonal).

Figura 5.23. CTA-MCM-41 obtidas pelas sínteses baseadas na metodologia de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol: (a) 0, (b) 7, (c) 100 e (d) 120 mols de metanol.



Quanto à morfologia das partículas, os resultados obtidos foram análogos aos resultados apresentados nas sínteses baseadas no método de Schumacher (1999). Com emprego de 0, 3,5, 7, 14 e 29 mols de metanol na MR de síntese (Figura 5.24) ocorre a formação de aglomerados de partículas irregulares, sendo que para as amostras Gr-M-0 e Gr-M-3,5 as sílicas apresentaram tamanho maior em relação as demais condições.

Figura 5.24. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol: (a) Gr-M-0, (b) Gr-M-3,5, (c) Gr-M-7, (d) Gr-M-14 e (e) Gr-M-29.

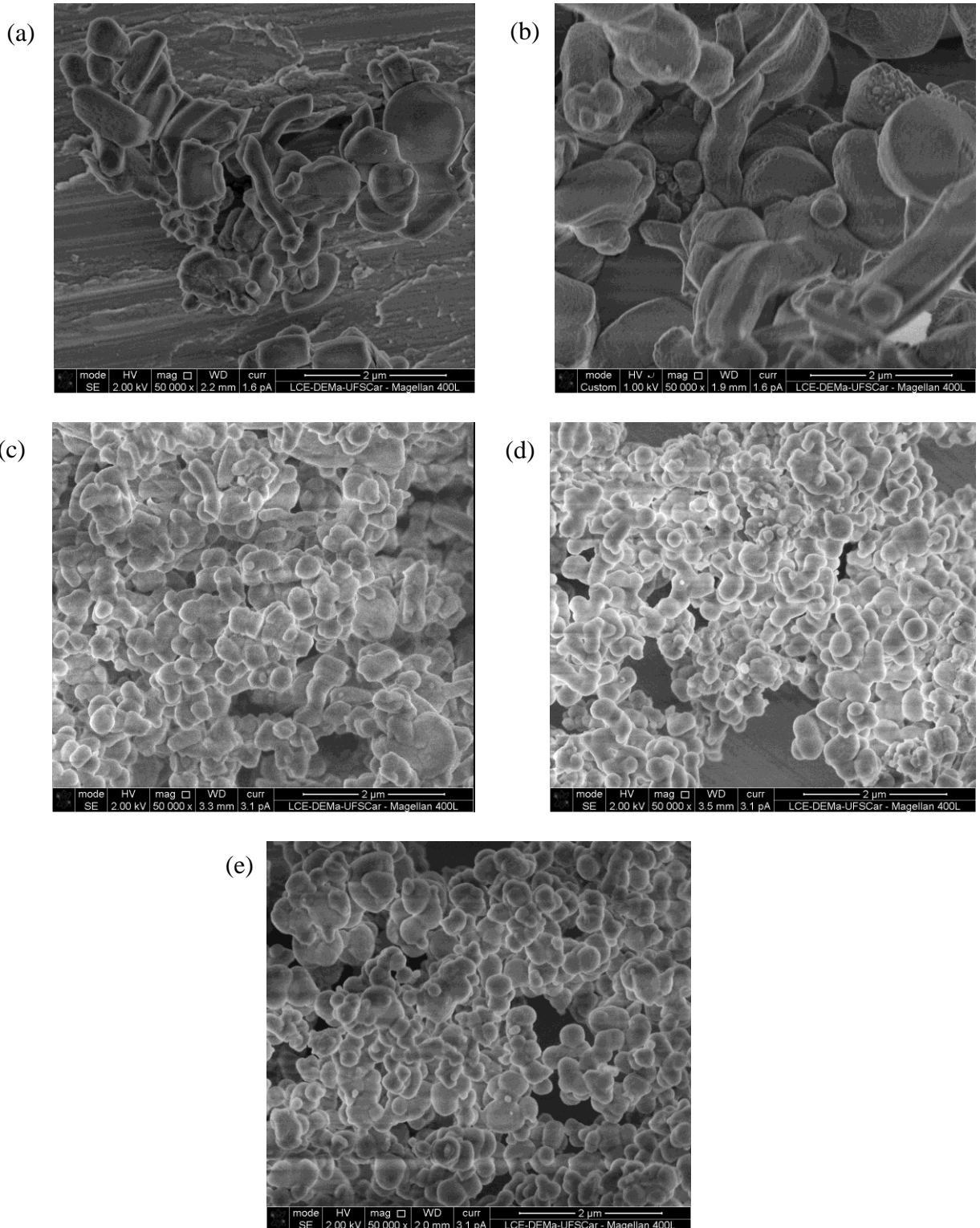


Figura 5.25. Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do diâmetro das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol:

(a) Gr-M-58, (b) Gr-M-65 e (c) Gr-M-100.

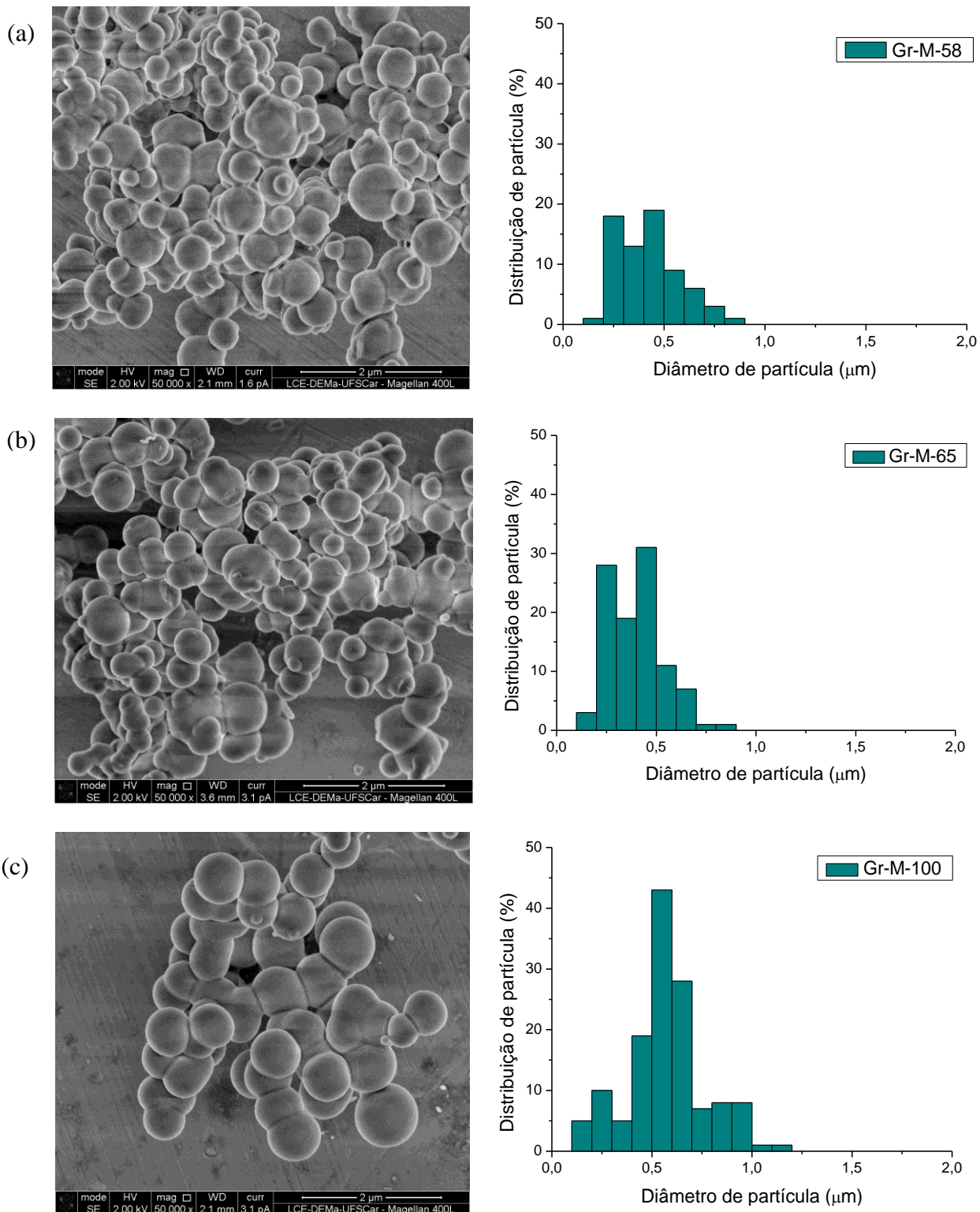


Figura 5.26. Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do diâmetro das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol:

(a) Gr-M-120, (b) Gr-M-150 e (c) Gr-M-200.

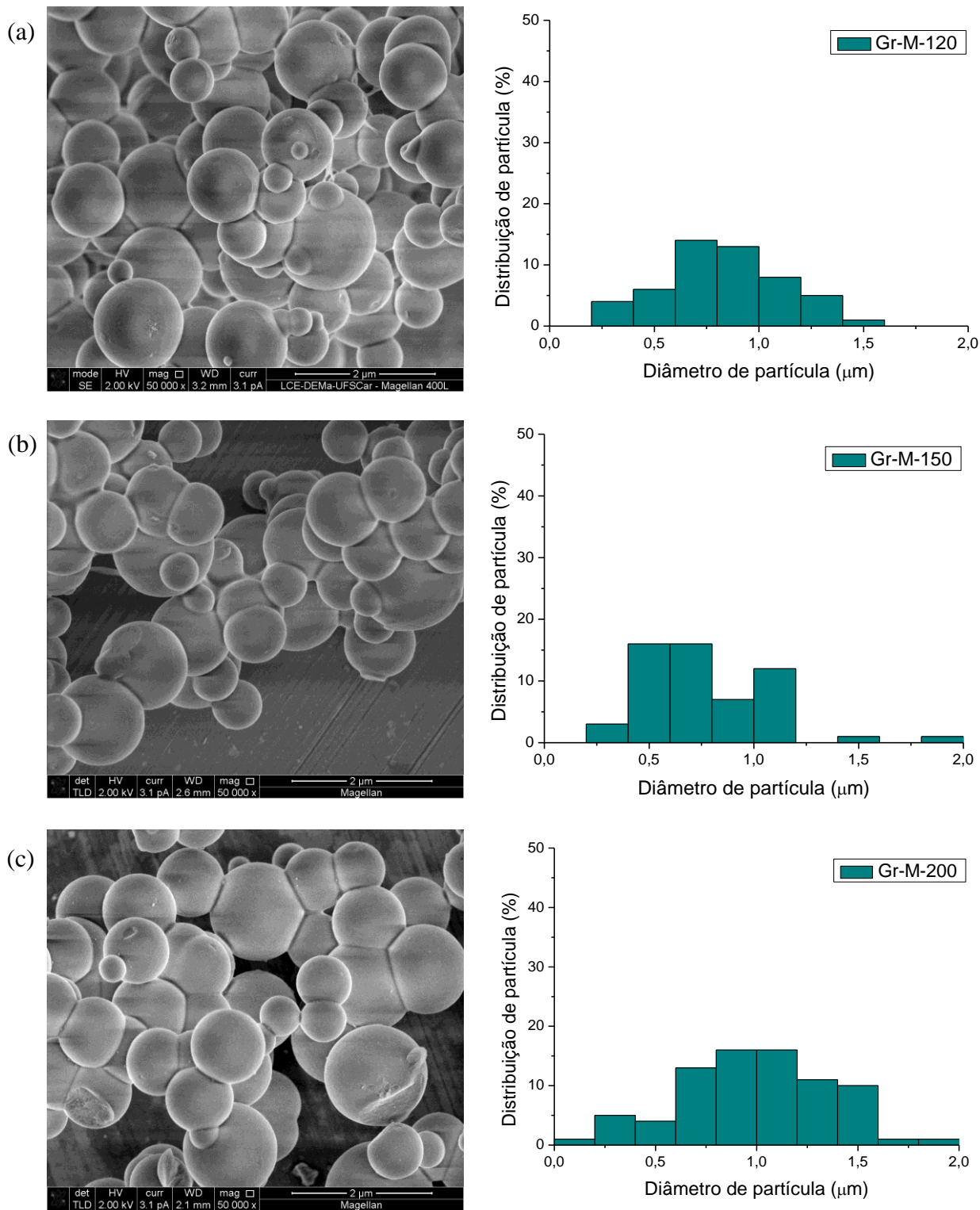


Figura 5.25 exhibe as imagens obtidas por MEV e a distribuição do diâmetro das partículas sintetizadas com emprego de 58, 65 e 100 mols de metanol. As amostras Gr-M-58 e Gr-M-65 apresentam partículas com diâmetro em torno de 0,40 μm enquanto que a amostra Gr-M-100 as esferas apresentam distribuição em torno de 0,60 μm . Percebe-se que a elevação da concentração de metanol na MR de síntese aumenta efetivamente o tamanho das esferas.

Como pode ser observado na Figura 5.26, aumentando ainda mais o teor de metanol, o comportamento é o mesmo observado nos casos anteriores, ou seja, ocorre um aumento considerável no tamanho das esferas, chegando a partículas distribuídas em torno de 1 μm (amostra Gr-M-200).

A Figura 5.27 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das sílicas sintetizadas sem adição de álcool. Esses materiais foram previamente submetidos à etapa de calcinação para a decomposição do material orgânico ocluído nos poros. A presença da boca dos poros e seu arranjo mesoporoso hexagonal podem ser observados a partir da Figura 5.27 (a) e dos canais dos dispostos paralelamente (Figura 5.27 (b)).

A Figura 5.28 mostra as micrografias obtidas por MET das partículas esféricas da amostra Gr-M-100, nota-se a presença dos canais de seus mesoporos dispostos paralelamente. No entanto, para esta amostra não foi possível observar por MET a boca dos poros arranjos hexagonalmente.

Figura 5.27. Micrografia da amostra Gr-M-0 (calcínada) obtida por MET: (a) vista dos poros na direção [001], com arranjo mesoporos hexagonal e (b) vista dos poros arranjos paralelamente, na direção [110].

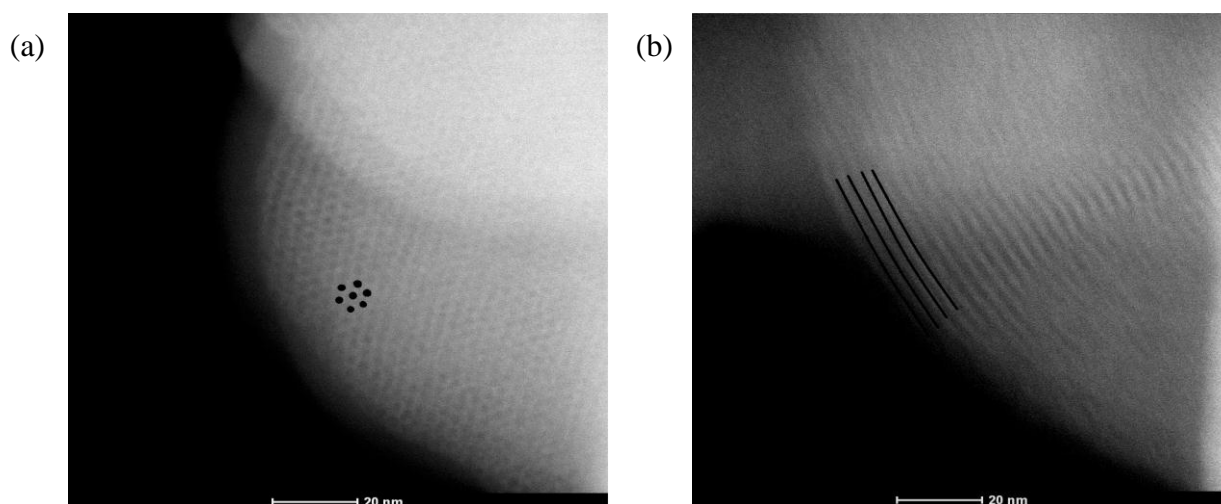
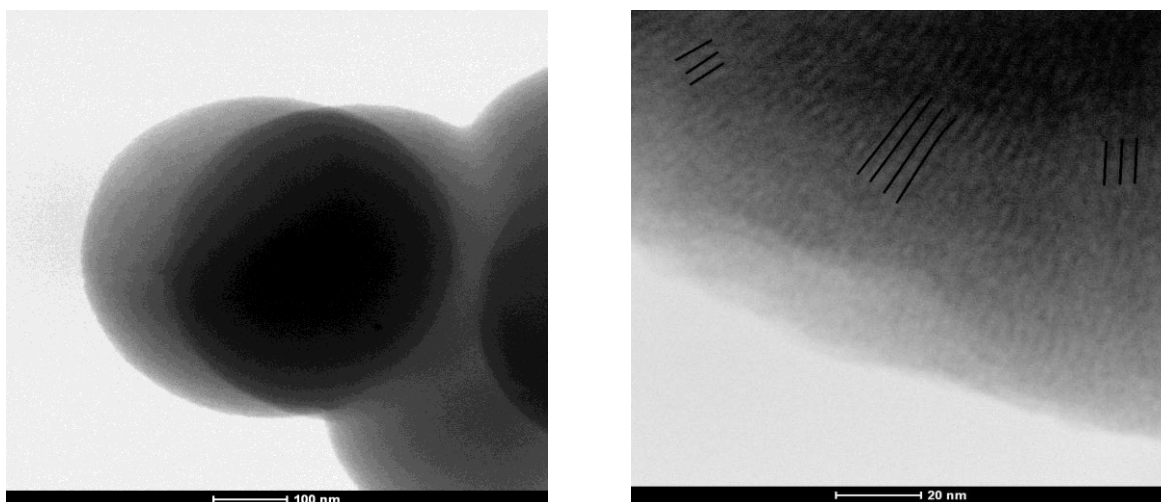
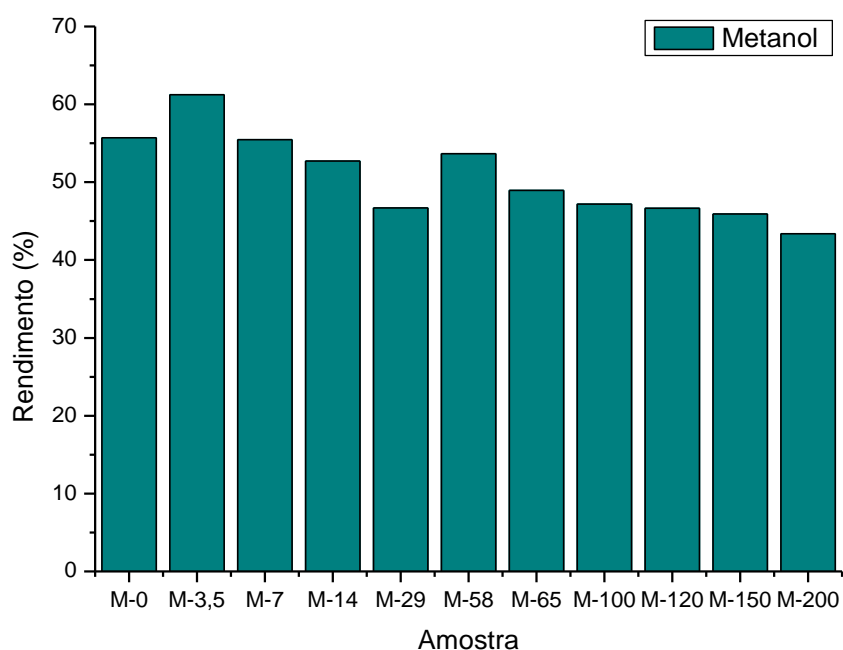


Figura 5.28. Micrografia da amostra Gr-M-100 (calcificada) obtida por MET, em diferentes ampliações.



A Figura 5.29 mostra o rendimento das amostras calculado a partir Equação 5.2. No caso das sínteses baseadas no método de Grün (1999) com emprego de metanol², o comportamento foi semelhante às sílicas sintetizadas pelo método de Schumacher (1999). Pode-se notar que ocorre uma diminuição no rendimento à medida que se aumenta o teor de metanol na síntese dos catalisadores.

Figura 5.29. Rendimentos dos materiais sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol.

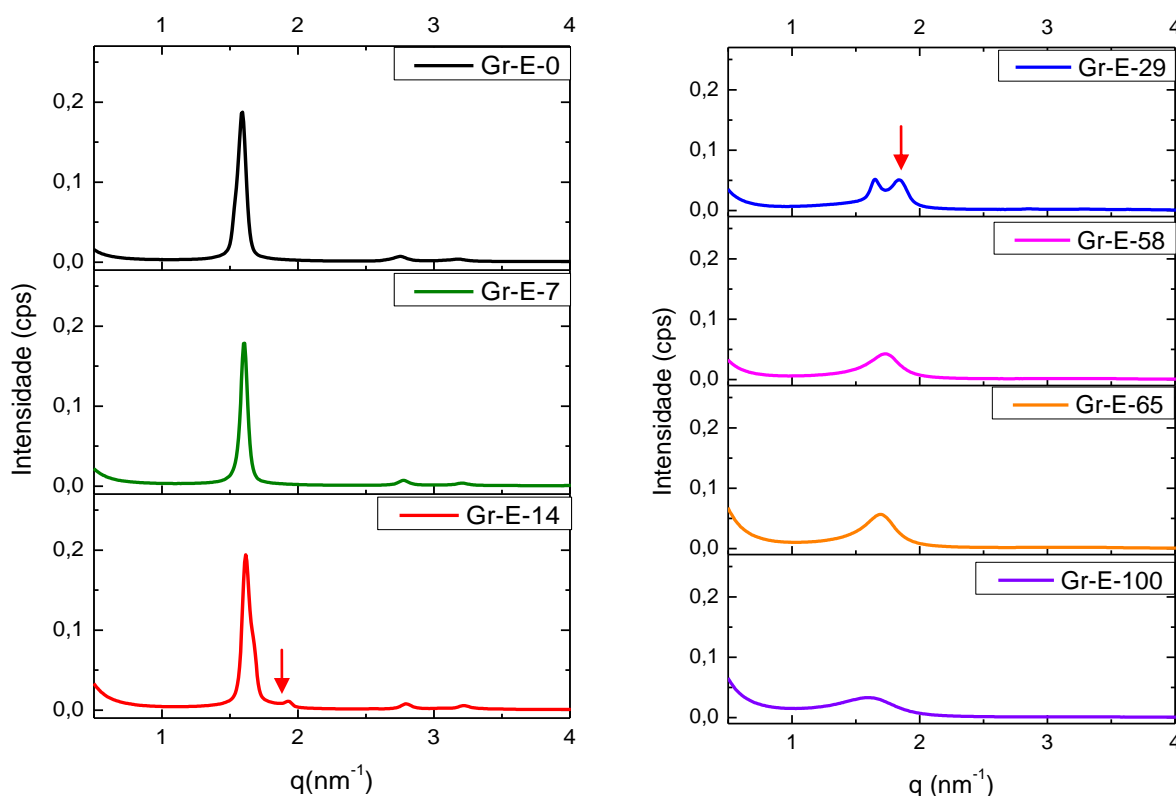


² As etapas das sínteses estão apresentadas no Apêndice D.

5.2.2.2. Sínteses com emprego de etanol

A Figura 5.30 apresenta os perfis de espalhamento de SAXS dos sólidos sintetizados com diferentes teores de etanol. Observa-se que as amostras sintetizadas com 0 e 7 mols de álcool apresentam curvas características de arranjo hexagonal. Com a adição de 14 e 29 mols de etanol, percebe-se o aparecimento de picos adicionais, podendo ser indicativo da formação de nova fase como será mostrado mais adiante pela técnica de DRX para a amostra Gr-E-14. Os demais perfis de espalhamento apresentam apenas uma banda de espalhamento, e estas se tornam menos intensas à medida que se aumenta o teor de etanol empregado na síntese.

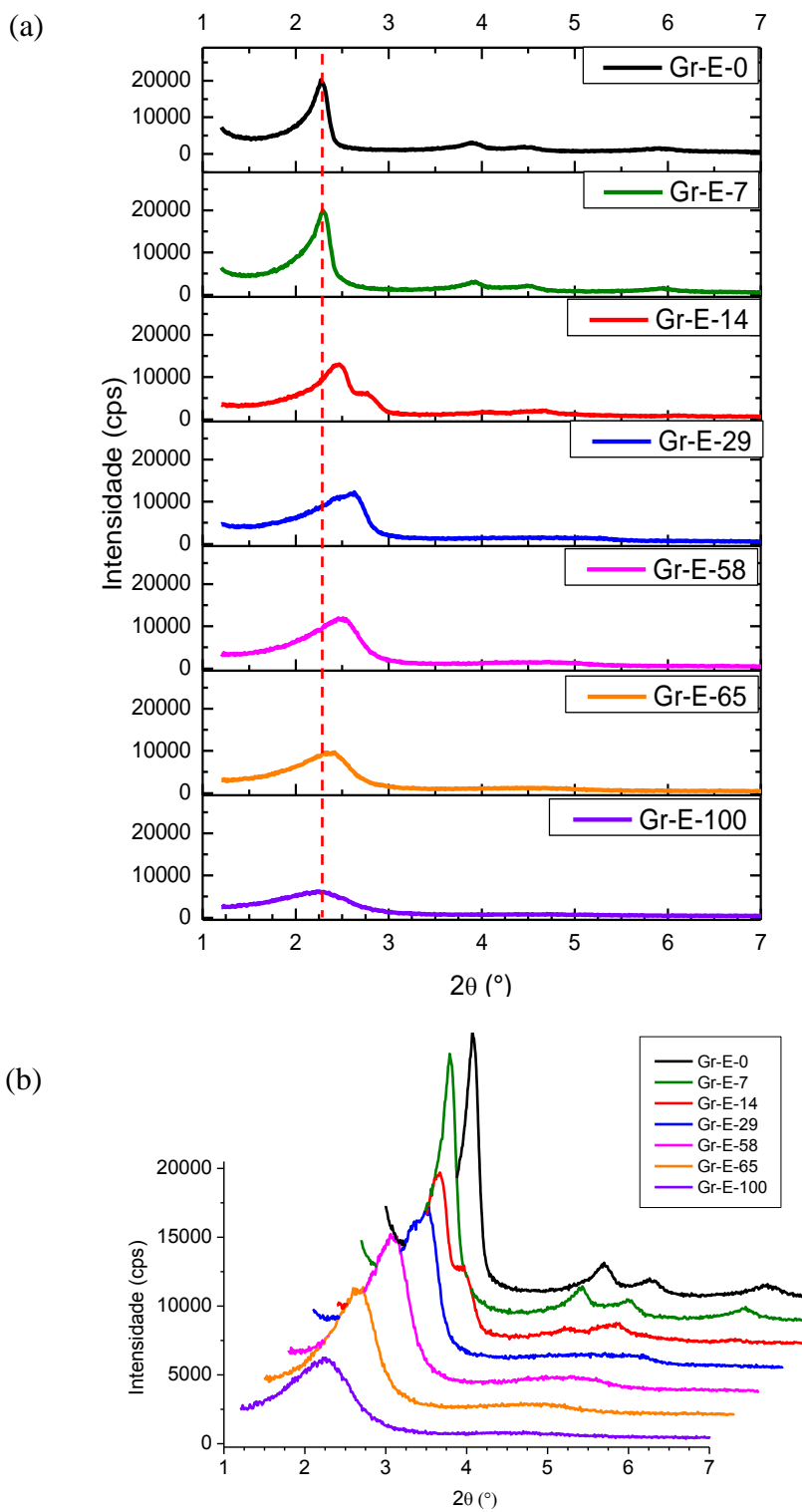
Figura 5.30. Perfis de espalhamento de SAXS das amostras sólidas sintetizadas com diferentes teores de etanol.



Quanto à técnica de difratometria de raios X, a Figura 5.31 mostra os difratogramas dos sólidos obtidos a partir do emprego de etanol. Pode-se observar que as sílicas sintetizadas na presença de menores teores de álcool (Gr-E-0 e Gr-E-7) apresentam a sequência 1, $\sqrt{3}$, 2 e $\sqrt{7}$ nas posições de 2θ , características de arranjo hexagonal (ver Tabela 5.8).

Figura 5.31. Difratogramas de raios X de diferentes fases formadas pelas sínteses baseadas no método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol:

(a) difratogramas dispostos separadamente e (b) difratogramas sobrepostos.



Aumentando o teor de etanol utilizado para 14 mols, o difratograma obtido apresenta picos típicos de arranjo cúbico, comprovado pela sequência apresentada na Tabela 5.8, onde as posições em 2θ para a MCM-48 seguem a relação obtida por Beck e colaboradores (1992).

A partir de 29 mols de etanol (amostra Gr-E-29), observa-se o deslocamento dos picos principais de difração para ângulos menores, diminuição da intensidade e alargamento desses picos de difração. Essas características correspondem à expansão dos poros e diminuição do grau de organização relativo.

Tabela 5.8. Relação entre as distâncias interplanares calculadas a partir dos resultados obtidos por Beck e colaboradores (1992) e obtidos no presente trabalho.

Fase	Relação	Beck <i>et al.</i> , (1992)	Gr-E-7	Gr-E-14
MCM-41	$d_{(100)}/d_{(100)}$	1,00	1,00	-
	$d_{(100)}/d_{(110)}$	1,73	1,72	-
	$d_{(100)}/d_{(200)}$	2,00	1,96	-
	$d_{(100)}/d_{(210)}$	2,67	2,60	-
MCM-48	$d_{(211)}/d_{(211)}$	1,00	-	1,00
	$d_{(211)}/d_{(220)}$	1,15	-	1,12
	$d_{(211)}/d_{(321)}$	1,52	-	1,62
	$d_{(211)}/d_{(400)}$	1,63	-	1,65
	$d_{(211)}/d_{(420)}$	1,82	-	1,79
	$d_{(211)}/d_{(332)}$	1,91	-	1,90
	$d_{(211)}/d_{(422)}$	2,00	-	1,96
	$d_{(211)}/d_{(431)}$	2,07	-	2,03

Pela Tabela 5.9 é possível observar os parâmetros estruturais calculados a partir dos resultados da difratometria de raios X. A amostra Gr-E-0 apresenta a distância interplanar no

plano (100) de 3,90 nm e GO de 100 %, ou seja, considerada a amostra padrão para o cálculo do GO (%) das demais sílicas. Em relação à amostra Gr-E-7 o resultado obtido foi 99,2 % de organização. Observa-se ainda, que o aumento da concentração de etanol levou ao deslocamento do pico do plano (100) de 2,27° (Gr-E-0) para 2,29° (Gr-E-7), isso resultou na diminuição da distância interplanar de 3,90 nm para 3,86 nm, respectivamente.

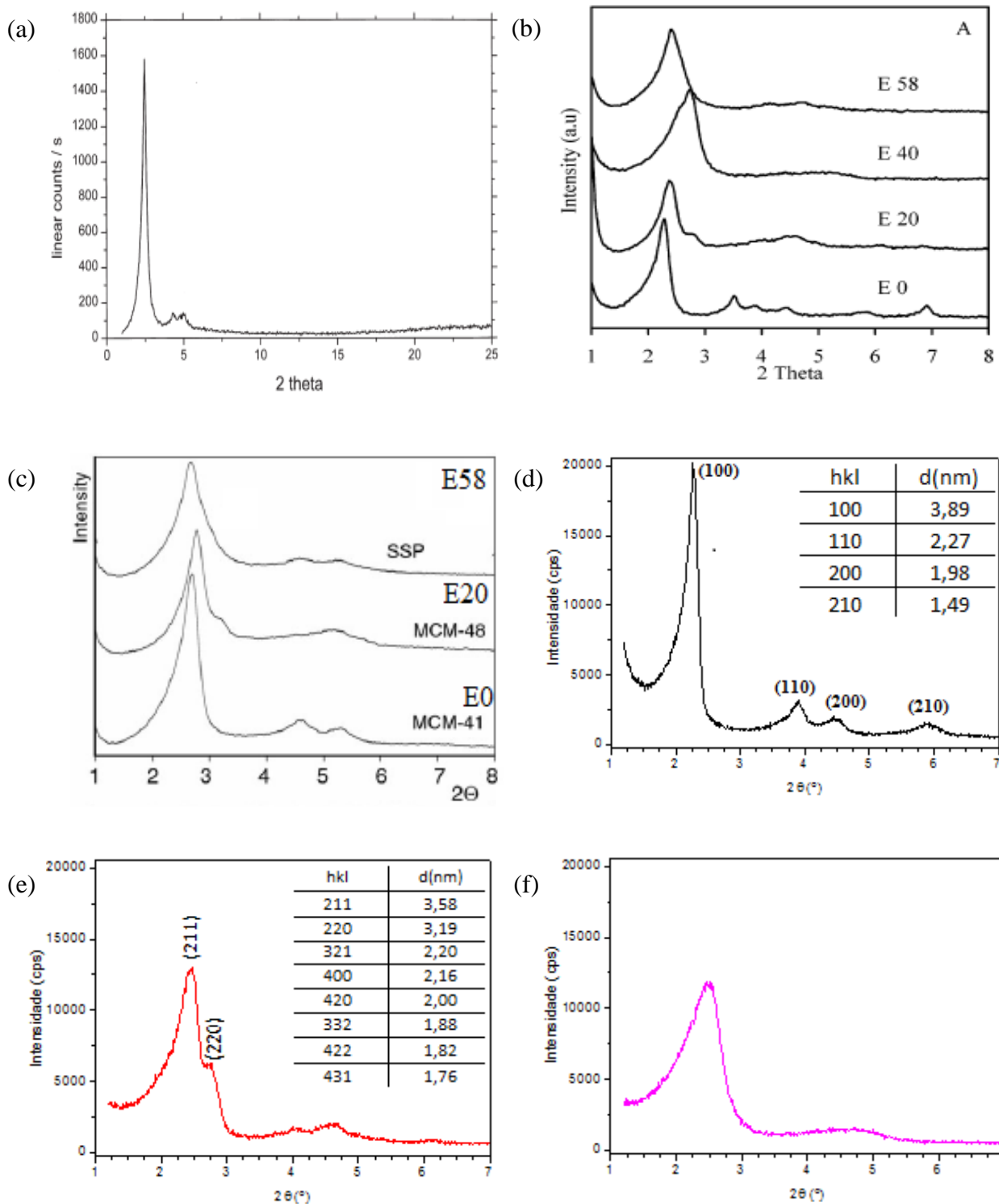
Tabela 5.9. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de DRX dos catalisadores sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol.

Testes Realizados	Sílicas Mesoporosas Obtidas	2θ (°)	d_{hkl} (nm)	GO (%) [*]
Gr-E-0	CTA-MCM-41	2,27	3,90	100
Gr-E-7	CTA-MCM-41	2,29	3,86	99,2
Gr-E-14	CTA-MCM-48	2,47	3,58	64,7
Gr-E-29	CTA-SiO ₂	2,63	3,36	60,7
Gr-E-58	CTA-SiO ₂	2,46	3,60	59,0
Gr-E-65	CTA-SiO ₂	2,42	3,65	48,2
Gr-E-100	CTA-SiO ₂	2,26	3,91	31,0

* A amostra Gr-E-0 foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

Na Figura 5.32 é possível observar alguns resultados encontrados na literatura para a síntese de sílicas mesoporosas empregando etanol em diversas concentrações e comparar com os resultados obtidos no presente trabalho.

Figura 5.32. Difratoograma de raios X das amostras sintetizadas com emprego de diferentes concentrações de etanol obtidos por: (a) Grün *et al.*, (1999), (b) Liu *et al.*, (2003), (c) Lebedev *et al.*, (2004)- E0 (sem álcool), E20 (adição de 20 mols de etanol) e E58 (adição de 58 mols de etanol); obtidos no presente trabalho: (d) Gr-E-0, (e) Gr-E-14 e (f) Gr-E-58.

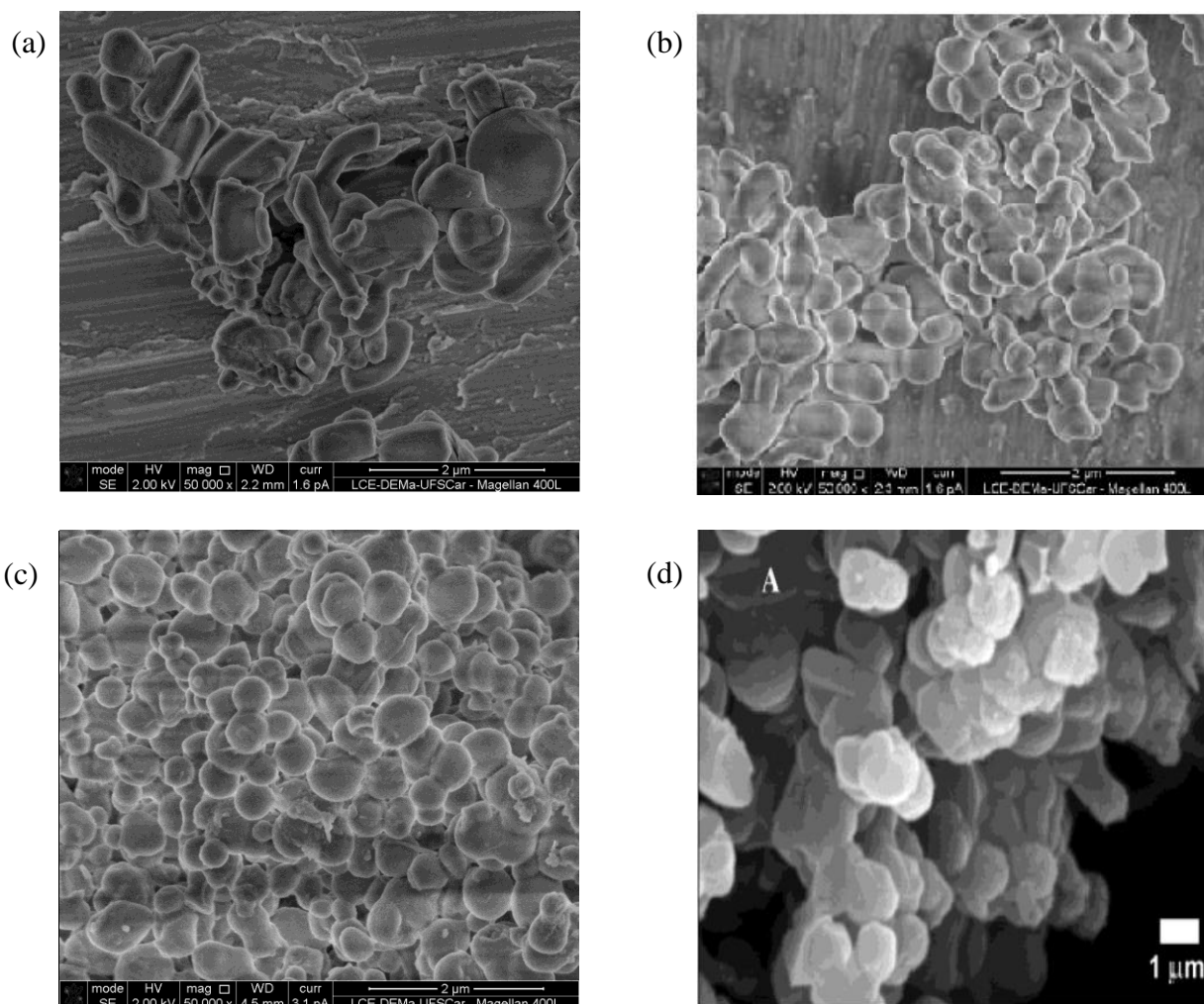


Grün e colaboradores (1999) empregando 58 mols de etanol na síntese, nas mesmas condições utilizadas no presente trabalho, obtiveram partículas de MCM-41 em formato de esferas, com difratogramas apresentando três picos relacionados aos planos (100), (110) e (200). Como pode ser observado na Figura 5.32 (a), no plano (100) à distância interplanar obtida foi 3,60 nm. Os autores confiam ao etanol um papel de co-solvente, sem mencionar qualquer efeito co-tensoativo.

A Figura 5.32 (c) mostra os difratogramas obtidos por Lebedev e colaboradores (2004). Os autores estudaram a influência do teor de etanol na síntese das sílicas mesoporosas empregando a mesma composição molar utilizada por Liu *et al.*, (2003). Os resultados alcançados mostraram que sem a adição de etanol o material sintetizado é uma típica MCM-41, indicado pelo intenso pico de difração no plano (100) a $2,69^\circ$ e dois outros picos distinguíveis ente 4° e 6° , correspondentes às reflexões (200) e (210), respectivamente. Com adição de 20 mols de etanol, os autores obtiveram a fase cúbica, MCM-48, identificada no difratograma por dois picos de difração distintos nos planos (211) e (220) a $2,79^\circ$ e $3,03^\circ$, respectivamente, e uma ampla reflexão à $5,09^\circ$. Comparando os resultados obtidos pelos autores com os resultados apresentados na Figura 5.32 (d) e 5.32 (e), pode-se constatar que houve reprodutibilidade nas sínteses. O difratograma com perfil típico da fase MCM-48, com picos de difração a $2,47^\circ$ e $2,77^\circ$, foi obtido no presente trabalho com emprego de 18 mols de etanol na composição da MR de síntese (4 mols oriundos da hidrólise do TEOS e 14 mols de etanol adicionados).

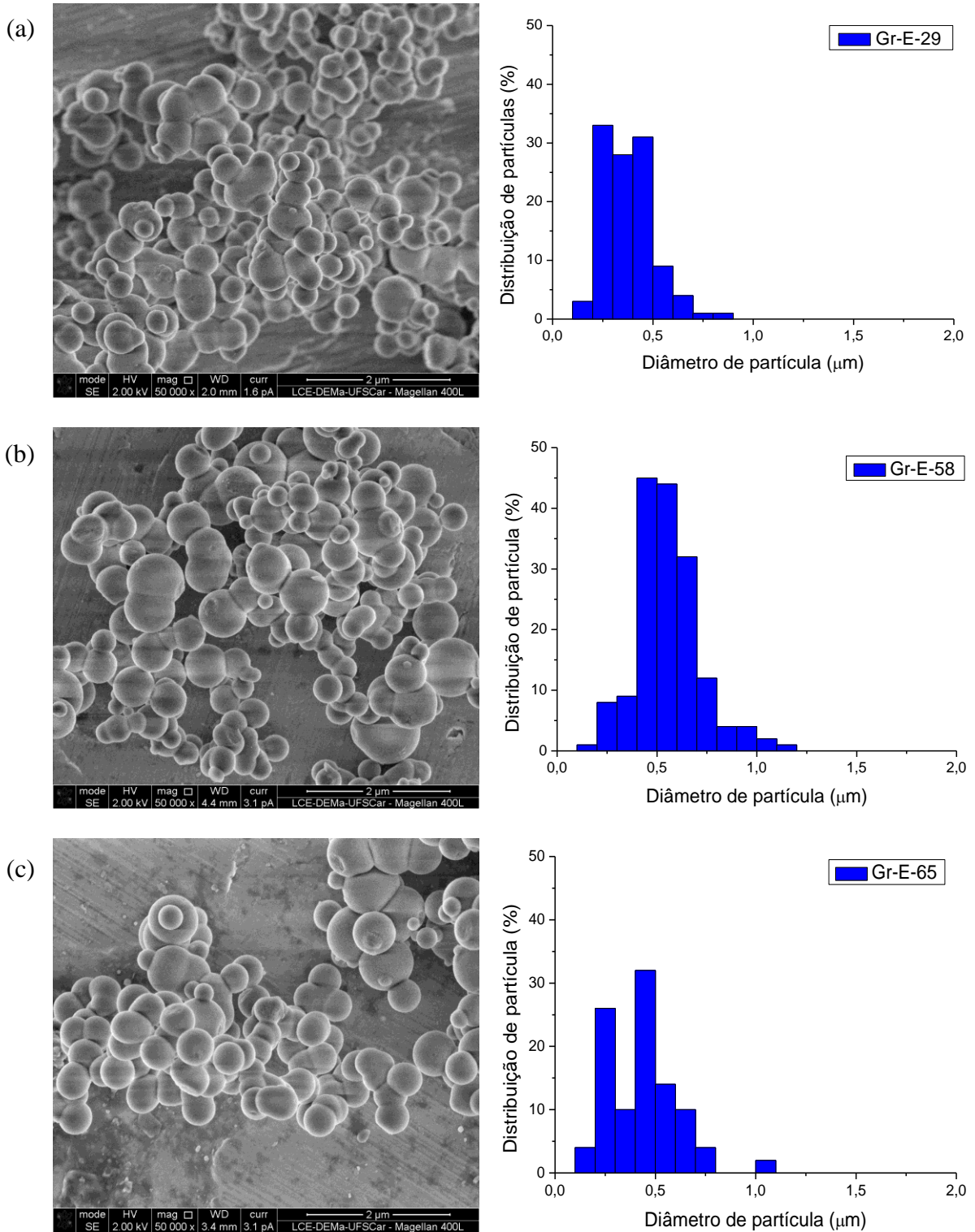
A Figura 5.33 exhibe as micrografias obtidas na presença de baixas concentrações de etanol na síntese das sílicas mesoporosas. Pode-se observar que utilizando 0, 7, e 14 mols de etanol ocorre a formação de partículas irregulares, principalmente nas amostras Gr-E-0 e Gr-E-7, onde não há formato definido. Resultados semelhantes foram obtidos por Liu e colaboradores (2003) para a síntese sem adição de etanol. Na micrografia apresentada na Figura 5.33 (c) as partículas apresentam um aglomerado de partículas não homogêneas.

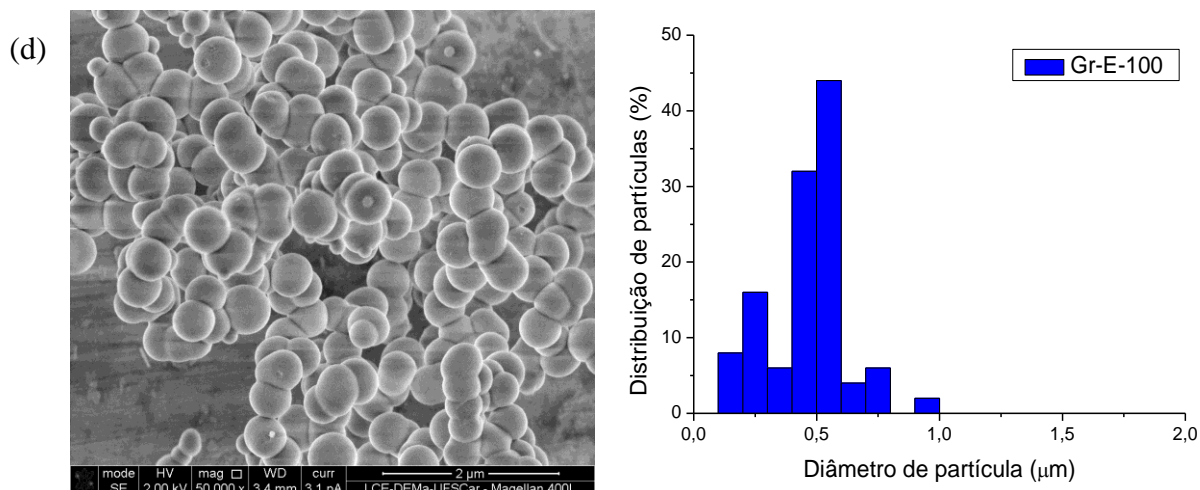
Figura 5.33. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol: (a) Gr-E-0, (b) Gr-E-7, (c) Gr-E-14 e (d) obtida por Liu *et al.*, (2003) sem adição de etanol.



Na Figura 5.34 é possível observar a influência de maiores quantidades de etanol na morfologia das sílicas obtidas. Para a amostra Gr-E-29 percebe-se que ocorre a formação de partículas que consistem principalmente de esferas, embora ainda haja uma grande quantidade de partículas com formato indefinido. O histograma mostra que o diâmetro das esferas está distribuído em torno de 0,37 μm. O aumento do teor de álcool resulta na formação de partículas mais regulares com maior definição, como pode ser observado nas Figuras 5.34 (b), (c) e (d). Nessas condições, os histogramas mostram esferas com diâmetros distribuídos em torno de 0,50 μm para 58 e 65 mols adicionados e 0,55 μm para 100 mols adicionados à MR de síntese.

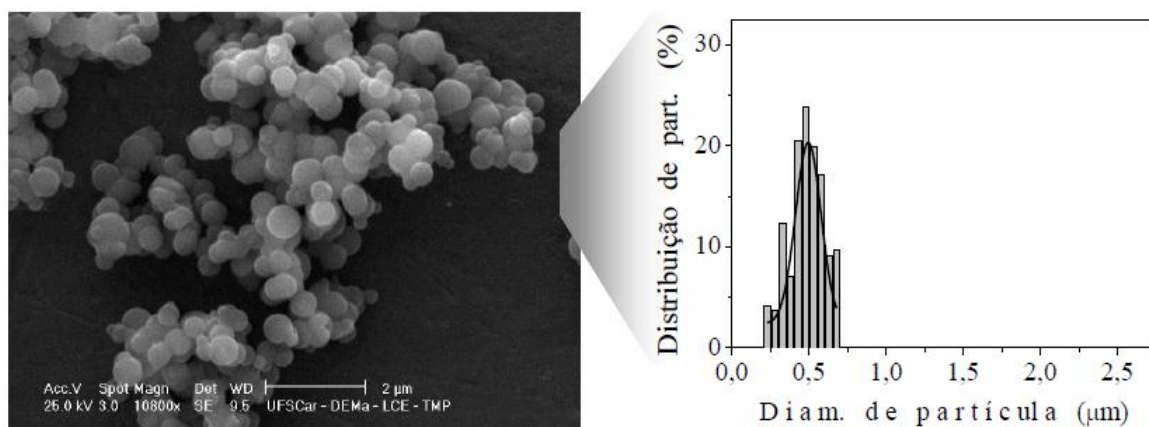
Figura 5.34. Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do tamanho das partículas das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol: (a) Gr-E-29, (b) Gr-E-58, (c) Gr-E-65 e (d) Gr-E-100.





Martins (2008) relata a formação da CTA-MCM-41 pelo método de Grün *et al.*, (1999) com emprego de 28 mols de etanol. Os resultados alcançados mostram que as partículas apresentaram formato esférico e com diâmetro médio distribuído em torno de 0,50 μm (Figura 5.35).

Figura 5.35. Microscopia eletrônica de varredura da amostra CTA-MCM-41 e distribuição do tamanho das partículas (MARTINS, 2008).

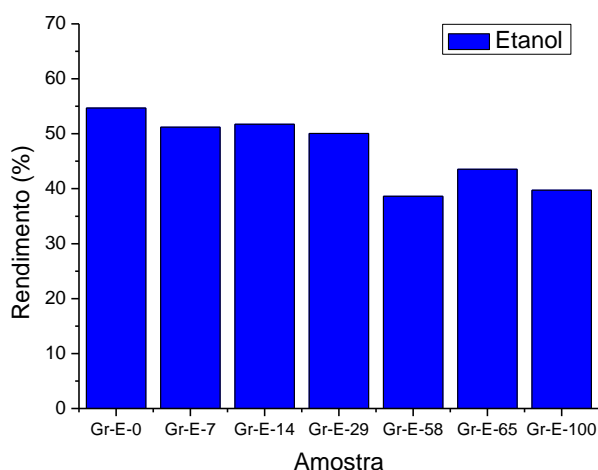


Conforme citado anteriormente, a morfologia das partículas (formato irregular ou esférico) depende do equilíbrio entre a taxa de polimerização das micelas envolvidas por silicato e a taxa da formação da estrutura. Em concentrações elevadas de álcool a polimerização é lenta e o crescimento das partículas é impulsionado pelas forças de tensão superficial global de modo a minimizar sua energia livre de superfície levando à formação de esferas. Em contrapartida, em baixas concentrações de álcool a polimerização será rápida e a

morfologia será controlada pela deposição das espécies silicato em uma região específica, resultando em crescimento não uniforme de aglomerados (CHAN *et al.*, 2001).

O rendimento das amostras foi calculado com uso da Equação 5.2 e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.36. É possível observar que o rendimento das partículas sintetizadas com baixos teores de etanol foi maior. A amostra Gr-E-0 apresenta rendimento de 54,7 % enquanto que as amostras Gr-E-58 e Gr-E-100 apresentam rendimento de 38,6 % e 39,7 %, respectivamente. Como relatado anteriormente, em maiores teores de álcool na síntese das sílicas, a hidrólise do TEOS é retardada, com isso ocorre uma diminuição do rendimento da sílica formada, possivelmente, devido à diminuição do potencial de condensação do surfactante, causado pela presença de álcool na interface inorgânica-orgânica (HUO *et al.*, 1996).

Figura 5.36. Rendimentos dos materiais sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol.

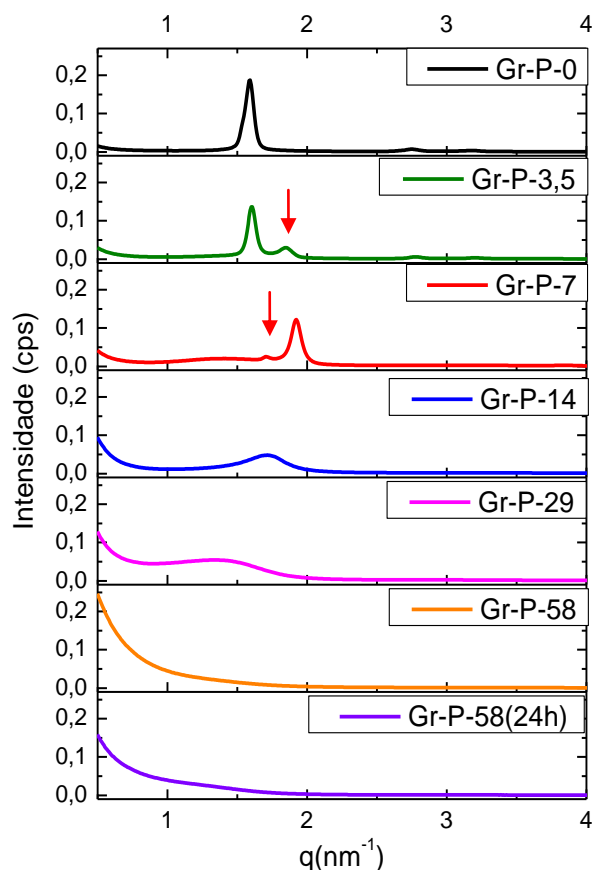


5.2.2.3. Sínteses com emprego de 1-propanol

A Figura 5.37 mostra as curvas de SAXS das amostras sólidas sintetizadas com diferentes teores de 1-propanol. Observa-se que a quantidade de álcool necessária para levar a mudanças nos perfis de espalhamento de SAXS é menor em relação aos demais álcoois estudados. Este efeito ocorre devido ao tamanho da cadeia alquílica do 1-propanol ser maior em relação ao metanol e etanol. Neste caso, a amostra Gr-P-0 (sintetizada sem álcool) foi a única que apresentou estrutura característica de arranjo poroso hexagonal. No espectro das amostras Gr-P-3,5 e Gr-P-7 percebe-se a presença de picos adicionais. Possivelmente, nestas

condições estejam coexistindo a mistura de fases, como será tratado mais adiante pela técnica de difratometria de raios X.

Figura 5.37. Perfis de espalhamento de SAXS das amostras sólidas sintetizadas com diferentes teores de 1-propanol.



Analisando-se a Figura 5.38 é possível observar os diferentes difratogramas das sílicas obtidas. A amostra sintetizada sem adição de álcool apresentou difratograma típico da MCM-41. Aumentando a quantidade adicionada para 3,5 mols, o resultado obtido foi uma amostra que apresenta difratograma com picos de características da fase MCM-41 e MCM-48 (Figura 5.39). Possivelmente, neste caso ocorre a transição de fases (MCM-41 para MCM-48).

Ainda em relação à Figura 5.38, nota-se o deslocamento dos picos principais para ângulos maiores nas amostras sintetizadas com até 7 mols de 1-propanol, caracterizando a contração dos poros. Em contrapartida, com o aumento do teor álcool (a partir de 14 mols), há o deslocamento dos picos para ângulos menores e diminuição da sua intensidade, indicando a expansão dos poros (ver Tabela 5.10).

Figura 5.38. Difratogramas de raios X de diferentes fases formadas pelas sínteses baseadas no método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol:

(a) difratogramas dispostos separadamente e (b) difratogramas sobrepostos.

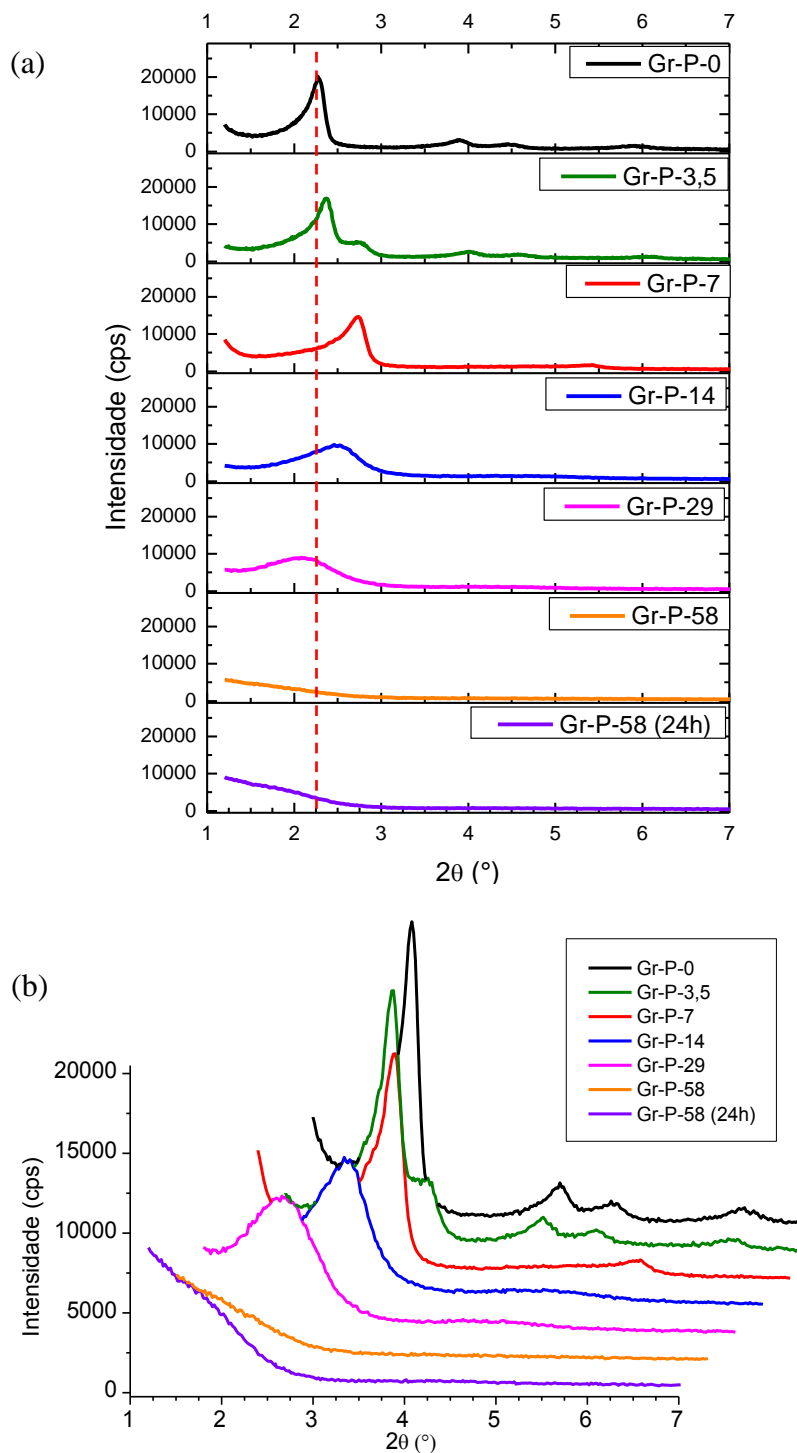
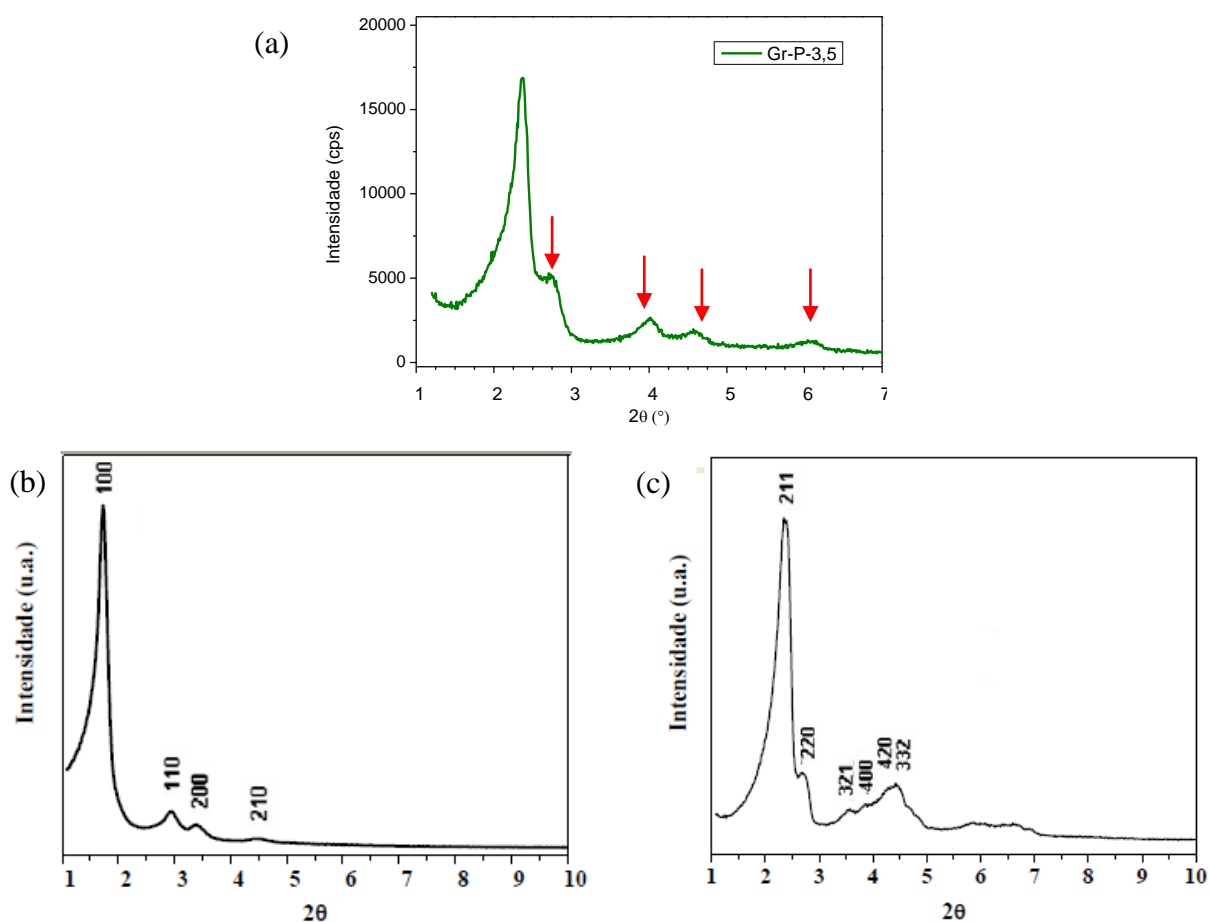


Figura 5.39. Difratoograma de raios X das amostras: (a) Gr-P-3,5; obtidas por Fabiano (2010a) (b) CTA-MCM-41 e (c) CTA-MCM-48.



O comportamento do 1-propanol na síntese desses materiais difere em relação aos demais álcoois estudados. Possivelmente, em elevados teores (a partir de 14 mols), as moléculas de álcool assumam papel de co-surfactante, que em teores maiores ainda (58 mols) acabam impedindo a formação das micelas, devido às interações da molécula de 1-propanol com a parte hidrofóbica do surfactante. E como mencionado anteriormente, elevados teores de álcool provocam o retardo da hidrólise do TEOS (HUO *et al.*, 1996).

Foi realizada síntese em 24 h (amostra denominada Gr-P-58 (24h)). No entanto o aumento do tempo de síntese não foi suficiente para formação da sílica mesoporosa. O que se observa é um leve aumento nos valores da intensidade, contudo, não o bastante para ocorrer a formação dos picos de difração característicos de materiais mesoporosos organizados.

Tabela 5.10. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de difratometria de raios X dos catalisadores sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol.

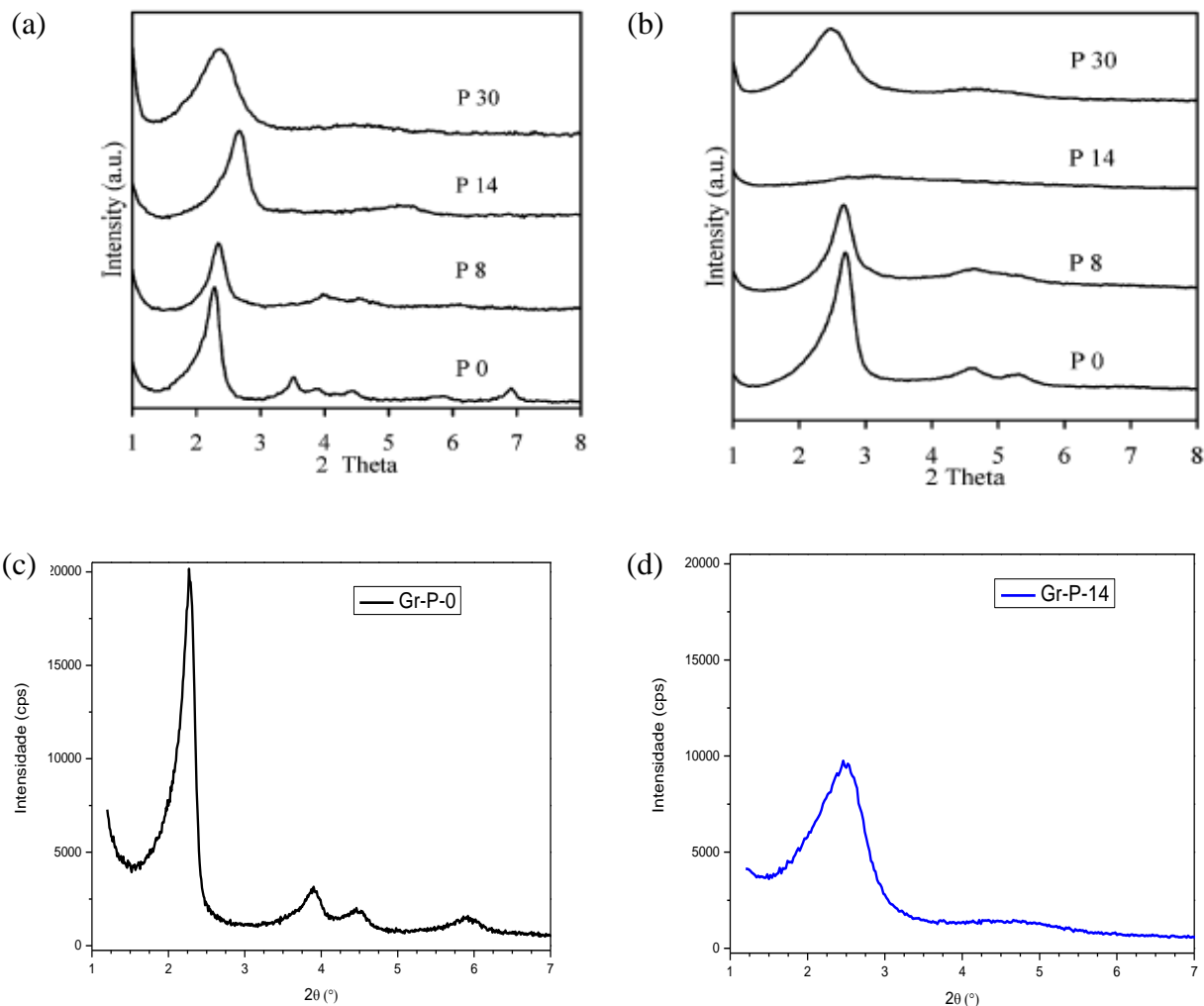
Testes Realizados	Sílicas Mesoporosas Obtidas	2 θ (°)	d _{hkl} (nm)	GO (%)*
Gr-P-0	CTA-MCM-41	2,27	3,90	100
Gr-P-3,5	CTA-SiO ₂	2,37	33,73	83,6
Gr-P-7	CTA-SiO ₂	2,74	3,22	72,3
Gr-P-14	CTA-SiO ₂	2,56	3,60	47,6
Gr-P-29	CTA-SiO ₂	2,08	4,25	44,6
Gr-P-58	-	-	-	-
Gr-P-58 (24h)	-	-	-	-

* A amostra Gr-P-0 foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

A partir da Figura 5.40 é possível comparar os difratogramas obtidos no presente trabalho e os resultados relatados por Liu *et al.*, (2003). De acordo com os autores, adicionando 14 mols de 1-propanol na síntese, o resultado é a formação da fase lamelar. Isso foi constatado a partir dos difratogramas, devido ao desaparecimento do pico principal de difração após a etapa de calcinação (Figura 5.40 (b)).

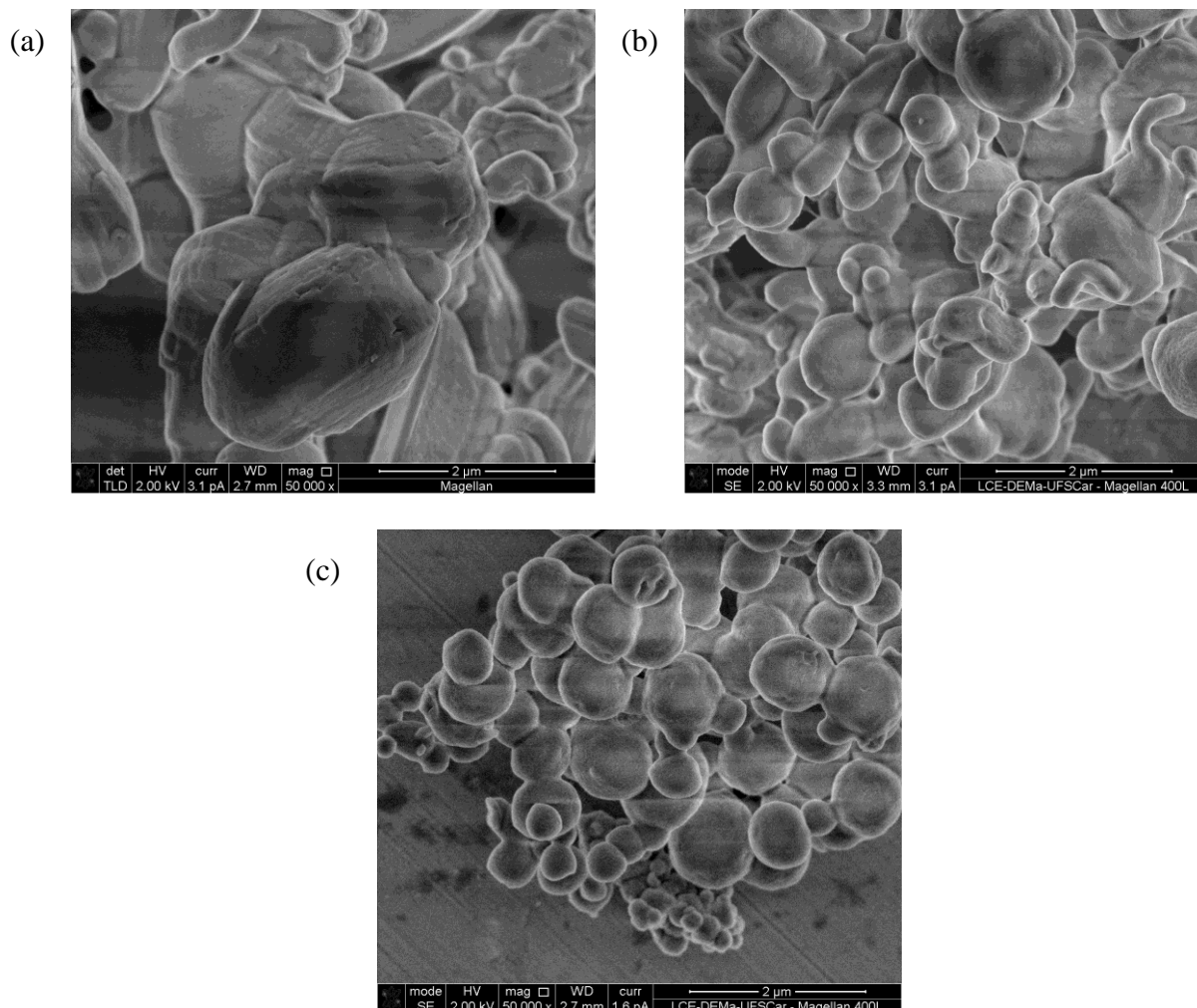
Ågren e colaboradores (1999) demonstraram a transição da estrutura hexagonal MCM-41 para fase lamelar, adicionando à mistura reacional pequenas quantidades de álcoois, como butanol e hexanol. Os resultados alcançados mostraram, primeiramente, a formação da fase hexagonal e em sequência a fase lamelar. Eles atribuíram esse fenômeno às propriedades hidrofóbicas das moléculas de grandes álcoois, que incorporam nas micelas do direcionador orgânico e adotam o papel de co-surfactante.

Figura 5.40. Difratogramas de raios X das diferentes fases obtidas por Liu e colaboradores (2003): (a) não calcinados, (b) calcinados; e obtidos no presente trabalho: (c) Gr-P-0 e (d) Gr-P-14.



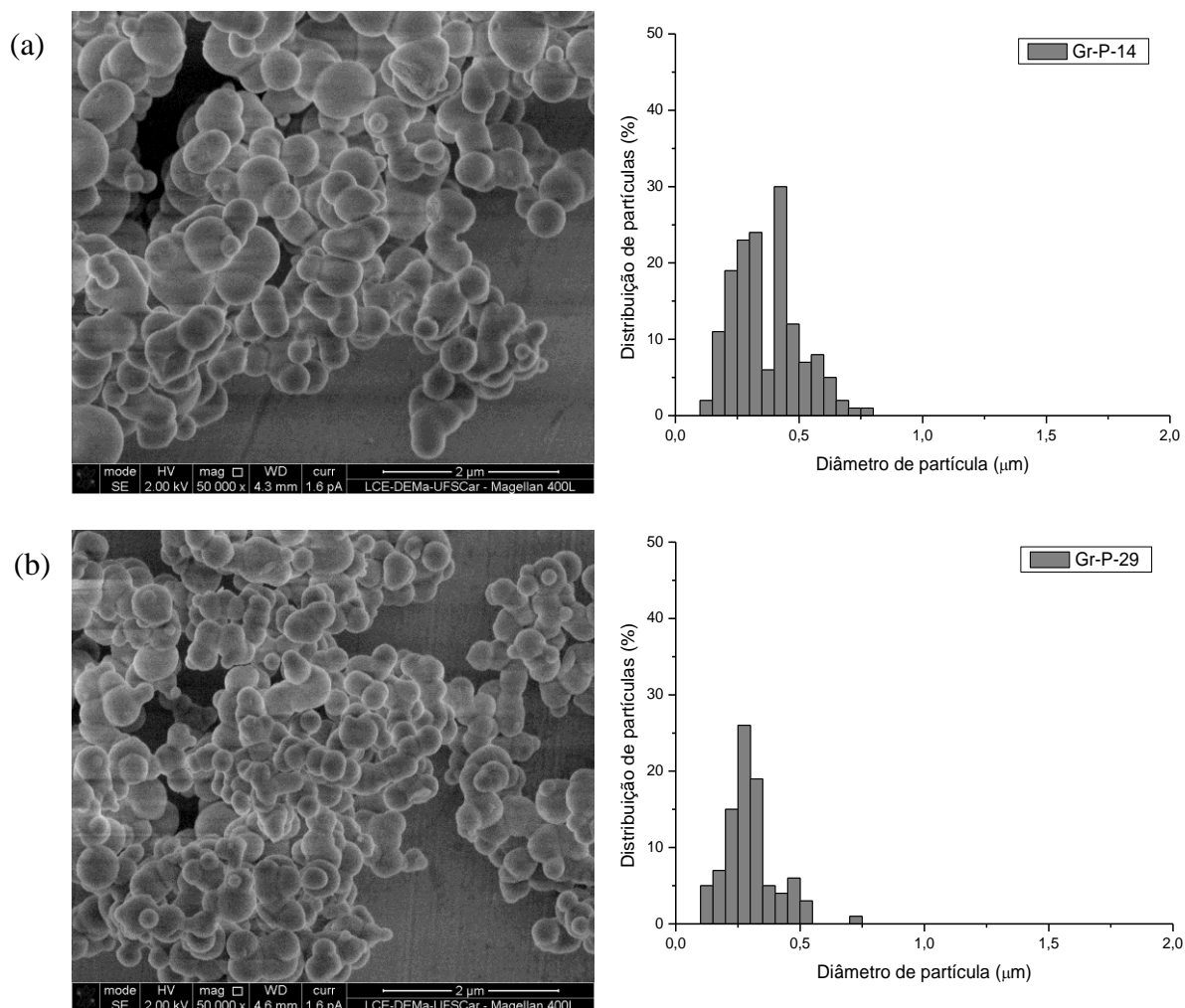
A Figura 5.41 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas com emprego de baixos teores de 1-propanol. É possível observar que a amostra Gr-P-0 apresenta partículas com morfologia irregular. Aumentando o teor de 1-propanol para 3,5, nota-se a formação de esferas, porém ainda haja partículas não definidas. Com uso de 7 mols de 1-propanol, ocorre a formação de esferas e algumas partículas com regularidade intermediária.

Figura 5.41. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol: (a) Gr-P-0, (b) Gr-P-3,5 e (c) Gr-P-7.



A Figura 5.42 mostra as imagens obtidas por MEV e a distribuição do diâmetro das esferas sintetizadas com emprego de 14 e 29 mols de 1-propanol. Com relação às amostras Gr-P-14 e Gr-P-29 a distribuição do diâmetro das partículas sem encontram em torno de 0,40 μm , e 0,30 μm , respectivamente. O comportamento, em relação ao tamanho das partículas das amostras sintetizadas com 1-propanol é distinto se comparado com os resultados apresentados para os demais álcoois, onde o aumento do teor resulta no aumento do tamanho das partículas. Neste caso, o aumento da quantidade de 1-propanol atrapalha a sua formação, resultando em partículas menores.

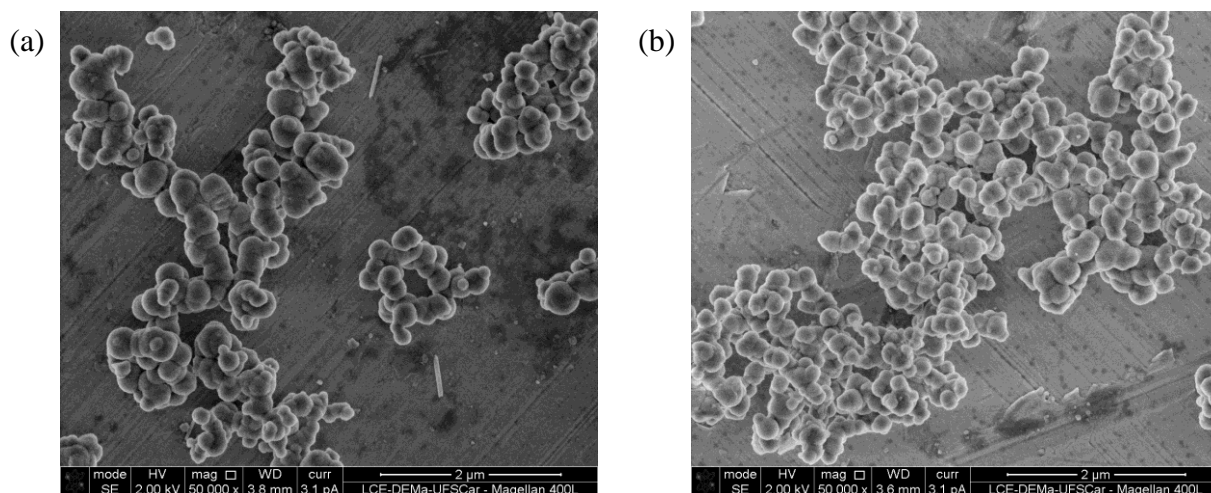
Figura 5.42. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol: (a) Gr-P-14 e (b) Gr-P-29.



As micrografias das amostras sintetizadas com 58 mols de 1-propanol podem ser visualizadas na Figura 5.43. Nessas condições não foi observada formação de partículas com formato definido, tanto para 2 h quanto para 24 h de síntese. As imagens obtidas das amostras Gr-P-58 e Gr-P-58 (24h) mostram que para ambos os casos, o que se observa é um aglomerado de partículas com formato indefinido.

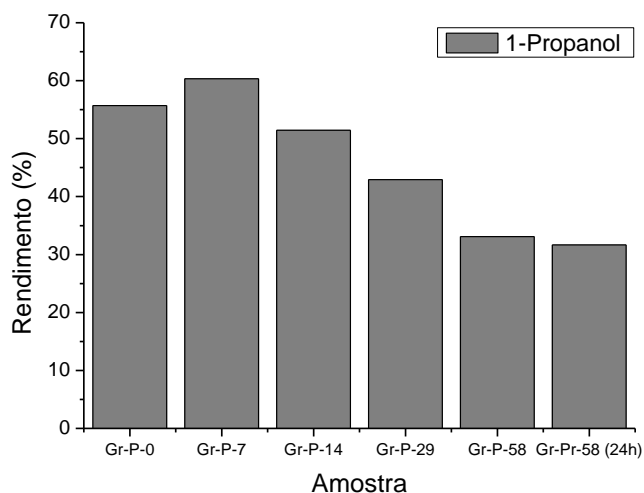
Figura 5.43. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando 1-propanol em diferentes tempos de síntese:

(a) Gr-P-58 e (b) Gr-P-58 (24h).



Quanto ao rendimento, o comportamento para as sínteses utilizando 1-propanol foi semelhante aos resultados obtidos para os outros álcoois (Figura 5.44). O aumento na quantidade levou à diminuição do rendimento, chegando a 31,7 % para a amostra Gr-P-58 (24h).

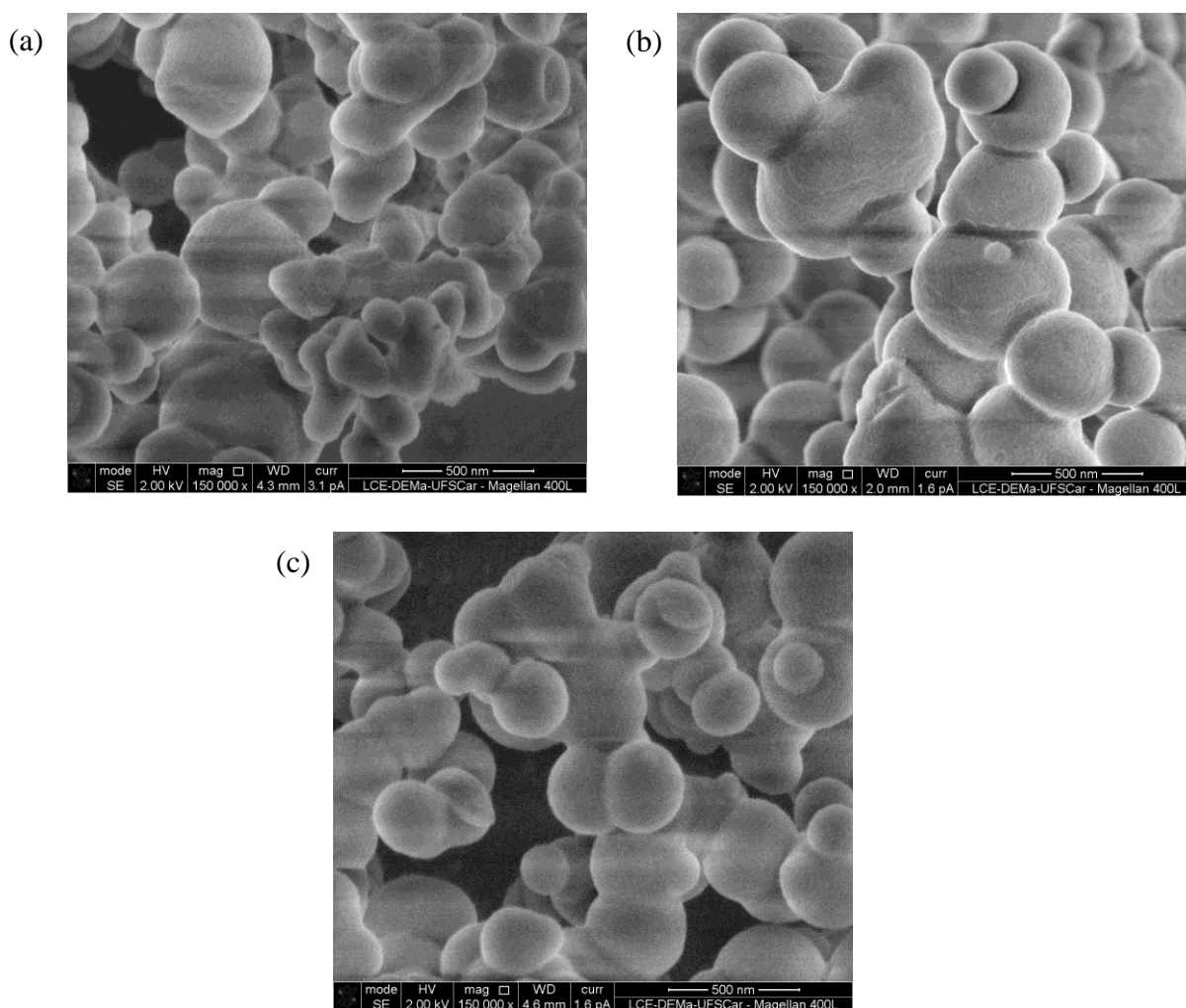
Figura 5.44. Rendimento em sílica das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol.



5.2.2.4. Comparação entre materiais sintetizados com diferentes álcoois

A Figura 5.45 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas com 29 mols de álcool. Em todos os casos estudados, uma comparação entre os materiais obtidos mostra que a quantidade de álcool necessária para a obtenção de morfologias semelhantes irá aumentar com a diminuição do comprimento da cadeia alquílica do álcool.

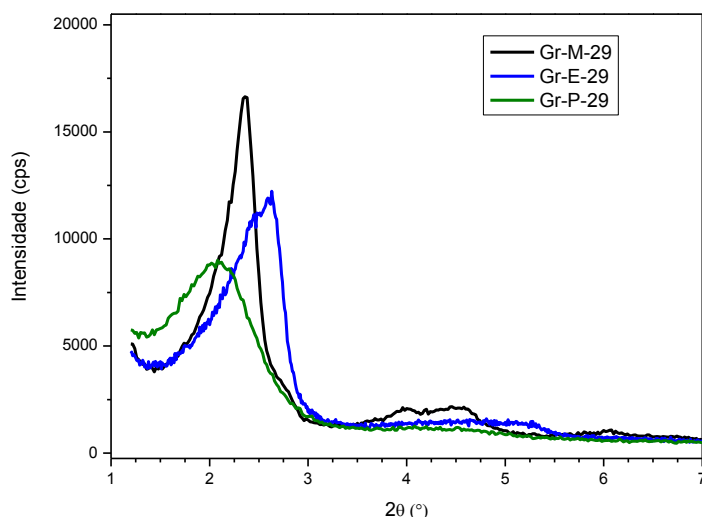
Figura 5.45. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas com emprego de 29 mols: (a) metanol, (b) etanol e (c) 1-propanol.



Os resultados mostram que para diferentes álcoois a mesma quantidade adicionada na síntese (29 mols), leva à formação de materiais com perfis de difração distintos (Figura 5.46). Para o uso de metanol é obtido um material com difratograma típico da MCM-41, com uso de etanol ocorre a formação de um material mesoporoso com pico principal de difração mais

alargado e deslocado para ângulos maiores, características de menor organização e contração dos poros. Possivelmente nesta concentração o etanol já esteja atuando como co-solvente. Em relação à adição de 1-propanol, ocorre a formação um pico de difração alargado e deslocado para ângulos menores, característica da expansão dos poros. Possivelmente, devido ao tamanho da cadeia apolar da molécula de 1-propanol ser maior que a do etanol, a parte hidrofóbica deste álcool esteja interagindo com a cadeia do surfactante, levando à expansão dos poros do material obtido, ou seja, esteja atuando como co-surfactante.

Figura 5.46. Difratomogramas de raios X dos catalisadores sintetizados com 29 mols de álcool.



Em relação às sílicas sintetizadas com 58 mols de álcool, a Figura 5.47 mostra que maiores partículas são obtidas com uso de metanol, seguida por etanol, sendo que as esferas mais bem definidas foram obtidas com uso de etanol (Figura 5.47(b)). Em relação ao emprego 1-propanol (Gr-P-58) as partículas apresentam morfologia pouco regular.

Quanto à estrutura dos materiais obtidos com 58 mols de álcool empregados na síntese, pode-se observar na Figura 5.48 que o pico de difração mais intenso foi da amostra Gr-M-58, onde é possível notar os picos secundários, seguido pela amostra Gr-E-58 que apresentou picos menos intensos e mais alargados, característico de materiais menos organizados. Em relação à utilização de 1-propanol não houve a formação de picos de difração característico dos materiais mesoporosos organizados.

Figura 5.47. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas com 58 mols:
(a) metanol, (b) etanol e (c) 1-propanol.

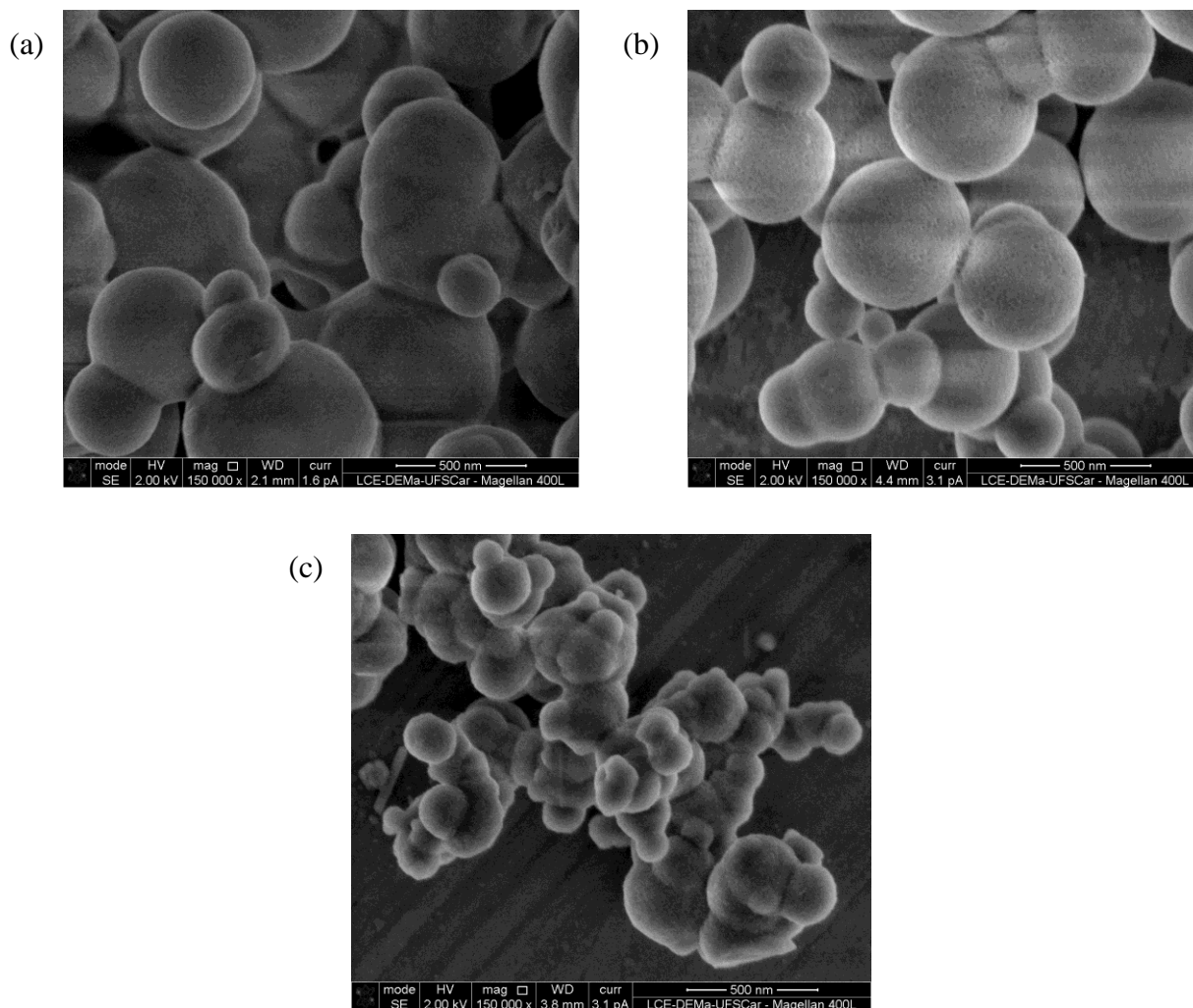
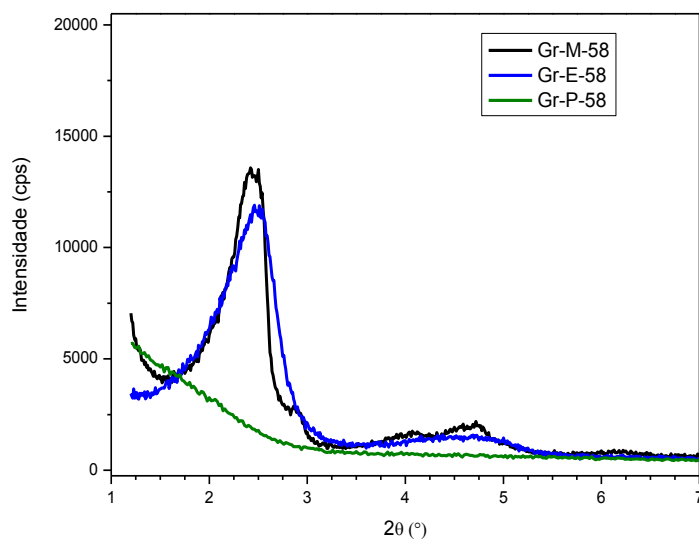


Figura 5.48. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com 58 mols de álcool.



A Figura 5.49 apresenta as micrografias das amostras sintetizadas com 100 mols de álcool, comparando as duas micrografias, é possível notar que ambas as amostras apresentaram partículas em formato de esferas.

Figura 5.49. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas com 100 mols:

(a) metanol e (b) etanol.

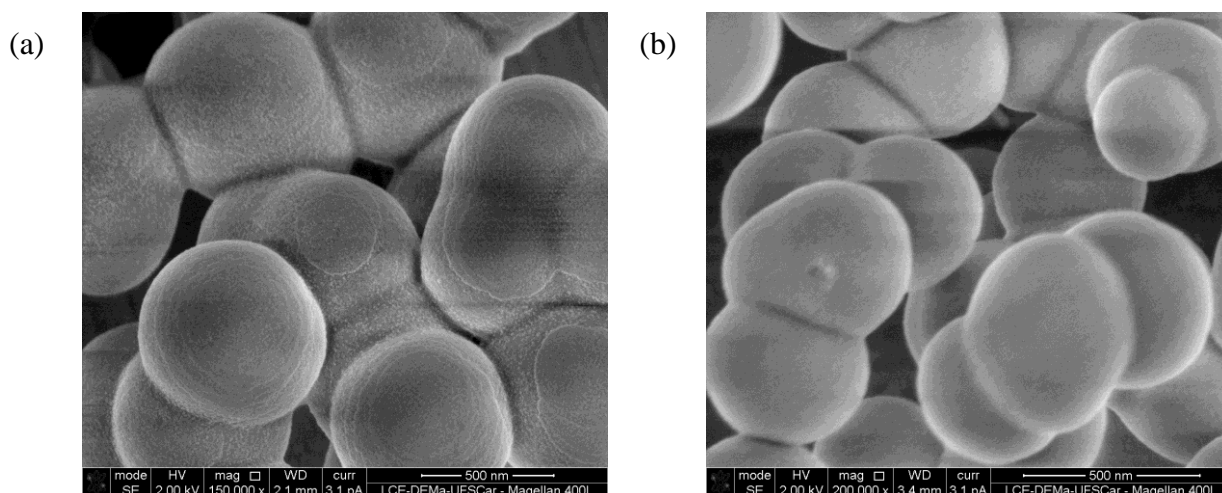
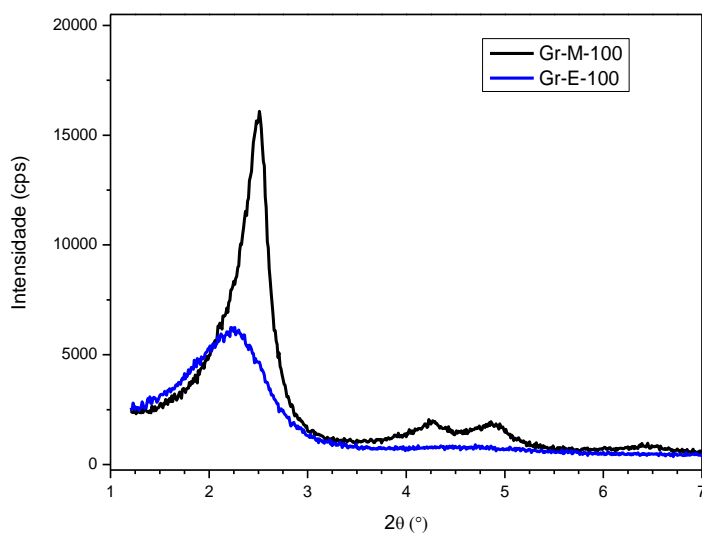


Figura 5.50. Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas com 100 mols.



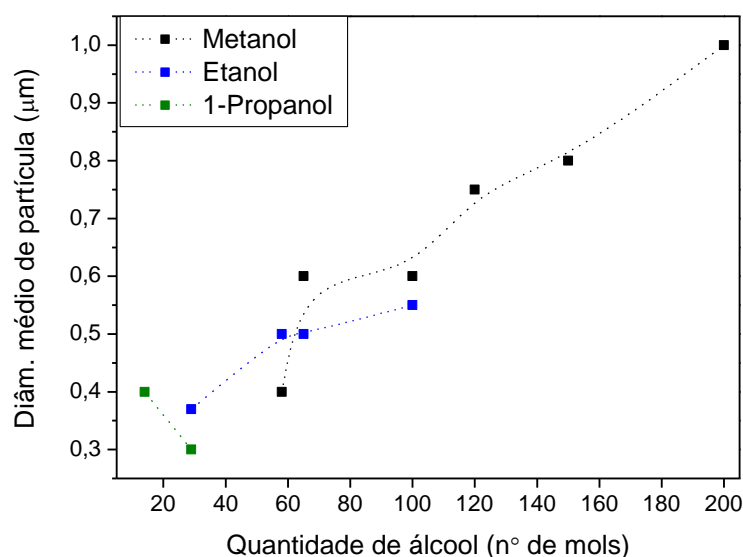
Entretanto em relação à estrutura, os difratogramas desses materiais (Figura 5.50) mostram que as sílicas obtidas apresentam características distintas. Com relação à amostra sintetizada com metanol, pode-se observar claramente o difratograma com intenso pico principal referente ao plano (100) a $2,51^\circ$ e dois picos entre 4° e 5° correspondentes aos planos (110) e (200), ou seja, típico difratograma da MCM-41. Quanto à amostra sintetizada com

etanol, observa-se apenas um pico de difração mais alargado e com menor intensidade a $2,26^\circ$, características de uma sílica mesoporosa com poros mais expandidos e menos organizados.

O tamanho da molécula de álcool aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquílica, tornando evidente que menor quantidade de álcool será necessária para os álcoois com cadeias maiores. Segundo Liu e colaboradores (2003), isso explica as diferenças observadas entre as concentrações álcool empregadas para a formação de novas fases. De acordo com os autores, o caráter hidrofóbico de álcoois com cadeia carbônica longa exerce efeito sobre a taxa de hidrólise do TEOS e afetam indiretamente formação das micelas e consequentemente, da fase mesoporosa formada.

A Figura 5.51 mostra o diâmetro médio das esferas em função do teor de álcool. Percebe-se que o tamanho de cadeia alquílica interfere no tamanho das partículas. Em relação às partículas sintetizadas com metanol e etanol, o aumento da quantidade resulta na formação de esferas maiores, chegando ao diâmetro médio de $1\mu\text{m}$ com 200 mols de metanol empregados. No entanto, com uso de 1-propanol o aumento da quantidade leva à formação de partículas menores. Neste caso, como mencionado anteriormente, a presença de maior quantidade de álcool na síntese desses materiais dificulta a hidrólise do TEOS. Possivelmente, a presença de álcool na interface inorgânica-orgânica retarda o potencial de condensação do surfactante-sílica (HUO *et al.*, 1996), provocando alterações estruturais e morfológicas nas sílicas para os diferentes álcoois empregados.

Figura 5.51. Diâmetro médio das partículas em função do teor de diferentes álcoois.



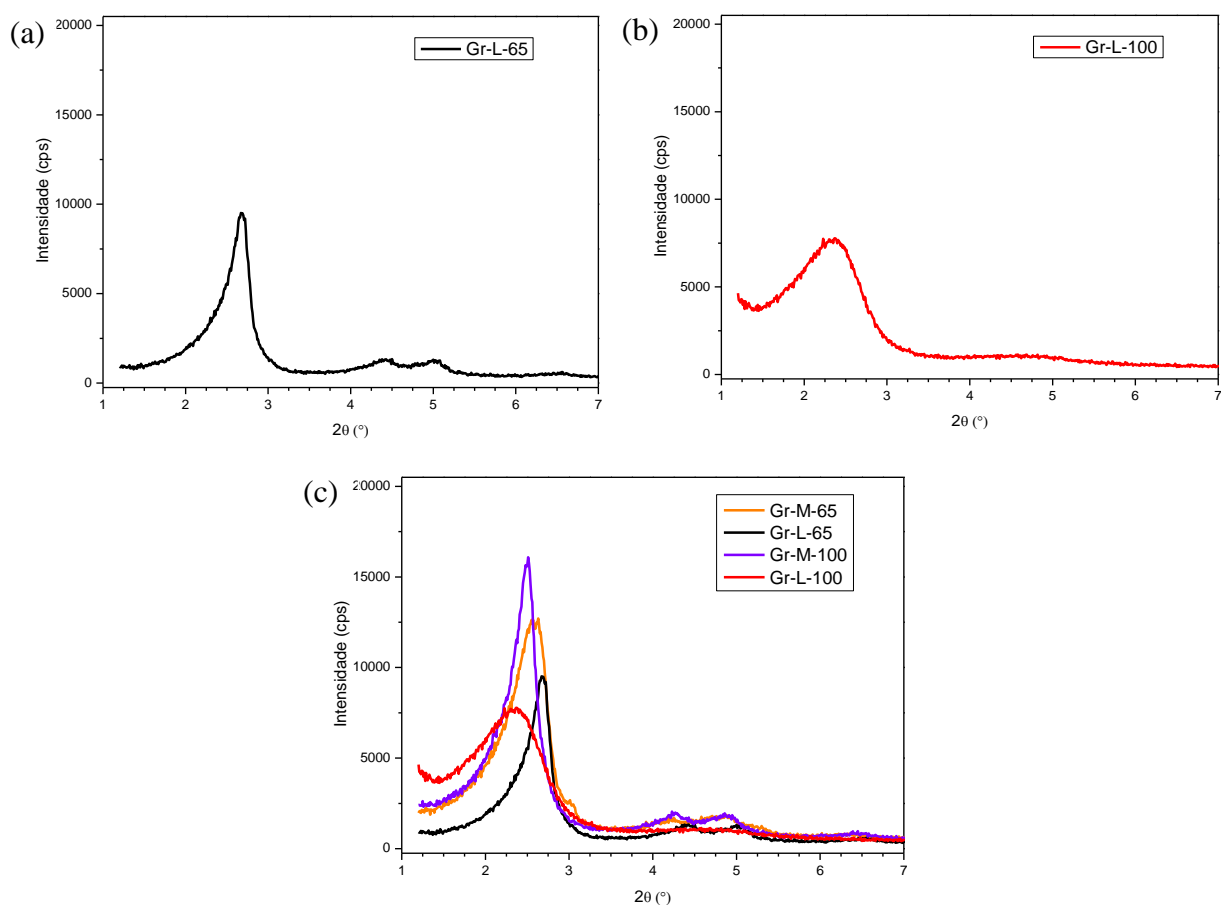
5.2.2.5. Sínteses com teor fixo de líquido

A Figura 5.52 exibe os resultados obtidos a partir da composição molar com teor de líquido (água + metanol) fixo. Observa-se a formação de difratograma com perfil típico da fase MCM-41 para a amostra Gr-L-65 (Figura 5.52 (a)). No entanto, o aumento do teor de álcool (amostra Gr-L-100) resulta na formação de material com difratograma típico de uma sílica mesoporosa com menor grau de organização, caracterizado pela diminuição da intensidade e alargamento dos picos de difração.

Os parâmetros estruturais dos materiais obtidos podem ser observados na Tabela 5.11. Nota-se a diminuição do grau de organização das amostras Gr-L-65 e Gr-L-100 em relação às sílicas Gr-M-65 e Gr-M-100. Em todos os casos o aumento do teor de metanol resulta na diminuição do grau de organização.

Figura 5.52. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com teor fixo de líquido:

(a) Gr-L-65, (b) Gr-L-100; (c) Comparação entre os diferentes teores de metanol.



Na Tabela 5.11 é possível observar ainda que a distância interplanar da amostra Gr-L-65 é menor em comparação com as demais amostras, indicando a contração dos mesoporos. Provavelmente neste caso o metanol esteja atuando como co-solvente provocando a diluição das micelas tornando-as menores. Em contrapartida, a amostra Gr-L-100 apresentou maior distância interplanar, resultado do deslocamento do ângulo de difração para menores valores, indicando a expansão dos poros (efeito co-surfactante do álcool).

Tabela 5.11. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de difratometria de raios X dos catalisadores sintetizados com teor fixo de líquido e teor fixo de água.

Testes Realizados	Sílicas Mesoporosas Obtidas	2θ (°)	d_{hkl} (nm)	GO (%)*
Gr-M-65	CTA-SiO ₂	2,63	3,36	63,0
Gr-L-65	CTA-MCM-41	2,67	3,31	47,2
Gr-M-100	CTA-MCM-41	2,51	3,52	79,8
Gr-L-100	CTA-SiO ₂	2,37	3,73	38,6

* A amostra Gr-M-0 foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

Os rendimentos das partículas podem ser comparados a partir da Figura 5.53. Em todos os casos estudados percebe-se que o rendimento diminui à medida que se aumenta o teor de álcool empregado na MR de síntese (chegando a 38,9 % para amostra Gr-L-100). Possivelmente a velocidade da hidrólise do TEOS seja menor para as amostras sintetizadas com teor fixo de líquido, uma vez que o teor de água nesses casos é menor (79 e 44 mols de água para as amostras Gr-L-65 e Gr-L-100, respectivamente), resultando em menores rendimentos.

Quanto à morfologia, as partículas correspondentes à amostra Gr-L-65 apresentaram formato de partículas com aspecto ‘achatado’ e outras em formato de esferas, sendo que o diâmetro médio destas últimas encontra-se distribuído em torno de 0,55 μm (Figura 5.54 (a)). Aumentando a quantidade de metanol adicionado a síntese com teor de líquido constante (amostra Gr-L-100), resultou na formação de esferas com diâmetro médio distribuído em torno de 0,70 μm (Figura 5.54 (b)).

Figura 5.53. Rendimento das amostras sintetizadas com teor fixo de líquido (Gr-L-65 e Gr-L-100) e teor fixo de água (Gr-M-65 e Gr-M-100).

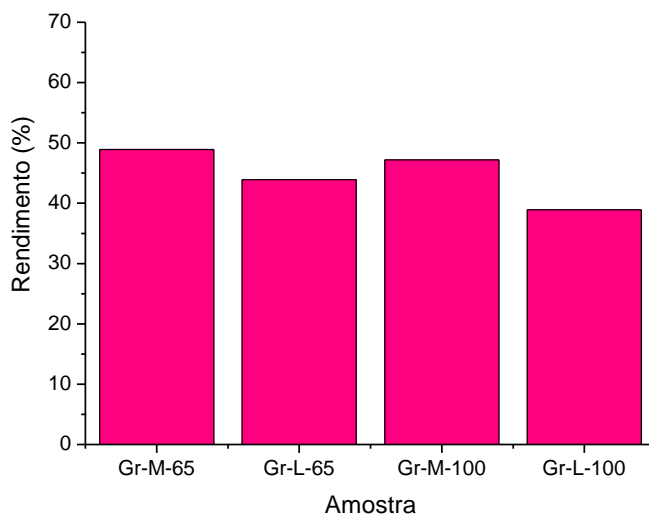
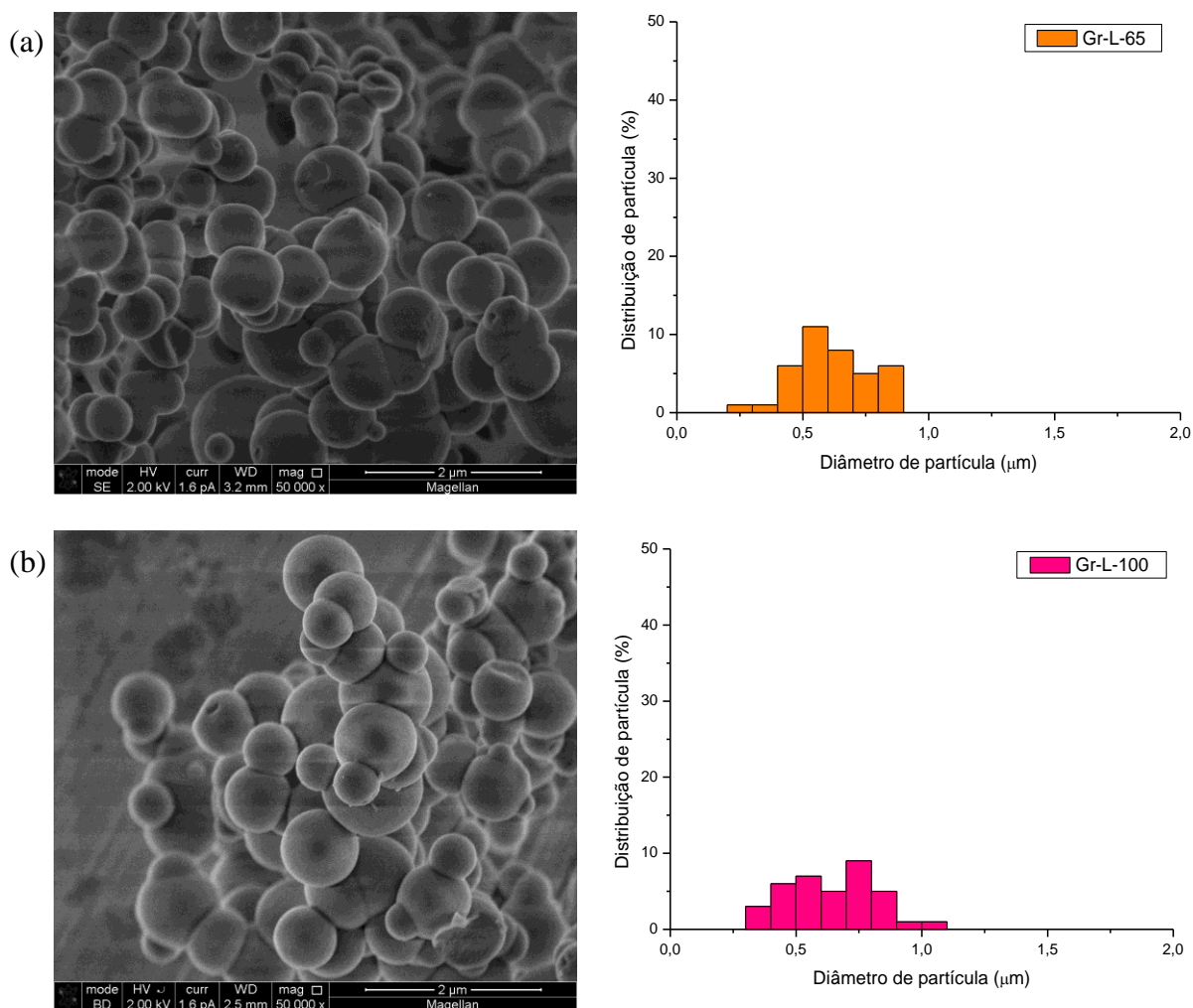


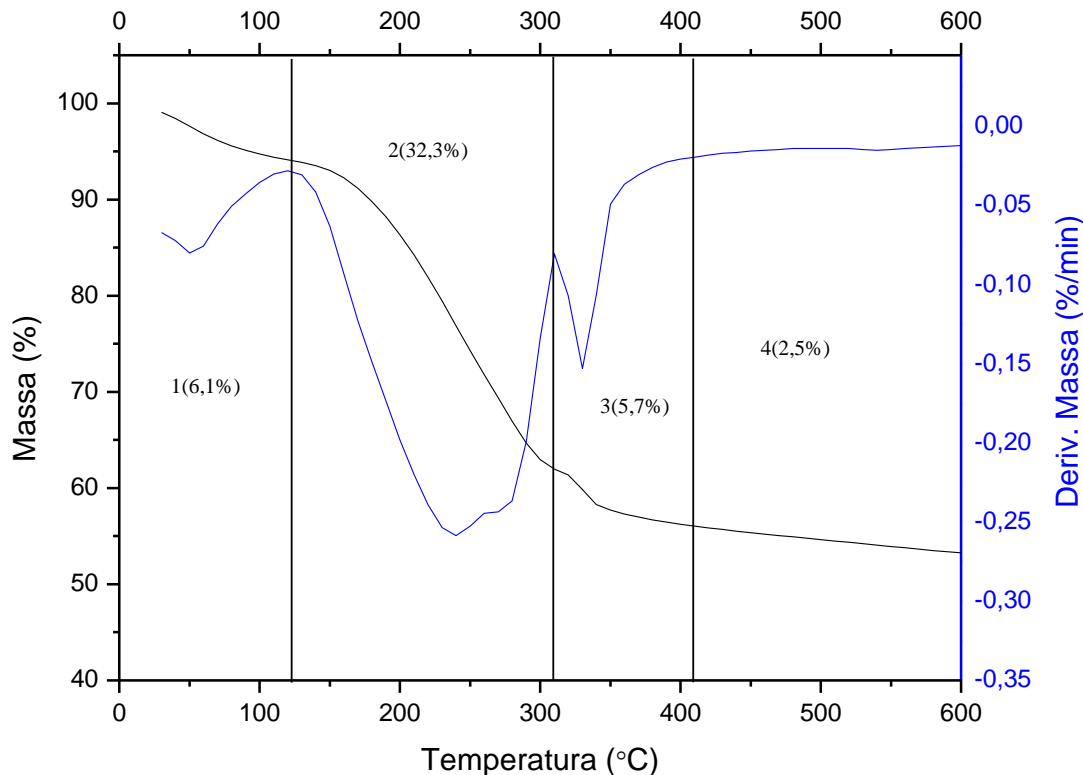
Figura 5.54. Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do diâmetro das amostras sintetizadas com teor fixo de líquido: (a) Gr-L-65 e (b) Gr-L-100.

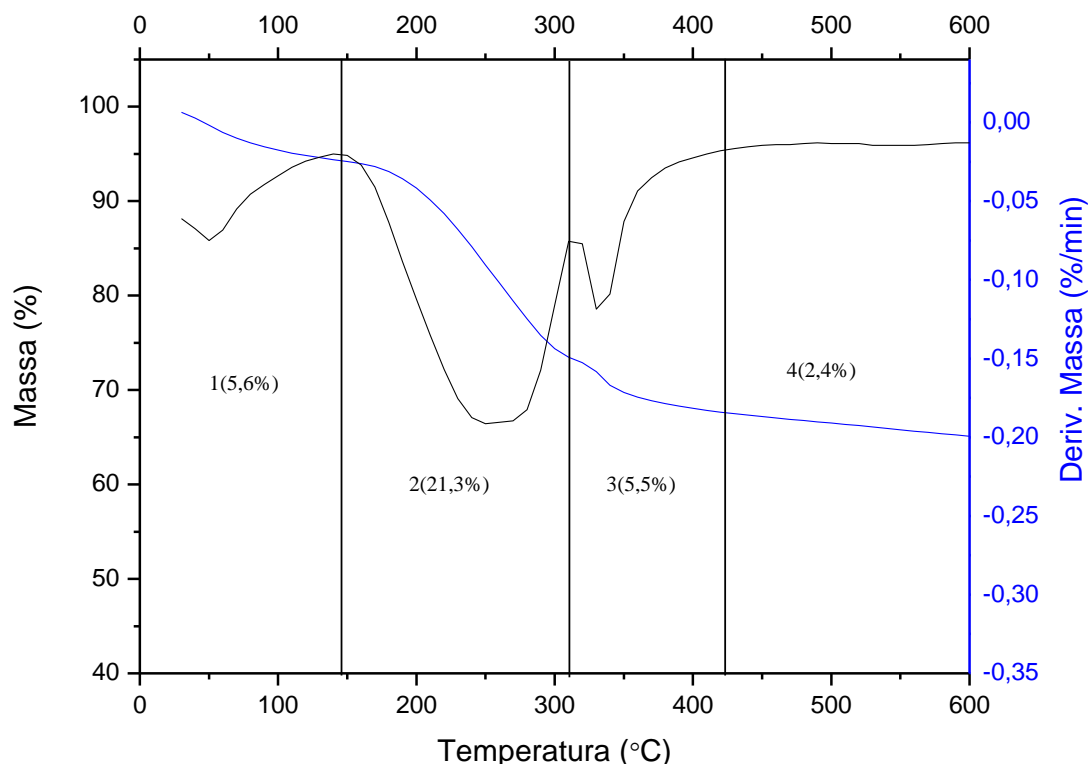


Assim, constata-se que em relação às amostras Gr-M-65 e Gr-M-100, as sílicas formadas a partir de soluções com composição molar de líquido fixa, apresentam morfologia esférica, com diâmetro médio maior. Uma vez que as partículas correspondentes às amostras Gr-M-65 e Gr-M-100 apresentaram esferas com diâmetro em torno de 0,40 μm e 0,60 μm , respectivamente.

As termogravimetrias das amostras Gr-L-65 e Gr-L-100 são exibidas na Figura 5.55. Percebe-se a presença das quatro regiões de perda de massa. A perda de massa referente à água fisissorvida (região 1) foi de aproximadamente 6 % para ambas as amostras. Na região 2 (decomposição de material orgânico) a perda foi maior na amostra Gr-L-65 (32,31%) mostrando que essa amostra apresenta maior quantidade de material orgânico em sua estrutura. Quanto as regiões 3 e 4 (correspondentes a perda de material proveniente da combustão dos compostos orgânicos residuais e perda de água devido à condensação dos grupos silanóis, respectivamente) os valores foram semelhante para ambas as amostras avaliadas.

Figura 5.55. Análise termogravimétrica das amostras: (a) Gr-L-65 e (b) Gr-L-100.





A Figura 5.56 apresenta os resultados obtidos por Zhao *et al.*, (1997) para CTA-MCM-41. Nota-se a presença de quatro regiões de perda de massa, como mencionado no presente trabalho.

Figura 5.56. TGD e ATG da CTA-MCM-41(ZHAO *et al.*, 1997).

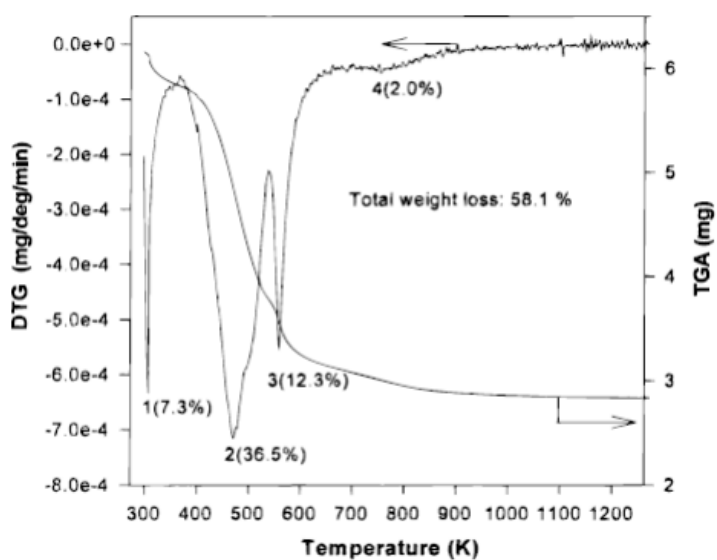
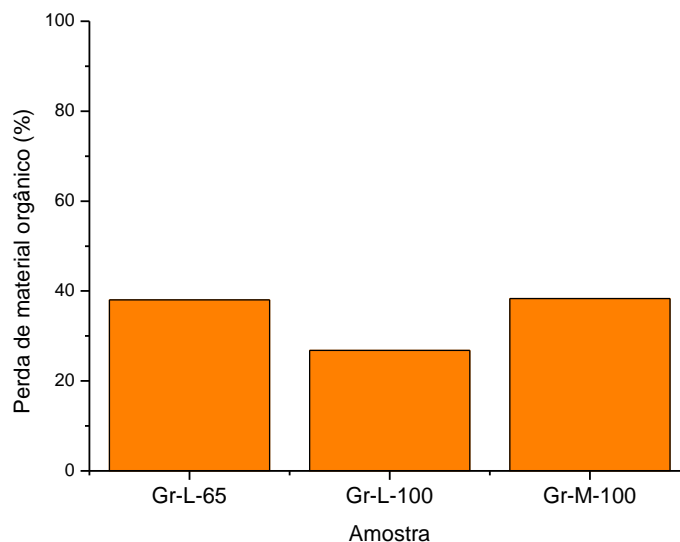
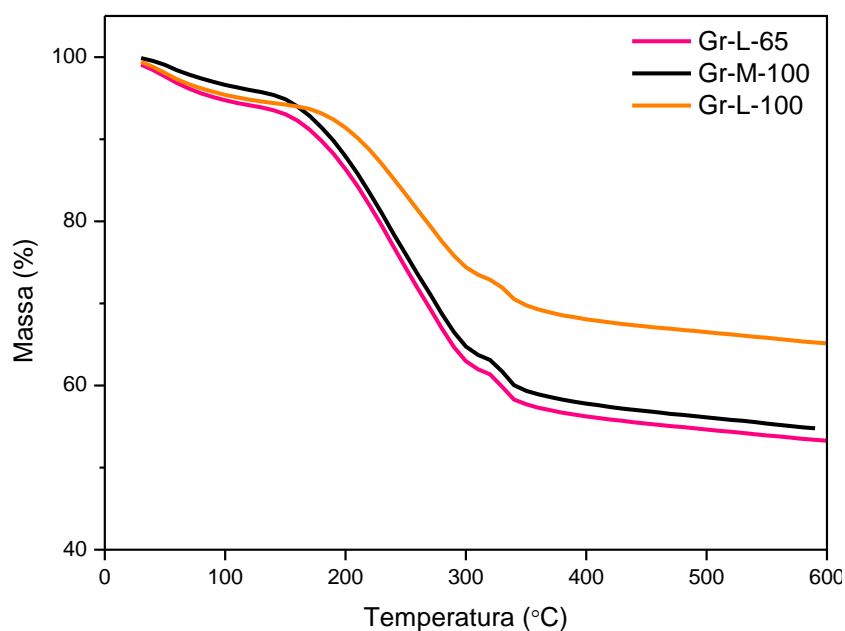


Figura 5.57. Perda de material orgânico das amostras Gr-L-65, Gr-L-100 e Gr-M-100.

A partir dos resultados da perda de massa correspondentes as regiões 2 e 3 foram calculadas as perdas de material orgânico para as amostra Gr-L-65 e Gr-L-100 e comparados com a amostra Gr-M-100 (a análise termogravimétrica desta amostra será tratada com maiores detalhes no decorrer do trabalho). Observa-se na Figura 5.57 que a amostra Gr-M-100 apresentou maior perda de material orgânico, seguido pela amostra Gr-L-65. Deste modo, pode-se constatar que a diminuição do teor de líquido empregado nas sínteses não favorece a formação de materiais com maior quantidade de material orgânico (cátions CTA⁺).

Figura 5.58. Termogramas das amostras: Gr-L-65, Gr-L-100 e Gr-M-100.

As perdas de massa entre as amostras sintetizadas com teor fixo de líquido (água e metanol) e teor fixo de água (Gr-M-100) podem ser comparadas a partir da Figura 5.58. Observa-se que a amostra Gr-L-100 apresenta menor perda de massa e que as perdas das amostras Gr-L-65 e Gr-M-100 são semelhantes.

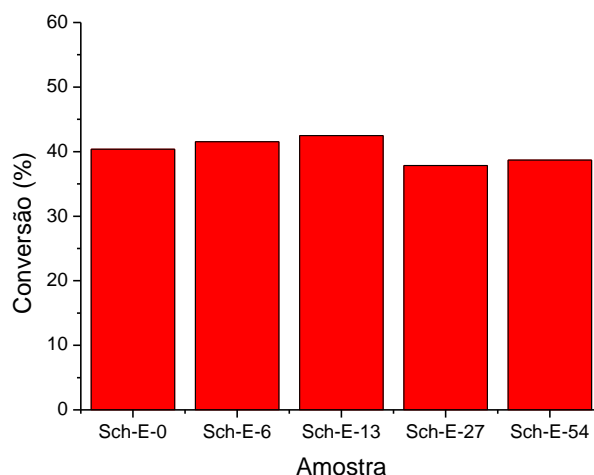
5.3. Avaliação Catalítica

A seguir serão apresentados os resultados da avaliação catalítica das sílicas mesoporosas com seus poros ocluídos por direcionador orgânico testadas na reação de transesterificação de monoéster.

5.3.1. Avaliação catalítica em mini reatores

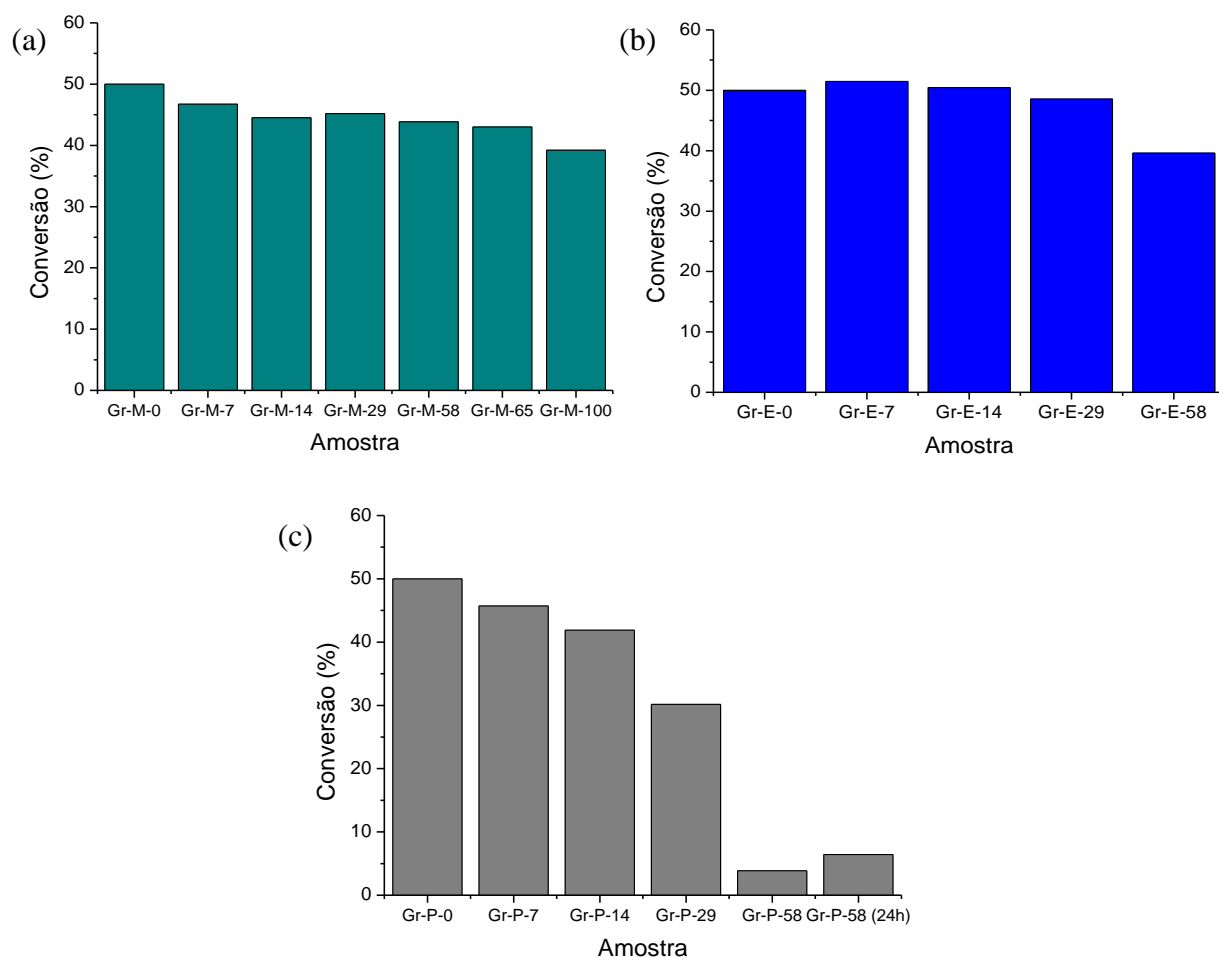
A Figura 5.59 apresenta os resultados da reação modelo de transesterificação realizada em mini reatores com emprego das sílicas sintetizadas pelo método de Schumacher e colaboradores (1999). Foram obtidas conversões em torno de 40 % com emprego de todas as amostras testadas, sendo os melhores resultados alcançados com emprego dos catalisadores Sch-E-6 e Sch-E-13, com conversões de 41,5 % e 42,5 %, respectivamente. Quanto aos catalisadores sintetizados com maior teor de etanol, foram obtidos 37,8 % e 38,7 % de conversão para Sch-E-27 e Sch-E-54, respectivamente.

Figura 5.59. Atividade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas pelo método de Schumacher (1999) com variação do teor de etanol.



Os mesmos testes foram realizados com as amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999), e os resultados estão apresentados na Figura 5.60. A avaliação catalítica com os catalisadores sintetizados com metanol mostrou que houve uma diminuição da conversão com o aumento do teor de metanol, passando de 50 % com uso da amostra Gr-M-0 para 39,3 % com a amostra Gr-M-100.

Figura 5.60. Atividade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas pelo método de Grün (1999): (a) metanol, (b) etanol e (c) 1-propanol.



Quanto aos catalisadores sintetizados com etanol, com até 29 mols as conversões obtidas variam em torno de 50 %, sendo alcançada a máxima conversão de 51,5 % com emprego da amostra Gr-E-7. Em contrapartida, o resultado obtido com uso da amostra Gr-E-58 foi de 39,6 %. Assim, como ocorre com as amostras sintetizadas com metanol, o aumento do teor de álcool levou à diminuição da atividade catalítica dos materiais obtidos. Analogamente, resultados semelhantes foram obtidos com emprego dos materiais sintetizados com 1-propanol. Observa-se pela Figura 5.60 (c) que o aumento no teor de álcool na síntese

das sílicas levou a uma diminuição da atividade catalítica, chegando a 3,9 % na amostra Gr-P-58 e 6,3 % para a amostra Gr-P-58 (24h).

Comparando todos os resultados obtidos da avaliação catalítica em mini reatores, constata-se que os melhores resultados obtidos são para as amostras sintetizadas com etanol, Gr-E-7 e Gr-E-14, conversões de 51,5 % e 50,5 %, respectivamente. Os menores resultados foram obtidos pelas amostras Gr-P-58 e Gr-P-58 (24h), com 3,9 % e 6,4 %, respectivamente.

Uma relação entre os resultados obtidos para atividade catalítica e a estrutura e morfologia dos catalisadores, mostra que as partículas esféricas e com difratogramas típicos de materiais com estrutura de poros menos organizada, apresentaram menores atividades catalíticas se comparadas às amostras onde os difratogramas possuem características de materiais com arranjo de poros bem organizados e morfologia não definida. Deste modo, pode-se considerar que a atividade dos catalisadores está relacionada à quantidade de poros sobre a superfície dos catalisadores, assim os materiais com estrutura de poros mais organizada, apresentaram maiores atividades. Com isso, possivelmente, a atividade catalítica dos materiais mais organizados e com morfologia não definida esteja relacionada à quantidade de sítios ativos disponíveis para a catálise, uma vez que os materiais com arranjo de poros menos organizados são aqueles que apresentam morfologia esférica, conseqüentemente, menor quantidade de sítios $\equiv\text{SiO}^-$ estarão disponíveis para catálise.

As amostras sintetizadas com teor fixo de líquido apresentaram atividade catalítica para as reações em mini reatores. As conversões alcançadas foram 35,3 % e 25,0 % para as amostras Gr-L-65 e Gr-L-100, respectivamente. Esses resultados podem ser explicados através da associação com a análise termogravimetria, que mostrou que o catalisador Gr-L-65 possui maior quantidade de material orgânico em relação à amostra Gr-L-100 (38,0 % e 27,5 %, respectivamente). Ou seja, essa amostra possui maior quantidade de cátions orgânicos (CTA^+) que associados aos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$), levaram à maiores conversões na transesterificação catalítica em vial.

5.3.2. Avaliação da estabilidade

A avaliação da estabilidade catalítica dos materiais sintetizados pelo método de Schumacher (1999) levou a resultados semelhantes no primeiro uso para todas as amostras testadas. A Figura 5.61 mostra a conversão do acetato de etila em função do número de usos. Os resultados obtidos mostraram que as conversões para as amostras com morfologias irregulares variaram de 42,7 % no primeiro uso da amostra Sch-E-6 a 48,4 % no primeiro uso

da amostra Sch-E-13. No entanto, a cada reuso desses catalisadores, ocorre uma diminuição da atividade catalítica, devido à lixiviação de parte do CTA^+ para o meio reacional. Segundo Martins e colaboradores (2006), os cátions CTA^+ presentes na boca dos poros das sílicas mesoporosas devem ser os mais fracamente ligados às micelas e a sua lixiviação, portanto, seria a responsável pela queda na atividade do catalisador (Figura 5.62).

O catalisador Sch-E-0 apresentou melhor estabilidade catalítica alcançando conversão de 15,5 % no quarto uso. Araújo (2013a) e Cruz (2014) sintetizaram e testaram o catalisador sintetizado pelo método de Schumacher (1999) sem adição de álcool na reação modelo de transesterificação e obtiveram resultados semelhantes para estabilidade desses materiais.

Quanto às partículas com formato de esferas, os catalisadores Sch-E-27 e Sch-E-54 alcançaram conversões de 46,1 % e 43,2 %, respectivamente. No entanto no quarto uso, o catalisador Sch-E-54 apresentou menor estabilidade, com 2,3 % de conversão. Possivelmente, a brusca perda da estabilidade catalítica dos materiais sintetizados com maior quantidade de álcool esteja relacionada às suas propriedades, como arranjo de poros menos organizados e menor quantidade de sítios catalíticos acessíveis, uma vez que parte da boca dos mesoporos encontra-se localizada no interior das esferas.

Figura 5.61. Estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas pelo método de Schumacher e colaboradores (1999).

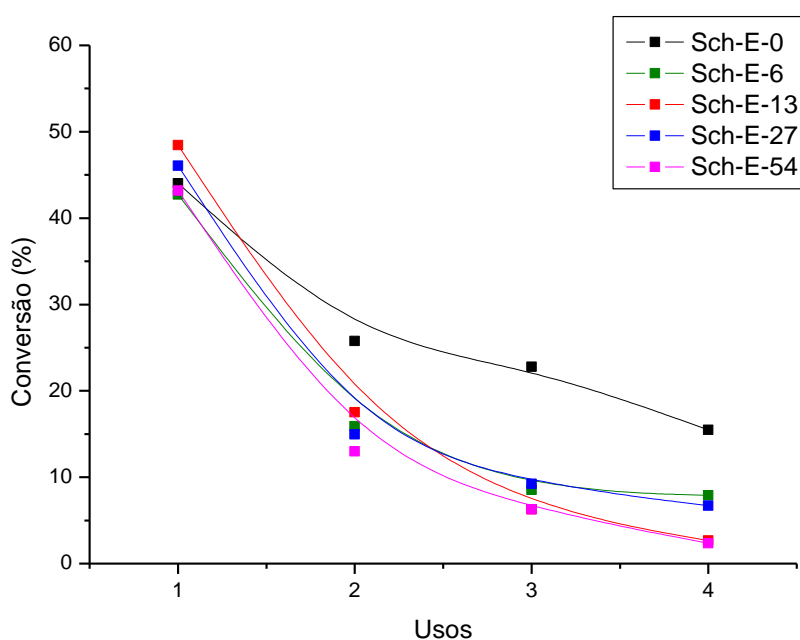


Figura 5.62. Lixiviação dos cátions orgânicos presentes na boca dos poros da CTA-MCM-41 (MARTINS, 2006).

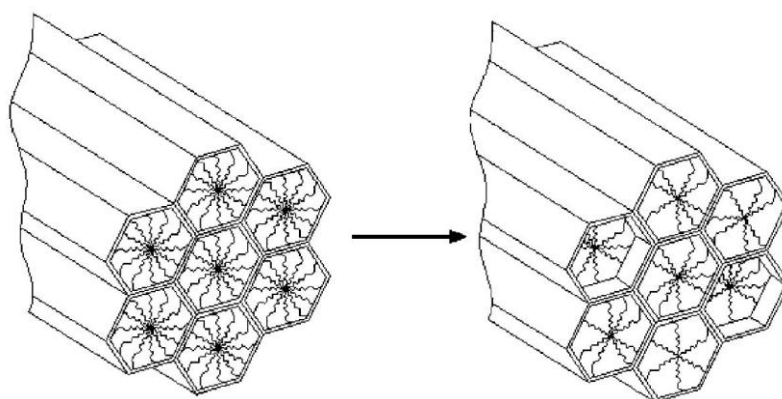
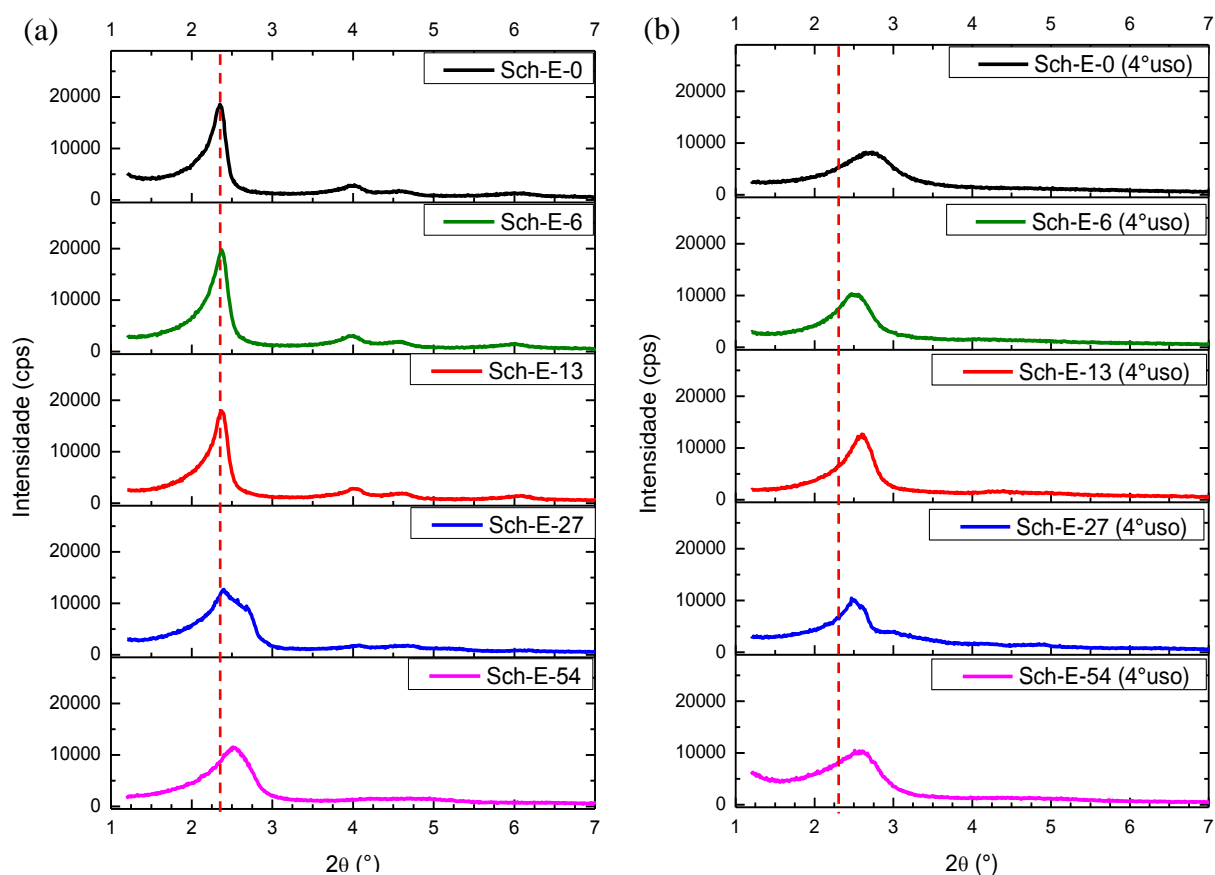


Figura 5.63. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher (1999): (a) antes do uso e (b) após o 4º uso.



Analisando a Figura 5.63 (a) é possível observar que os catalisadores Sch-E-27 e Sch-E-54 apresentam picos menos intensos e mais alargados e com deslocamento para ângulos maiores. Essas características lhes conferem menor organização em relação ao arranjo poroso, poros menores (menor distância interplanar) com isso menor quantidade de

sítios catalíticos estariam disponíveis para ocorrer a catálise. Analisando a Figura 5.63 (b) e a Tabela 5.12 pode-se notar que os difratogramas de raios X desses materiais (Sch-E-27 e Sch-E-54) sofrem menos alterações após o quarto uso, se comparados com os demais materiais, confirmando assim que esses materiais apresentam menor quantidade de sítios catalíticos, e que a maior parte deles é acessada pela mistura reacional logo no primeiro uso.

Ainda analisando a Tabela 5.12 é possível comparar as propriedades desses catalisadores antes e após seu emprego na transesterificação catalítica. Os materiais que sofreram maiores modificações foram as sílicas Sch-E-0, Sch-E-6 e Sch-E-13, chegando a perda de 52,7 % de organização para a amostra Sch-E-0 após o quarto uso. Também se observa que a distância interplanar diminui após o uso (exceto para amostra Sch-E-54), indicando que possivelmente, a saída dos cátions orgânicos CTA^+ da boca dos poros, tenha provocado a condensação das paredes das sílicas.

Tabela 5.12. Grau de organização relativo (GO) e distância interplanar (d_{hkl}) das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher (1999) antes e após o quarto uso.

Testes Realizados	Antes do uso			Após 4º uso		
	2θ (°)	d_{hkl}	GO (%) [*]	2θ (°)	d_{hkl}	GO (%) [*]
Sch-E-0	2,35	3,76	94,0	2,72	3,25	41,3
Sch-E-6	2,35	3,76	100	2,47	3,56	52,2
Sch-E-13	2,37	3,73	90,5	2,60	3,34	63,8
Sch-E-27	2,40	3,68	64,0	2,49	3,55	51,3
Sch-E-54	2,51	3,52	58,1	2,51	3,52	52,9

* A amostra Sch-E-6 (antes do uso) foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

A estabilidade catalítica dos catalisadores sintetizados pelo método de Grün (1999) com emprego de metanol está apresentada na Figura 5.64. As conversões no primeiro uso foram semelhantes para as amostras Gr-M-0, Gr-M-3,5 e Gr-M-7, alcançando os valores de 45,4 %, 44,3 % e 44,2 %, respectivamente. Em relação à menor atividade no primeiro uso, os menores resultados foram atingidos pelos catalisadores Gr-M-120 com conversão de 31,8 % e

Gr-M-200, com valor de 29,5 %. Esses resultados mostram que os catalisadores em formato de esferas apresentam menor quantidade de sítios catalíticos, uma vez que a catálise ocorre na boca dos poros desses materiais, e possivelmente algumas bocas dos poros estejam localizadas no interior das esferas (Figura 5.65).

Figura 5.64. Estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas com emprego de metanol pelo método de Grün (1999).

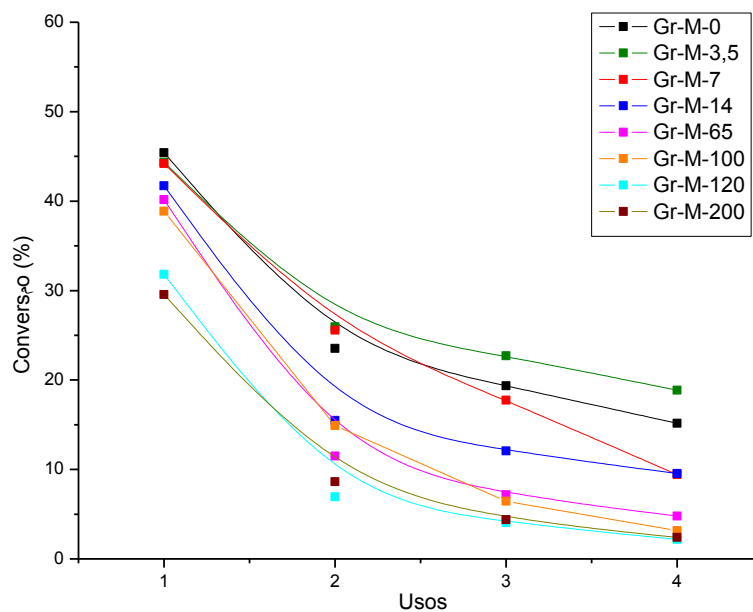
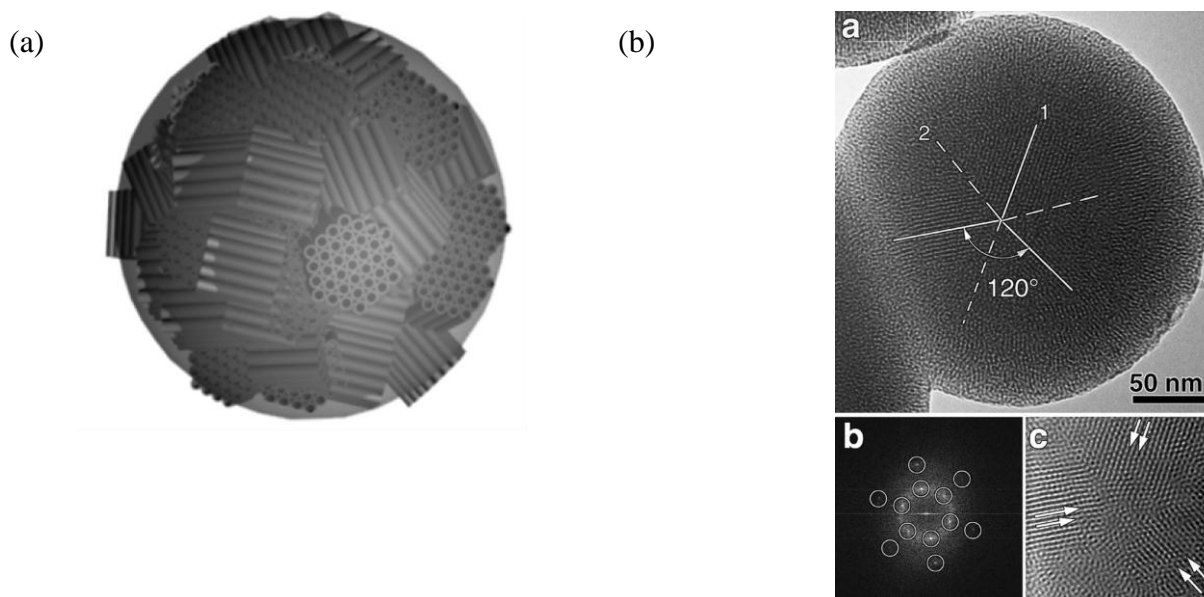


Figura 5.65. Partículas esféricas de CTA-SiO₂: (a) Adaptado: TROFIMOVA *et al.*, 2011 e (b) Microscopia eletrônica de transmissão (LEBEDEV *et al.*, 2004).



As reações, do uso 1 ao 4, com cada catalisador sintetizado foram realizadas em triplicata e os desvios padrão de cada ponto estão na a Tabela 5.13.

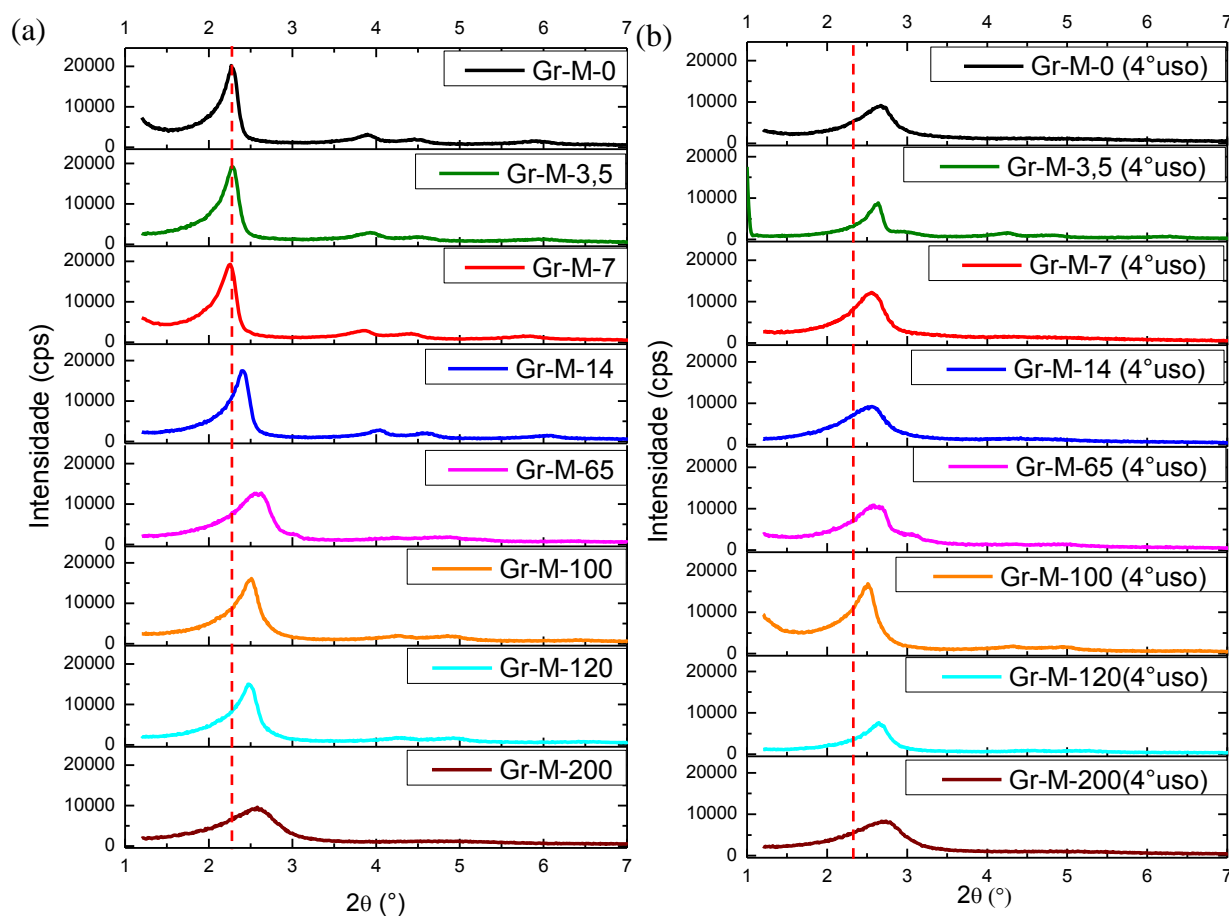
Tabela 5.13. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.

Testes	Desvios padrão							
	Uso 1		Uso 2		Uso 3		Uso 4	
Gr-M-0	45,4%	±1,1	23,5%	±3,6	19,4%	±6,2	15,2%	±5,3
Gr-M-3,5	44,3%	±1,3	25,9%	±1,8	22,7%	±0,5	18,9%	±1,5
Gr-M-7	44,2%	±1,3	25,6%	±9,3	17,8%	±6,4	9,4%	±0,9
Gr-M-14	41,7%	±2,4	15,5%	±2,1	12,1%	±2,9	9,5%	±1,1
Gr-M-65	40,1%	±2,7	11,5%	±2,1	7,2%	±0,4	4,8%	±1,0
Gr-M-100	38,9%	±0,3	14,9%	±5,3	6,4%	±1,3	3,1%	±0,5
Gr-M-120	31,8%	±3,8	6,9%	±0,0	4,1%	±0,3	2,2%	±0,5
Gr-M-200	29,5%	±8,1	8,6%	±1,5	4,4%	±1,2	2,4%	±0,0

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com uso de metanol antes e após o quarto uso na reação de transesterificação, mostram que os catalisadores Gr-M-0, Gr-M-3,5, Gr-M-7 e Gr-M-14 sofreram maiores modificações de sua estrutura após o quarto uso. Para essas amostras, foi observada a perda de intensidade dos picos de difração, assim como, o deslocamento desses picos para ângulos maiores, características da diminuição da organização e contração dos poros, causados pela saída dos cátions orgânicos lixiviados (Figura 5.66).

Ainda em relação à Figura 5.66, não foram observadas diferenças bruscas nos difratogramas antes e após o quarto uso das demais amostras. Possivelmente, nesses materiais parte da boca dos poros esteja localizada no interior das esferas, dificultando acessibilidade e saída dos cátions orgânicos (CTA⁺) fazendo com que os sítios básicos, ou seja, os ânions silóxi não fiquem expostos para ocorrer a catálise.

Figura 5.66. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com emprego de metanol pelo método de Grün (1999): (a) antes do uso e (b) após o 4º uso.



A Tabela 5.14 apresenta uma relação entre o diâmetro médio das partículas e a conversão no primeiro e quarto uso, onde é possível notar que as partículas que apresentam menor diâmetro médio alcançaram melhor atividade catalítica no primeiro uso, pois quanto maior a quantidade de esferas pequenas maior será área total disponível para a catálise. Em contrapartida, as partículas com diâmetros maiores apresentam menores conversões no primeiro uso, pois a mesma massa de esferas maiores dispõe de menor área superficial.

Analisando-se a Tabela 5.15 é possível observar que o grau de organização relativo diminui após o quarto uso em todas as amostras. Nota-se diminuição mais brusca nas amostras sintetizadas com menores concentrações de metanol na mistura reacional de síntese (as amostras com morfologia indefinida e difratogramas típicos de materiais bem organizados). Indicando, possivelmente, que esses materiais disponham de maior quantidade de sítios catalíticos disponíveis.

Tabela 5.14. Relação entre diâmetro médio e estabilidade catalítica das partículas esféricas sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de metanol.

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Conversão no 1º uso (%)	Conversão no 4º uso (%)
Gr-M-65	0,40	38,4	5,6
Gr-M-100	0,60	39,0	2,7
Gr-M-120	0,75	35,1	1,7
Gr-M-200	1,00	29,6	2,4

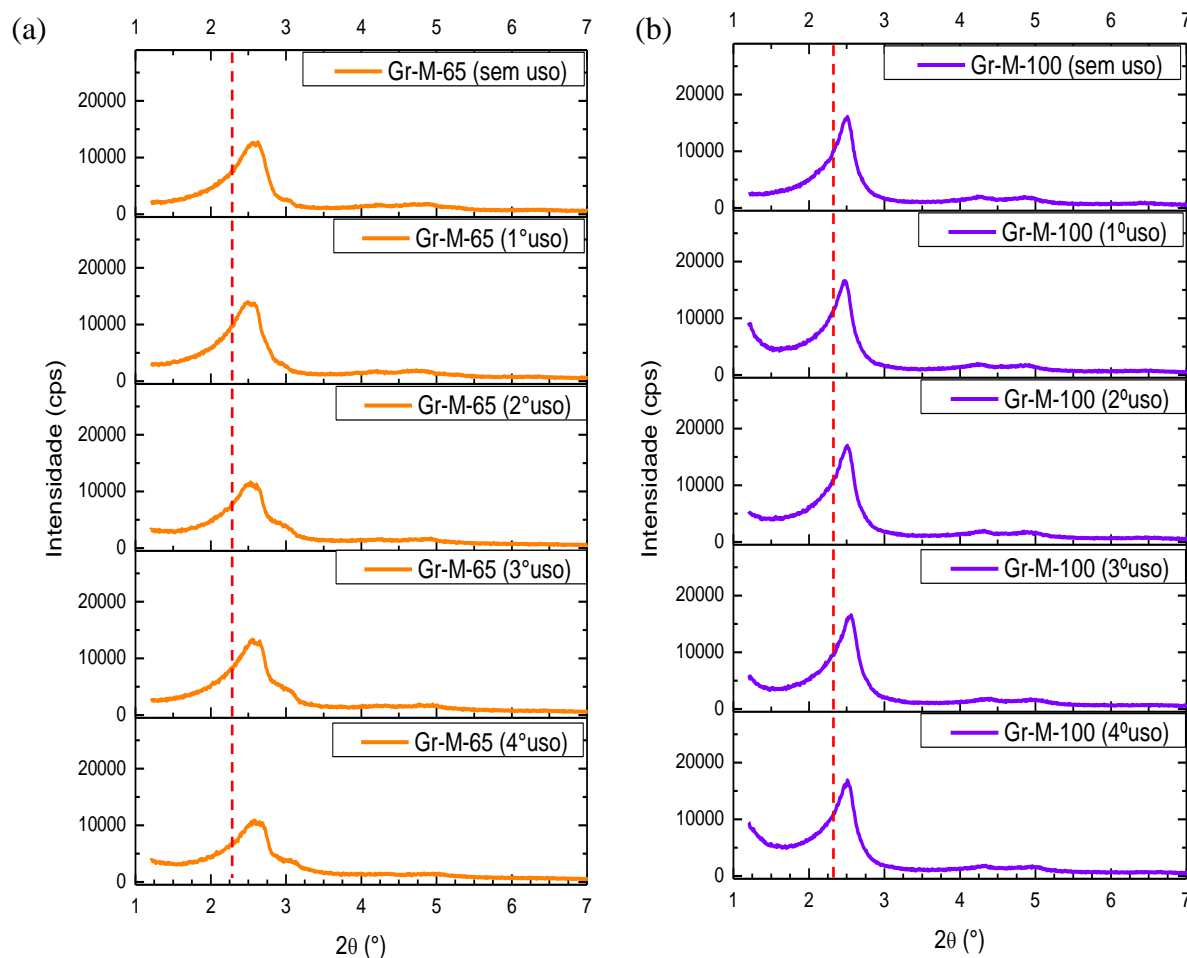
Tabela 5.15. Grau de organização relativo (GO) e distância interplanar (d_{hkl}) das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de metanol.

Testes Realizados	Antes do uso			Após 4º uso		
	2θ (°)	d_{hkl}	GO (%)*	2θ (°)	d_{hkl}	GO (%)*
Gr-M-0	2,27	3,90	100	2,67	3,31	45,5
Gr-M-3,5	2,29	3,86	94,8	2,64	3,35	44,0
Gr-M-7	2,26	3,91	95,5	2,56	3,45	60,6
Gr-M-14	2,39	3,70	86,5	2,56	3,45	45,9
Gr-M-65	2,63	3,36	63,0	2,57	3,44	53,7
Gr-M-100	2,51	3,52	79,8	2,62	3,37	53,0
Gr-M-120	2,47	3,60	74,4	2,65	3,33	37,7
Gr-M-200	2,58	3,42	47,6	2,73	3,24	41,4

* A amostra Gr-M-0 (antes do uso) foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

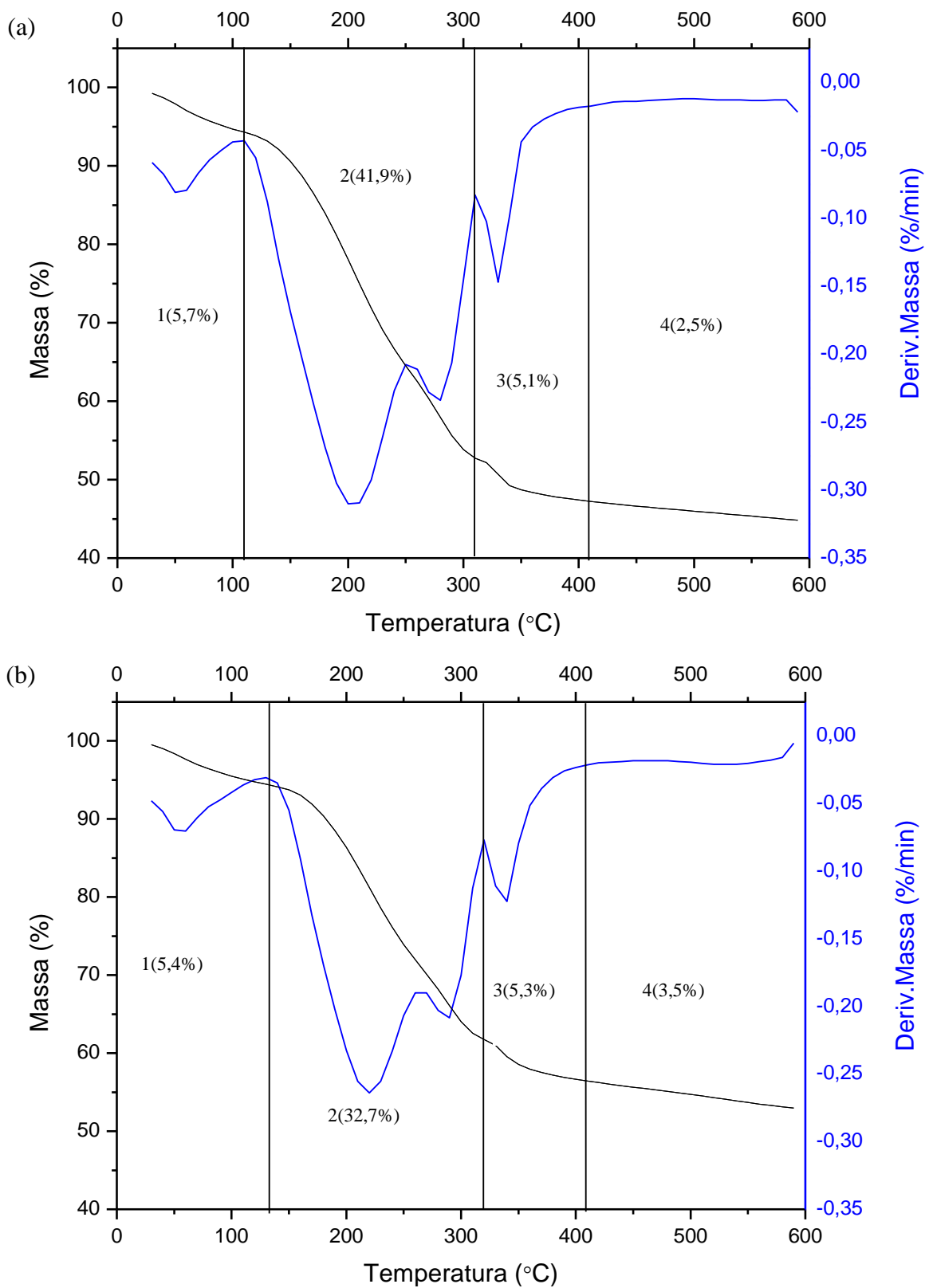
Pela Figura 5.67 pode-se constatar que os catalisadores Gr-M-65 e Gr-M-100 não sofrem grandes mudanças em seus difratogramas com os sucessivos usos, apenas uma pequena perda da intensidade dos picos de difração principais.

Figura 5.67. Difratogramas de raios X dos catalisadores: (a) Gr-M-65 e (b) Gr-M-100, tal como sintetizados e após sucessivos usos.



A Figura 5.68 mostra a termogravimetria da amostra Gr-M-0 antes do uso e após o segundo e quarto uso na transesterificação. A região 1 refere-se a perda de água fisissorvida entre os aglomerados das partículas, foram observadas perdas em torno de 5 % de massa. A região 2 é atribuída à decomposição dos cátions orgânicos, para a amostra Gr-M-0 sem uso, após o segundo e quarto uso as perdas foram de 41,9 %, 32,7 % e 28,6 %, respectivamente. Em torno de 320 °C até 409,4 °C (região 3) ocorre a combustão dos compostos orgânicos residuais, nessa faixa foram alcançados valores de aproximadamente 5 % de perda de massa para todas as amostras. Acima de 409,4 °C (região 4) ocorre uma pequena perda, correspondente à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis.

Figura 5.68. Análise termogravimétrica da amostra Gr-M-0: (a) tal como sintetizada, (b) após o segundo uso e (c) após o quarto uso na reação modelo de transesterificação.



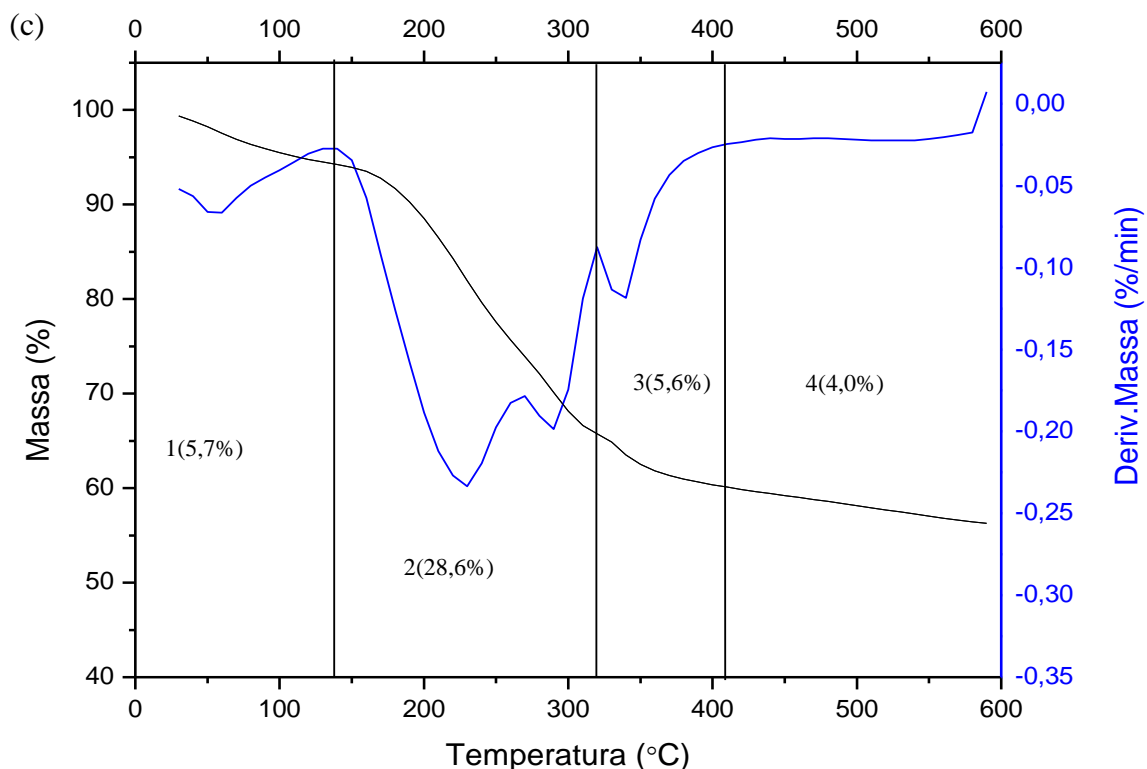
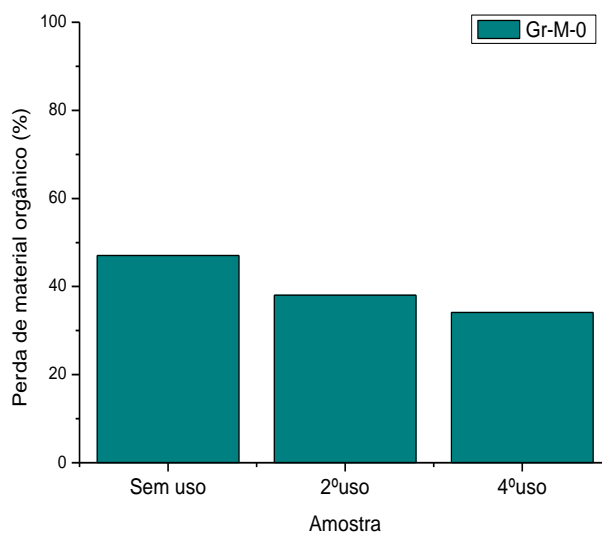


Figura 5.69. Perda de material orgânico da amostra Gr-M-0 sem uso e após o segundo e quarto uso na reação modelo de transesterificação.

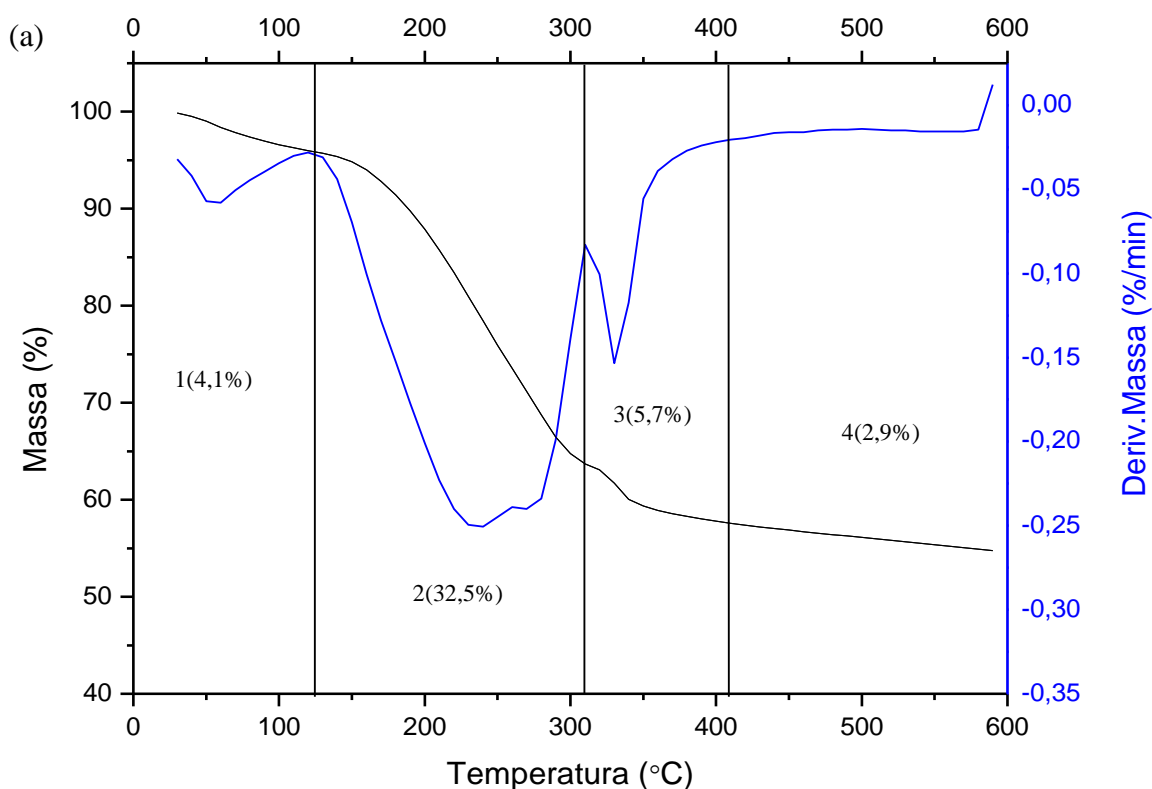


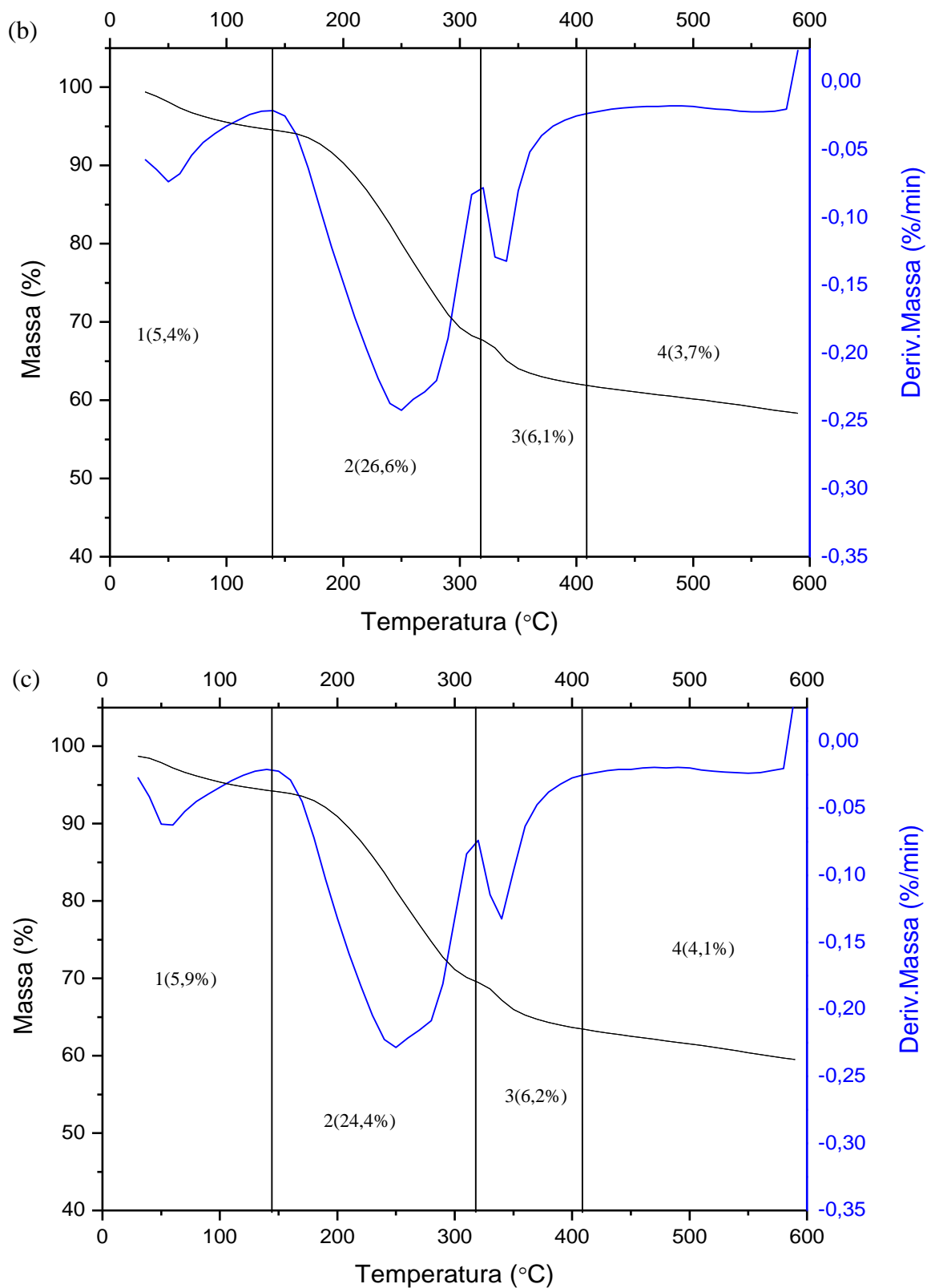
Considerando as regiões 2 e 3, foram calculadas as perdas de material orgânico da amostra Gr-M-0 sem uso e após o segundo e quarto uso. Como mencionado anteriormente, observa-se pela Figura 5.69 que a amostra Gr-M-0 sem uso apresentou maior perda de cátions CTA^+ seguida pela amostra Gr-M-0 (2º uso) e Gr-M-0 (4º uso), alcançando valores de 47,1 %, 38,0 % e 34,1 %, respectivamente. Comparando a amostra tal como sintetizada (sem

uso) e após o quarto uso, observa-se uma perda de aproximadamente 13 % dos cátions orgânicos. Possivelmente esses cátions tenham sido lixiviados para o meio reacional durante os sucessivos usos, sendo que maior parte deles (9,0 %) foram lixiviados logo no primeiro e segundo uso.

A Figura 5.70 apresenta a termogravimetria das partículas em formato de esferas (amostra Gr-M-100) antes e após o segundo e quarto uso. Observa-se a presença da região 1 (referente a perda de água fisissorvida) até a temperatura de 122,5 °C para a amostra sem uso, 139,9 °C para a amostra após o segundo uso e 147,5 °C para a amostra após o quarto uso, em todos os casos, a perda de massa ficou em torno de 5 %. A região 2, correspondente a decomposição de cátions orgânicos, as perdas de massa foram de 32,5 %, 26,6 % e 24,4 %, para as amostras sem uso, após o segundo e quarto uso, respectivamente. A combustão dos compostos orgânicos residuais (região 3) resultou em perdas em torno de 6 % para todas as amostras. E a região 4 (perda de água devido à condensação dos grupos silanóis), os resultados obtidos no intervalo de 409,4 °C a 594 °C, variaram de 2,9 % para a amostra sem uso a 4,1 % para a amostra após o quarto uso.

Figura 5.70. Análise termogravimétrica da amostra Gr-M-100: (a) tal como sintetizada, (b) após o segundo uso e (c) após o quarto uso na reação modelo de transesterificação.

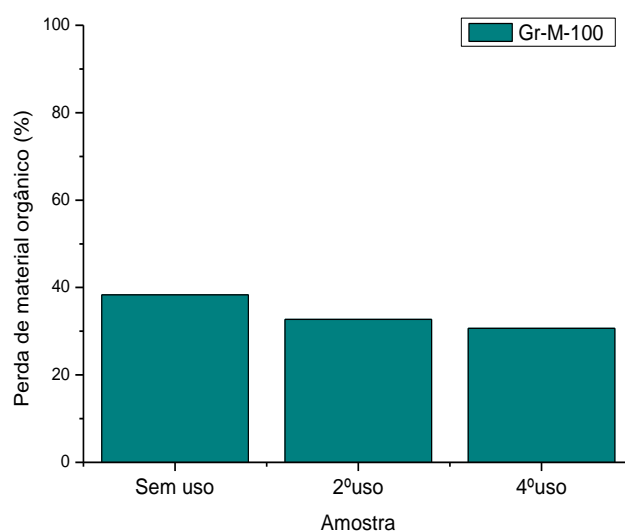




A Figura 5.71 mostra perda de material orgânico da amostra G-M-100, os resultados foram calculados a partir dos resultados obtidos para a região 2 e 3. A amostra Gr-M-100 sem uso apresentou maior perda de material orgânico, onde o valor alcançado foi de 38,3 %, após

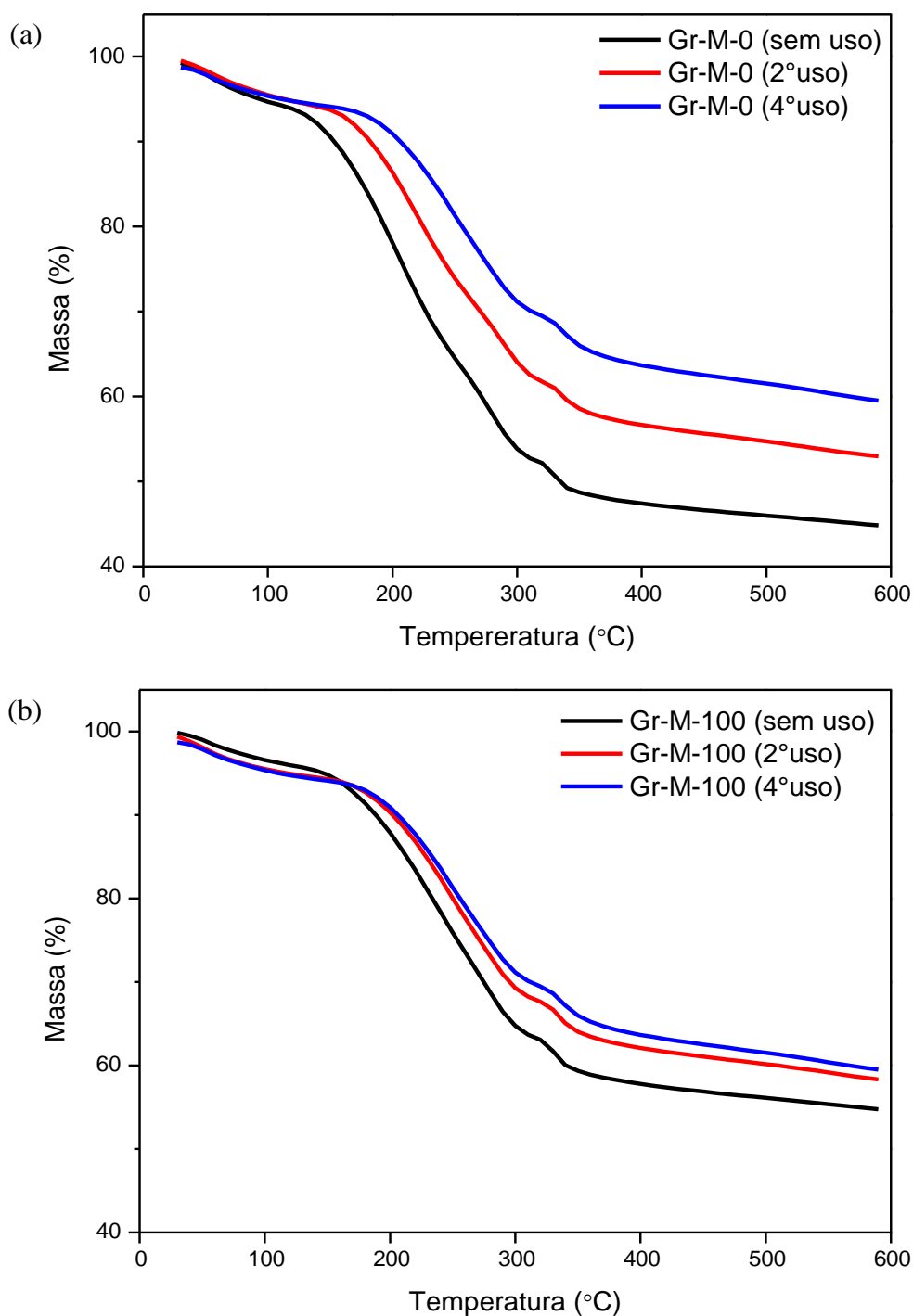
o segundo uso a perda de massa diminui para 32,7 % e após o quarto uso a perda atinge 30,6 %. Obviamente, como mostrado anteriormente o catalisador Gr-M-100 antes do uso apresenta maior quantidade de cátions CTA^+ , pois na reação de transesterificação parte dos cátions presentes em sua estrutura são lixiviados para o meio reacional ocasionando sua diminuição, portanto menor perda de massa é obtida após o segundo e quarto uso.

Figura 5.71. Perda de material orgânico da amostra Gr-M-100 sem uso e após o segundo e quarto uso na reação modelo de transesterificação.



Analisando a Figura 5.72 é possível comparar a perda de massa após sucessivos usos com emprego dos catalisadores Gr-M-0 e Gr-M-100. Observa-se que os catalisadores seguem a mesma tendência para a perda de massa após sucessivos usos, sendo que a amostra tal como sintetizada (sem uso) apresenta maior perda de massa, seguida do segundo e quarto uso, indicando que parte dos cátions orgânicos presentes na estrutura desses materiais foram lixiviados para o meio reacional durante seu emprego na transesterificação catalítica. No entanto, percebe-se que o catalisador Gr-M-100 possui menor perda de massa se comparado ao catalisador Gr-M-0. Relacionando esses resultados à morfologia das partículas e sua atividade catalítica, nota-se que as partículas com morfologia esférica, possuem menor quantidade de material orgânico disponível uma vez que sua perda de massa nas regiões 2 e 3 são menores se comparados ao material com morfologia indefinida, justificando assim, a menor atividade catalítica para partículas esféricas.

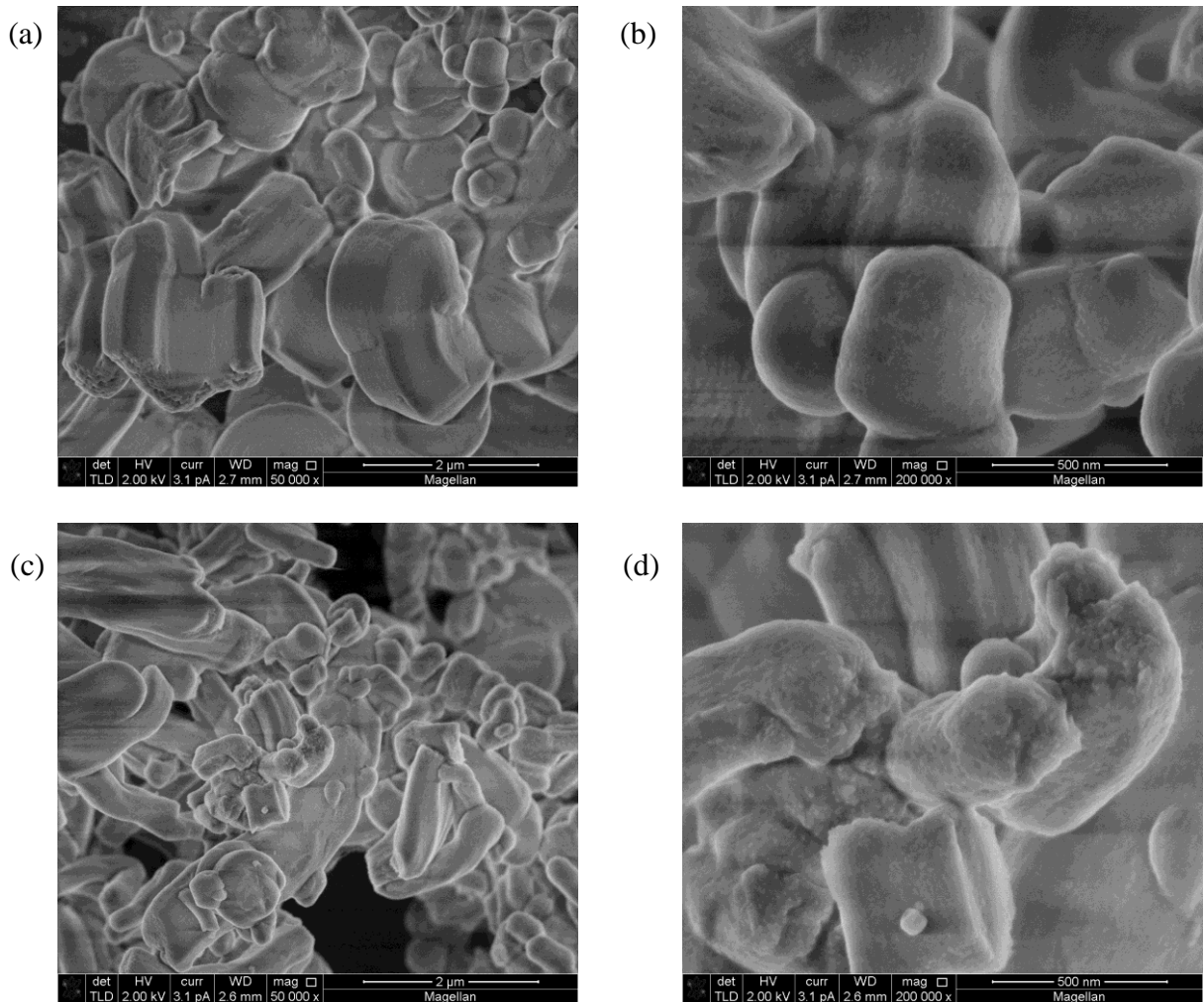
Figura 5.72. Termogramas das amostras: (a) Gr-M-0 e (b) Gr-M-100 sem uso e após o segundo e quarto uso na modelo de transesterificação.



A microscopia eletrônica de varredura, da amostra Gr-M-0 antes do uso e após o quarto uso em diferentes ampliações pode ser observada na Figura 5.73, nota-se que o catalisador não possui morfologia homogênea e nem diâmetro de partícula uniforme. Antes do uso, a micrografia mostra aglomerados de partículas com diversos tamanhos e uma superfície

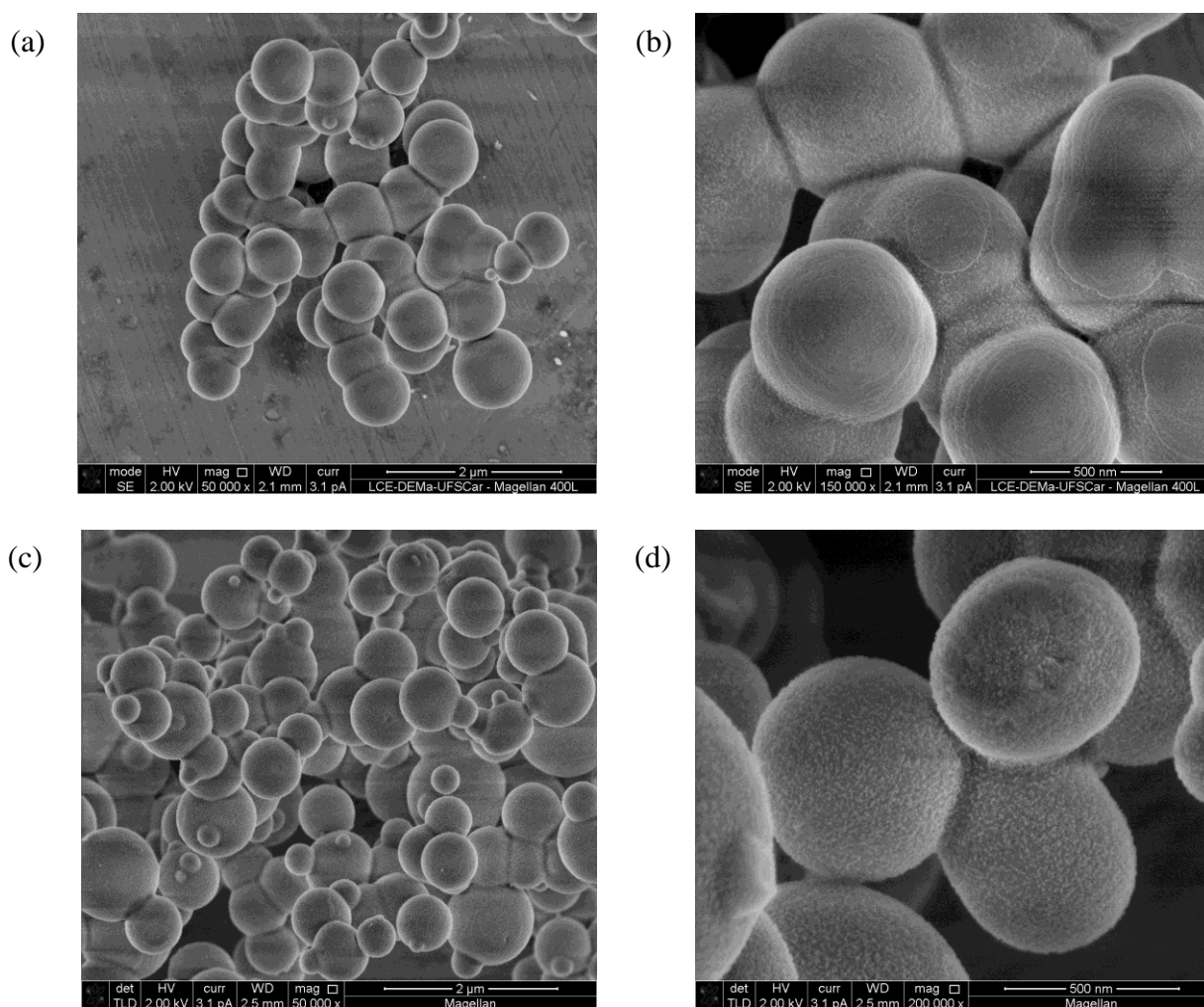
com pouca rugosidade, no entanto após os quatro usos, observa-se um aumento na rugosidade na superfície do material.

Figura 5.73. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Gr-M-0: (a) e (b) antes do uso, (c) e (d) após o quarto uso em diferentes ampliações.



Quanto às partículas com formato esférico, a Figura 5.74 mostra que a morfologia da amostra Gr-M-100 não sofre alterações após sucessivos usos.

Figura 5.74. Microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra Gr-M-100: (a) e (b) antes do uso; (c) e (d) após o quarto uso.



A Figura 5.75 apresenta a estabilidade catalítica das amostras sintetizadas com uso de etanol pelo método de Grün (1999). Os catalisadores Gr-E-0, Gr-E-7, Gr-E-14, Gr-E-29 e Gr-E-58 apresentaram conversões semelhantes no primeiro uso, com valores que variam de 45,4 % para amostra Gr-E-0 a 38,4 % para a amostra Gr-E-58. Em contrapartida, as amostras Gr-E-65 e Gr-E-100 apresentaram conversões de 27,0 % e 19,6 %, respectivamente. Para todos os catalisadores testados, a atividade catalítica diminui bruscamente com o aumento no número de usos, chegando a 0,9 % de conversão no quarto uso da amostra Gr-E-58

Os desvios padrão calculados variam para cada uso dos respectivos catalisadores, entre $\pm 0,0$ % e $\pm 6,9$ % em relação à conversão média (ver Tabela 5.16).

Figura 5.75. Estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas com emprego de etanol pelo método de Grün (1999).

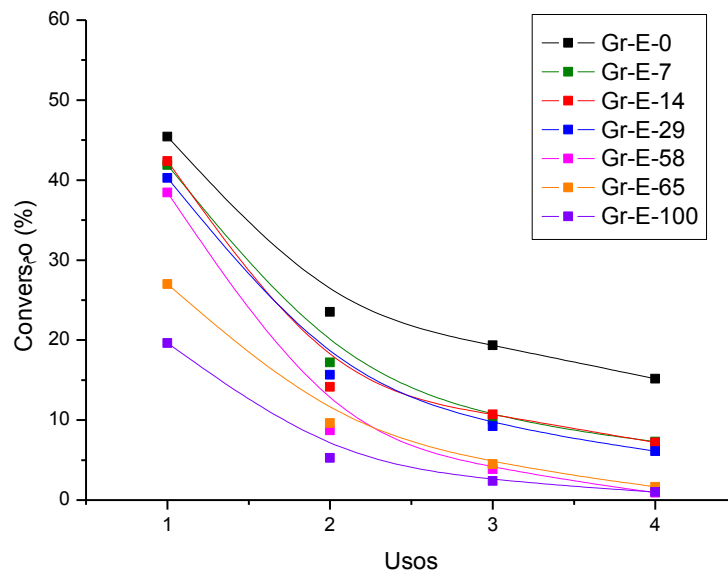


Tabela 5.16. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.

Testes	Desvios padrão							
	Uso 1		Uso 2		Uso 3		Uso 4	
Gr-E-0	45,4%	±1,1	23,5%	±3,6	19,3%	±6,2	15,2%	±5,3
Gr-E-7	41,9%	±0,8	17,2%	±1,0	10,0%	±2,6	7,3%	±0,7
Gr-E-14	42,4%	±1,3	14,1%	±1,5	10,7%	±0,0	7,2%	±0,6
Gr-E-29	40,3%	±1,0	15,6%	±0,0	9,2%	±2,1	6,1%	±3,1
Gr-E-58	38,4%	±1,8	8,7%	±0,3	3,9%	±1,1	0,9%	±0,6
Gr-E-65	27,0%	±0,7	9,6%	±1,0	4,5%	±1,2	1,6%	±1,3
Gr-E-100	19,6%	±6,9	5,3%	±2,3	2,4%	±1,2	1,0%	±0,5

Analisando os difratogramas de raios X da Figura 5.76 e os dados apresentados na Tabela 5.17, nota-se que todas as amostras sofrem mudanças de difração após o quarto uso,

sendo mais notáveis nas amostras sintetizadas com menores teores de etanol, chegando a uma queda de 58,3 % de organização (Gr-E-7) após o quarto uso na transesterificação catalítica. Nas amostras Gr-E-0, Gr-E-7 e Gr-E-14 ocorre uma diminuição e alargamento dos picos de difração, estes se encontram deslocados para ângulos maiores, indicando que após o quarto uso, esses materiais apresentam arranjo de poros menos organizados e contração dos mesmos. Segundo a lei de Bragg (Equação 4.6) esse deslocamento ocorre devido à redução das distâncias interplanares, consequência da condensação das paredes após a lixiviação dos cátions CTA^+ para o meio reacional. Ainda em relação à amostra Gr-E-14, observa-se uma clara diminuição do pico referente ao plano (220).

Figura 5.76. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com emprego de etanol pelo método de Grün (1999): (a) antes do uso e (b) após o 4º uso.

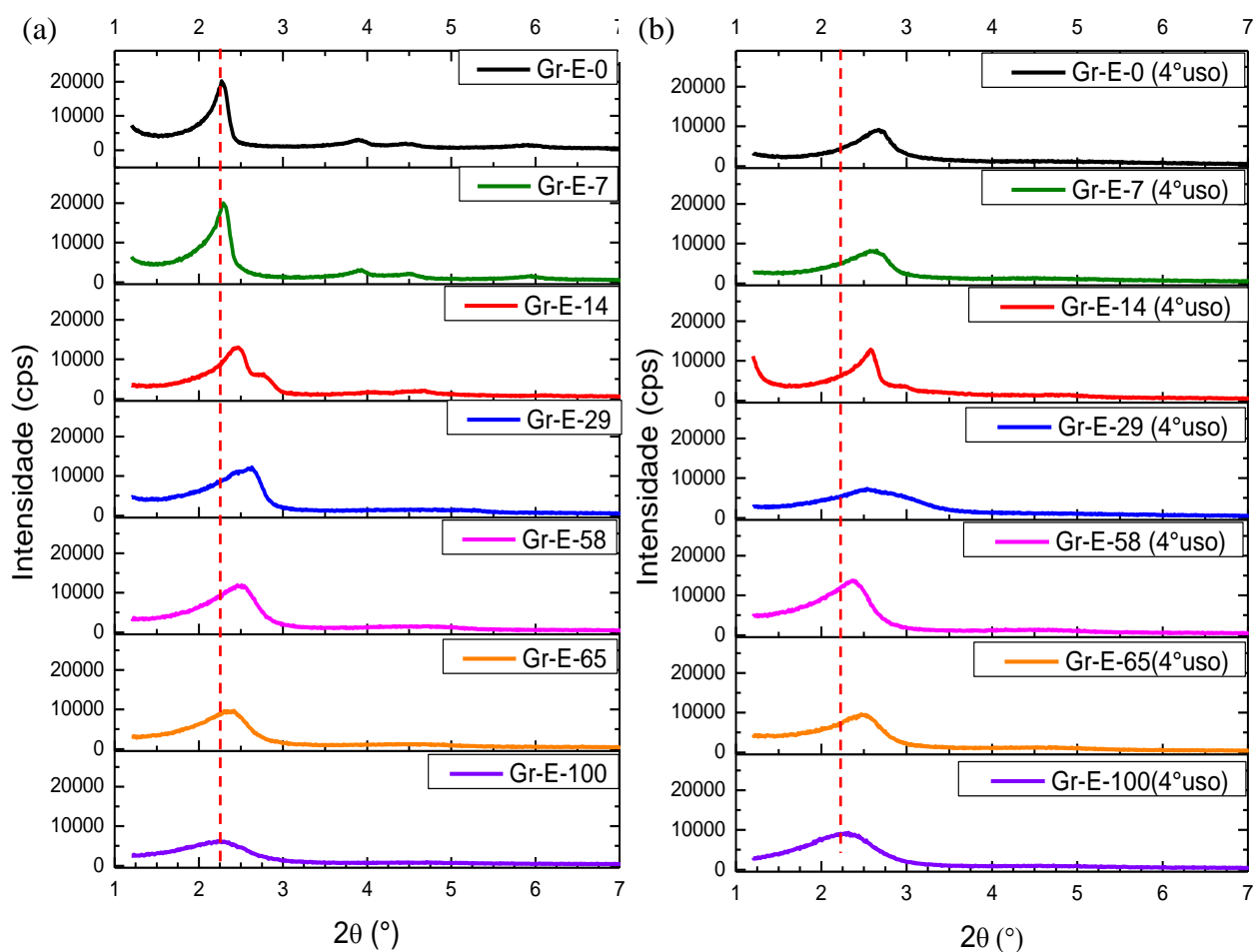


Tabela 5.17. Grau de organização relativo (GO) e distância interplanar (d_{hkl}) das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de etanol antes e após o quarto uso.

Testes Realizados	Antes do uso			Após 4º uso		
	2θ (°)	d_{hkl}	GO (%)*	2θ (°)	d_{hkl}	GO (%)*
Gr-E-0	2,27	3,90	100	2,67	3,31	45,5
Gr-E-7	2,29	3,86	99,2	2,65	3,33	40,9
Gr-E-14	2,47	3,58	64,7	2,58	3,42	63,6
Gr-E-29	2,63	3,36	60,7	2,54	3,48	36,4
Gr-E-58	2,46	3,60	59,0	2,36	3,74	68,3
Gr-E-65	2,42	3,65	48,2	2,47	3,58	47,9
Gr-E-100	2,26	3,91	31,0	2,32	3,81	46,2

* A amostra Gr-E-0 (antes do uso) foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

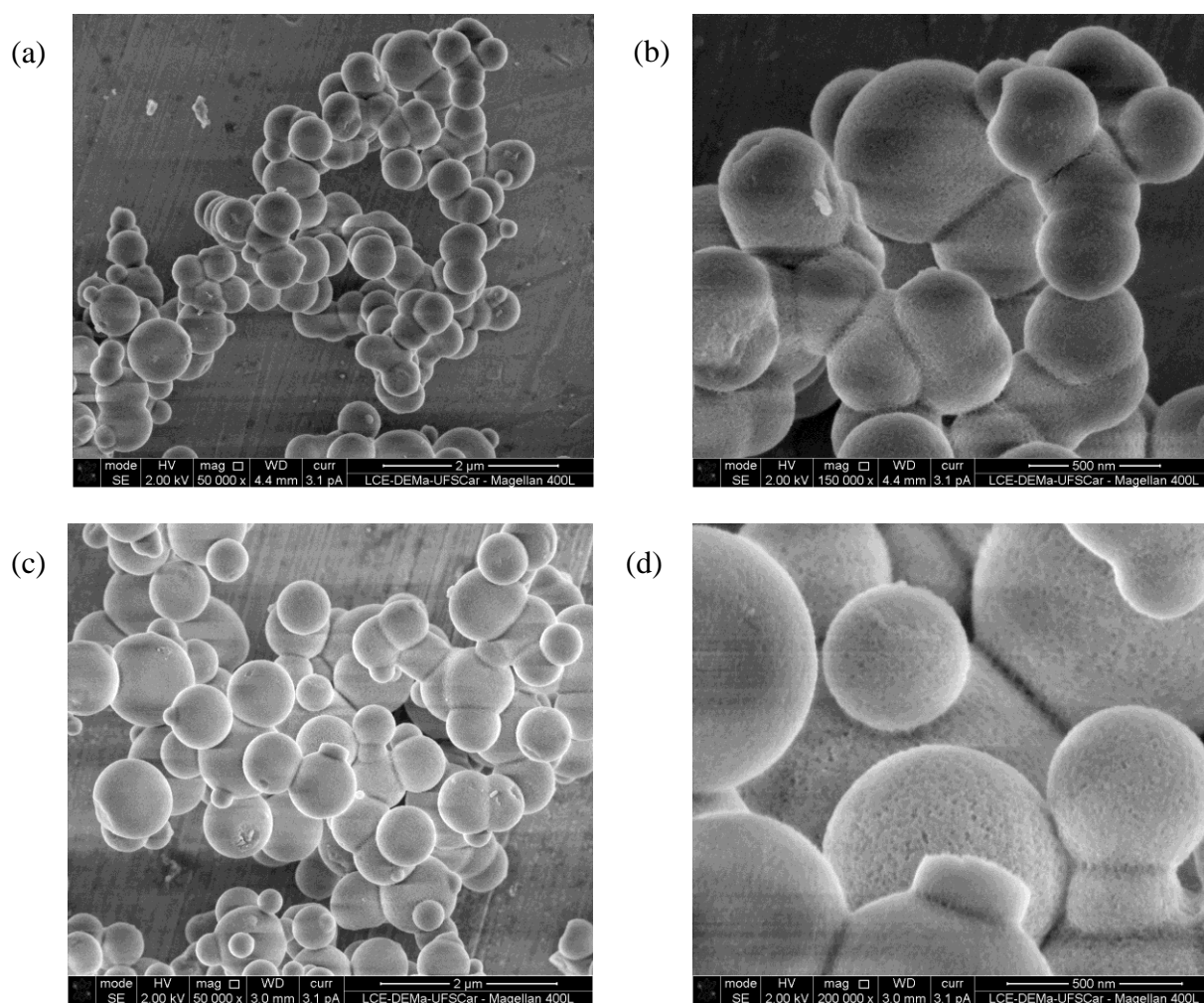
Tabela 5.18. Relação entre diâmetro médio e estabilidade catalítica das partículas esféricas sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de etanol.

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Conversão no 1º uso (%)	Conversão no 4º uso (%)
Gr-E-29	0,37	41,1	3,4
Gr-E-58	0,50	39,9	0,4
Gr-E-65	0,50	26,3	0,5
Gr-E-100	0,55	13,7	0,5

Pela Tabela 5.18 pode-se relacionar o diâmetro médio das partículas esféricas com a estabilidade catalítica, mostrando que esferas com diâmetros maiores apresentam menor quantidade de poros expostos para catálise, uma vez que nesses materiais parte da boca dos poros esteja localizada no interior das esferas, dificultando acessibilidade e saída dos cátions

orgânicos (CTA^+) fazendo com que os ânions silóxi não fiquem disponíveis. A explicação para esta estabilização pode ser obtida levando em conta a hipótese de Kubota *et al.*, (2004), de que a perda dos sítios catalíticos ocorre principalmente na boca dos poros. Os cátions CTA^+ , no interior dos poros, não são facilmente lixiviados porque eles são mais estáveis, como consequência da maior interação das caudas apolares.

Figura 5.77. Microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra Gr-E-58: (a) e (b) antes do uso; (c) e (d) após o quarto uso.

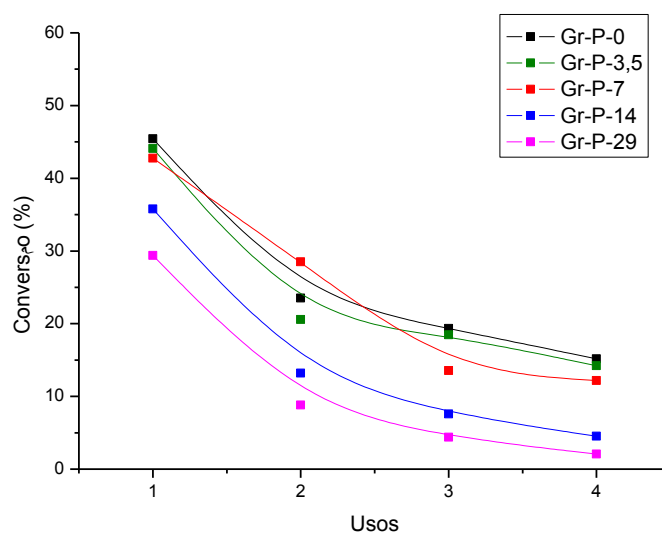


A morfologia da amostra Gr-E-58 antes do uso e após o quarto uso pode ser observada na Figura 5.77, é notável que não ocorram mudanças na esfericidade dessas partículas após seu emprego em sucessivas reações de transesterificação.

A Figura 5.78 apresenta os resultados para sucessivos usos dos catalisadores sintetizados com 1-propanol empregados na reação modelo de transesterificação. Observa-se que a conversão inicial das amostras sintetizadas com até 7 mols de 1-propanol variaram entre

45,4 % para a amostra Gr-P-0 e 42,8 % para a amostra Gr-P-7. No entanto para as amostras sintetizadas com maior teor de álcool as conversões iniciais foram de 35,8 % e 29,4 % para os catalisadores Gr-P-14 e Gr-P-29, respectivamente. Em todos os testes realizados, a conversão cai consideravelmente à medida que se aumenta o uso dos catalisadores, onde são observadas quedas mais bruscas no segundo e terceiro uso. Mostrando que a quantidade de sítios básicos expostos foi reduzida após o primeiro uso, devido à lixiviação dos cátions que se encontravam na superfície e da boca dos poros das sílicas.

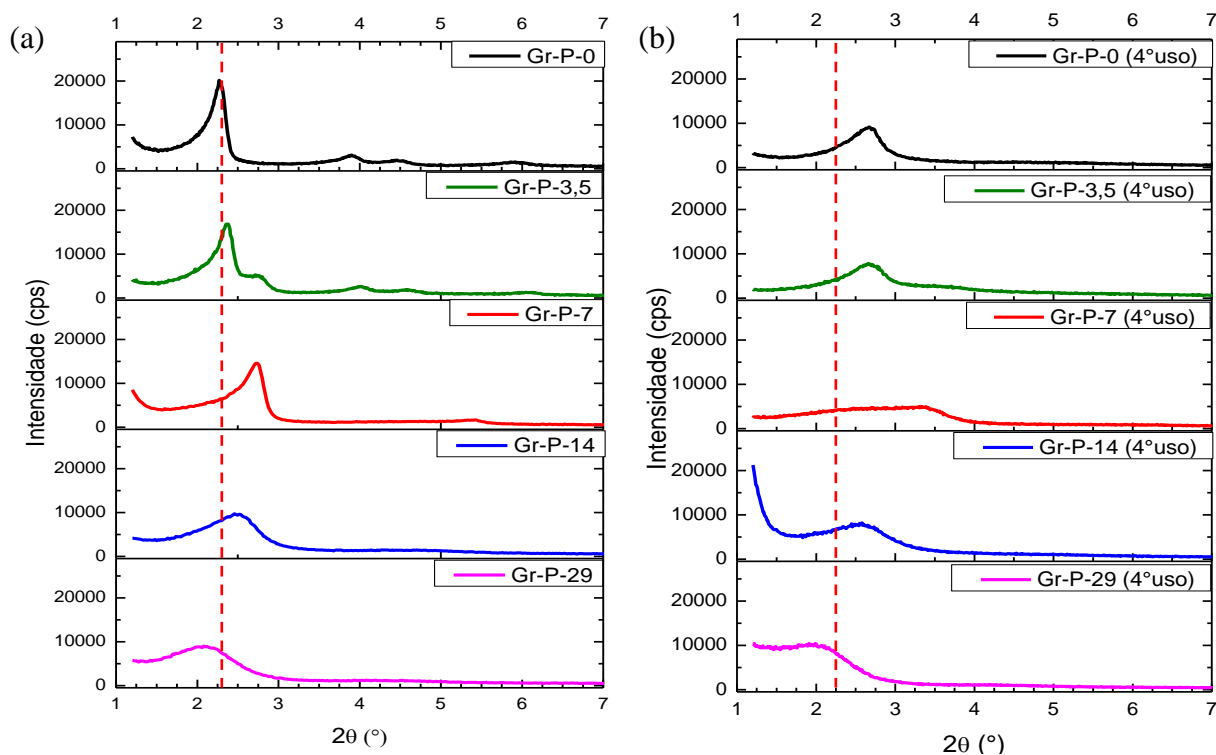
Figura 5.78. Estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas com emprego de 1-propanol pelo método de Grün (1999).



Como mostrado pela técnica de SAXS, o álcool interfere na formação das micelas e com isso a quantidade de material orgânico presente na estrutura seja menor em relação aos materiais sintetizados sem álcool, resultando assim, em materiais que apresentam pouca atividade e/ou estabilidade catalítica. Os desvios para cada ponto dos testes catalíticos realizados com as amostras sintetizadas com 1-propanol estão apontados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.

Testes	Desvios padrão							
	Uso 1		Uso 2		Uso 3		Uso 4	
Gr-P-0	45,4%	±1,1	23,5%	±3,6	19,3%	±6,2	15,2%	±5,3
Gr-P-3,5	44,1%	±1,1	20,6%	±2,4	18,4%	±2,4	14,2%	±3,8
Gr-P-7	42,8%	±1,1	28,5%	±7,4	13,6%	±0,5	12,2%	±2,0
Gr-P-14	35,8%	±0,8	13,2%	±0,6	7,6%	±1,5	4,5%	±2,0
Gr-P-29	29,8%	±1,3	8,8%	±1,7	4,4%	±0,8	2,1%	±0,9

Figura 5.79. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com emprego de 1-propanol pelo método de Grün (1999): (a) antes do uso e (b) após o quarto uso.

Relacionando as conversões obtidas com os difratogramas apresentados na Figura 5.79, pode-se constatar que os catalisadores Gr-P-0, Gr-P-3,5 e Gr-P-7 sofreram maiores mudanças em sua estrutura. Em relação à amostra Gr-P-7 o pico principal praticamente

desaparece. Neste caso, por se tratar possivelmente, de uma mistura de fases com parte da estrutura lamelar, após sucessivos usos deve ocorrer um colapso da mesma. Quanto às demais amostras, não são observadas mudanças bruscas em seus difratogramas após sucessivos usos. Isso se deve possivelmente, à parte dos sítios catalíticos desses materiais estarem localizados no interior das esferas, fazendo com que esses sítios não fiquem disponíveis para catálise e com isso ocorra menor lixiviação dos cátions e menores danos à sua estrutura.

A Tabela 5.20 mostra que todos os materiais sofreram diminuição da sua organização relativa após o quarto uso, sendo menos pronunciado na amostra Gr-P-14. Ainda em relação à amostra Gr-P-14, houve um aumento da distancia interplanar de 3,60 nm para 4,25 nm, fato não observado para as demais amostras, onde ocorre a diminuição da distância após sucessivos usos.

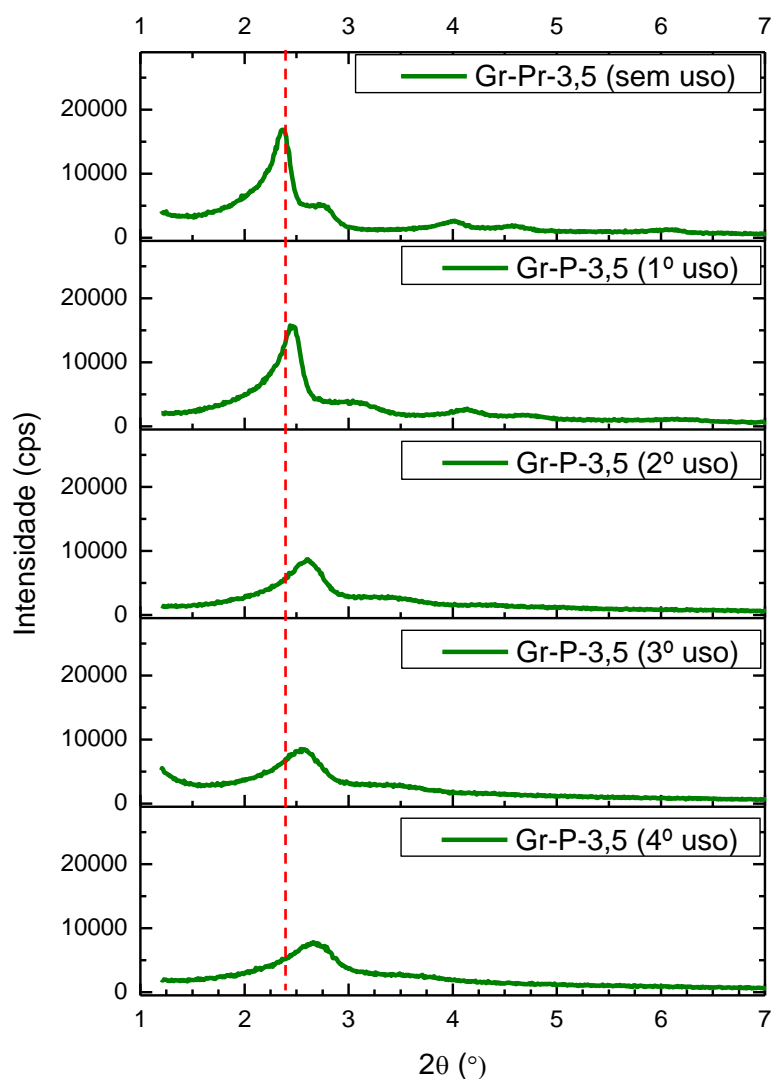
Tabela 5.20. Grau de organização relativo (GO) e distância interplanar (d_{hkl}) das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de 1-propanol.

Testes Realizados	Antes do uso			Após 4º uso		
	2θ (°)	d_{hkl}	GO (%) [*]	2θ (°)	d_{hkl}	GO (%) [*]
Gr-P-0	2,27	3,90	100	2,67	3,31	45,5
Gr-P-3,5	2,37	3,73	83,6	2,66	3,32	38,8
Gr-P-7	2,74	3,22	72,3	3,33	2,65	25,1
Gr-P-14	2,56	3,60	47,6	2,58	4,25	40,8
Gr-P-29	2,08	4,25	44,6	-	-	-

* A amostra Gr-P-0 (antes do uso) foi utilizada como referência para o cálculo do GO (%) por apresentar a melhor organização para o método utilizado.

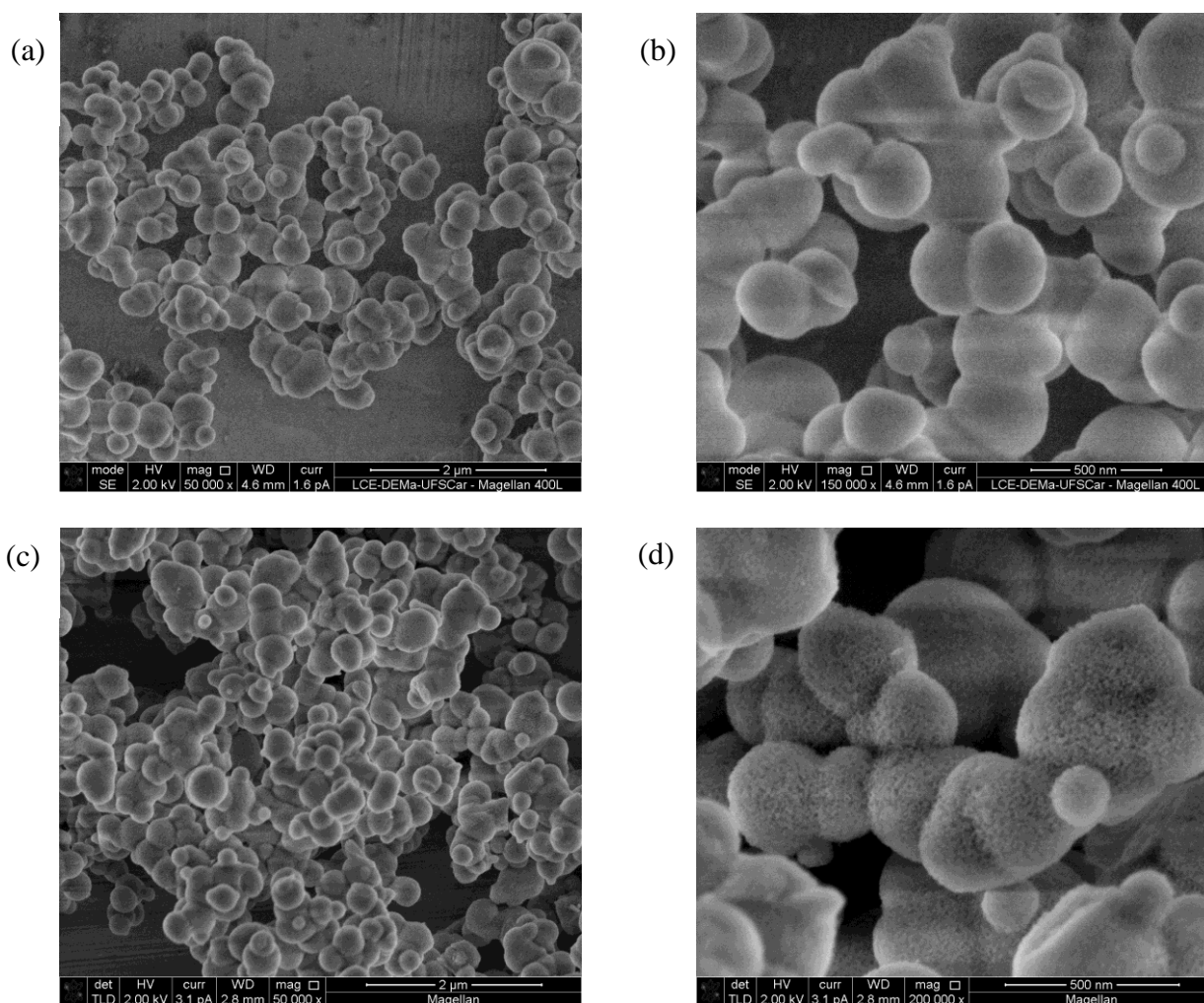
A Figura 5.80 apresenta os difratogramas de raios X do catalisador Gr-P-3,5 sem uso e após sucessivos usos. Observa-se que ocorre um deslocamento do pico principal de difração para ângulos maiores, indicando a diminuição da distância interplanar, ou seja, contração dos poros possivelmente devido à saída dos cátions CTA^+ lixiviados. Observa-se ainda o desaparecimento do pico secundário.

Figura 5.80. Difratogramas de raios X do catalisador Gr-P-3,5, tal como sintetizados e após sucessivos usos.



A Figura 5.81 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra Gr-P-29 antes do uso e após o quarto uso, onde é possível notar que as partículas tornam-se menos homogêneas. A superfície se torna mais rugosa após o quarto uso, devido possivelmente, à solubilização da sílica durante a reação de transesterificação.

Figura 5.81. Microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra Gr-P-29: (a) e (b) antes do uso; (c) e (d) após o quarto uso.



5.3.3. Efeito da temperatura e razão molar

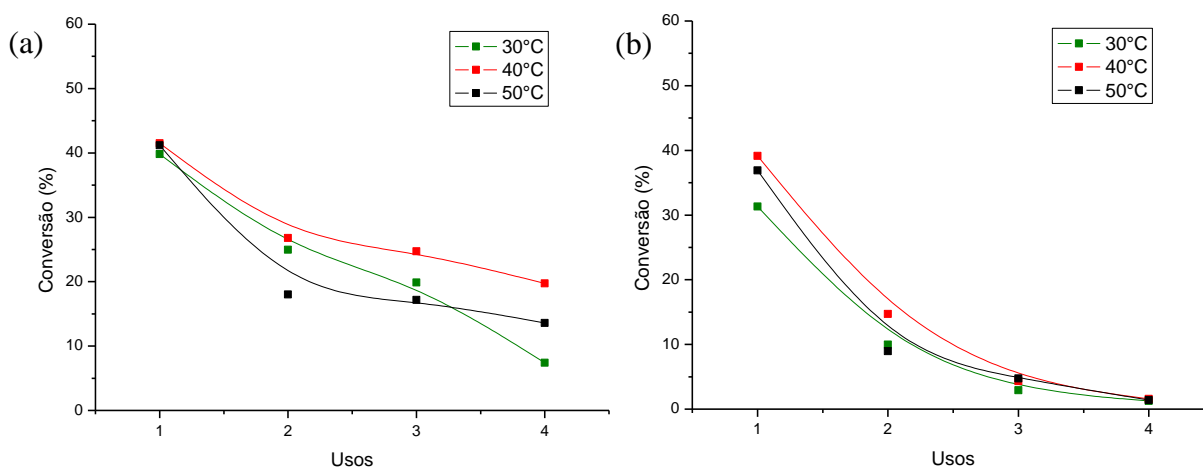
Testes adicionais, em diferentes condições das utilizadas na reação modelo, foram realizados para verificar a possibilidade de se alcançar maiores conversões, e garantir que a reação ocorra longe do equilíbrio químico, uma vez que os resultados obtidos no primeiro uso encontram-se entre 40 % e 50 % para os catalisadores testados anteriormente. Deste modo, foram variados os parâmetros: temperatura e razão molar (metanol: acetato de etila), com o objetivo de deslocar o equilíbrio químico da reação.

5.3.3.1. Efeito da temperatura

A Figura 5.82 apresenta os resultados para avaliação do efeito da temperatura na reação de transesterificação entre o acetato de etila e metanol. Foram empregados os catalisadores Gr-E-0 e Gr-E-58 nas seguintes condições reacionais: razão molar (metanol/acetato de etila) 2/1, 4 % (m/m) de catalisador, 30 min de reação e variou-se a temperatura em 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Com o emprego do catalisador Gr-E-0 foram obtidos resultados semelhantes no primeiro uso, variando de 41,5 % à 30 °C a 41,2 % à 50 °C, havendo uma diminuição da atividade catalítica com o aumento do número de usos. Sendo observadas quedas de atividade mais pronunciadas do primeiro para o segundo uso, indicando que possivelmente, a maior parte dos sítios catalíticos expostos na boca dos poros foram acessados logo no primeiro uso. Quanto o primeiro uso do catalisador Gr-E-58, maiores conversões foram obtidas à 40 °C e 50 °C (39,1 % e 36,9 %, respectivamente). No entanto, assim como mencionado para a amostra Gr-E-0, a partir do segundo uso ocorre uma queda brusca na atividade catalítica desses materiais. Possivelmente, por se tratar de um material com morfologia esférica, menor quantidade de ânions silóxi esteja disponível para catálise a partir do segundo uso, uma vez que parte desses ânions localizados na boca dos poros foi acessado no primeiro uso, e outra parte esteja localizada no interior dos poros, estando inacessíveis ou fortemente ligados. Sendo assim, constata-se que nas condições estudadas a temperatura não exerce forte influência na atividade dos catalisadores.

Figura 5.82. Efeito da temperatura na transesterificação do metanol com acetato de etila (2:1), 4 % (m/m) de catalisador, 30 min de reação: (a) Gr-E-0 e (b) Gr-E-58.



5.3.3.2. Efeito da razão molar

A Figura 5.83 apresenta os resultados da avaliação do efeito da razão molar (metanol/acetato de etila) na reação de transesterificação com emprego do catalisador Gr-E-0. As condições reacionais empregadas foram: temperatura de 50 °C, 4 % (m/m) de catalisador e 30 min de reação. Diferentemente da temperatura, a razão molar exerceu influência nos resultados para conversão, sendo alcançados resultados de 75,0 % na razão molar 1:4 e 83,2 % na razão molar 1:6 no primeiro uso do catalisador. Fabiano (2010a) testou a CTA-MCM-41 na transesterificação de monoéster, com uma razão molar metanol/acetato de etila igual a 6 e temperatura de 50 °C, em 30 min de reação os autores alcançaram conversões em torno de 25 % com 2 % de massa de catalisador e 65 % com 10 % de massa de catalisador.

Figura 5.83. Efeito da razão molar com uso da amostra Gr-E-0 na transesterificação do metanol com acetato de etila, a 50 °C, 4 % (m/m) de catalisador, durante 30 min de reação.

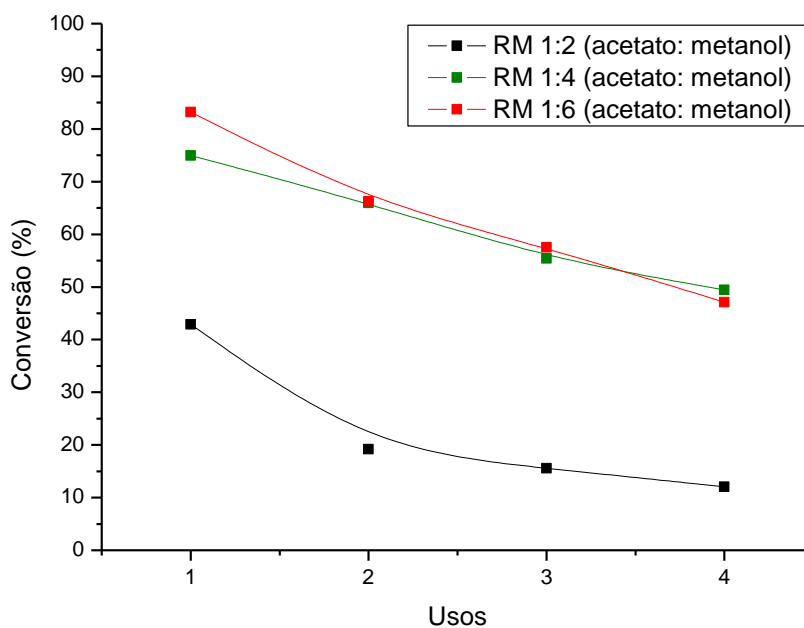
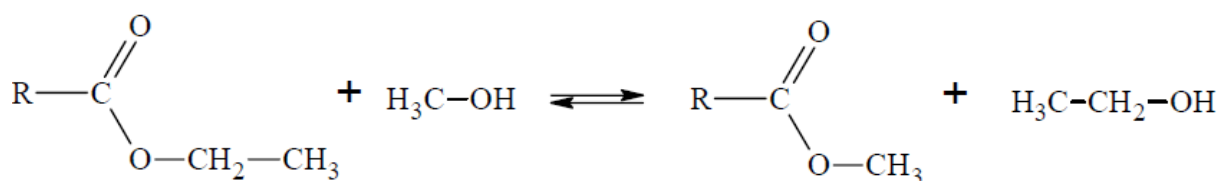


Figura 5.84. Reação de transesterificação entre um monoéster etílico e metanol.



Deste modo, pode-se constatar que os resultados obtidos nas condições reacionais da reação modelo devem estar próximos ao equilíbrio químico da reação, uma vez que se trata de uma reação reversível (Figura 5.84). Assim aumentando em duas ou três vezes a quantidade de metanol na mistura reacional, em relação à quantidade utilizada na reação modelo, o equilíbrio químico da reação é deslocado no sentido da formação dos produtos (acetato de metila e etanol).

5.3.3.3. Efeito da temperatura na razão molar metanol/acetato de etila igual a 6

A partir dos resultados obtidos em relação ao efeito da razão molar, foram testadas novamente diferentes temperaturas na reação de transesterificação com emprego do catalisador Gr-E-0. Nesse sentido, foi fixada a razão molar metanol/acetato de etila em 6/1, 4 % em massa de catalisador e 30 min de reação, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C (Figura 5.85). Os resultados obtidos mostram que o aumento da temperatura reacional favoreceu a obtenção de altas conversões, sendo obtidos no primeiro uso do catalisador resultados de 83,2 % à 50 °C, 65,5 % à 40 °C e 51,6 % à 30 °C. Relacionando o efeito da temperatura na razão molar 6:1, com os resultados obtidos a partir das condições da reação modelo (50 °C e razão molar metanol/acetato de etila igual a 2), foram alcançados 51,6 % de conversão à 30 °C na razão molar 6:1 e 44,5 % de conversão à 50 °C na razão molar 2:1 (reação modelo), ou seja, mesmo em baixas temperaturas a razão molar 6:1 exerce forte influência nos resultados obtidos.

Figura 5.85. Efeito da temperatura com uso da amostra Gr-E-0 na transesterificação do metanol com acetato de etila (6:1), 4 % de catalisador (m/m), durante 30 min de reação.

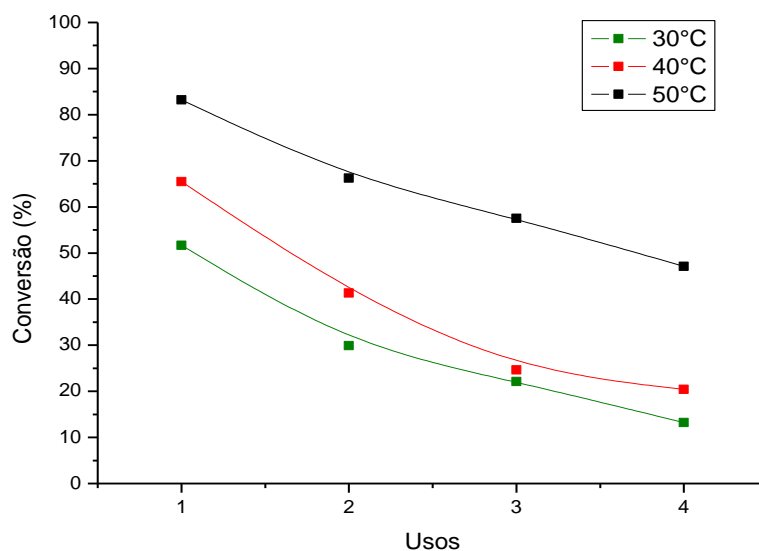
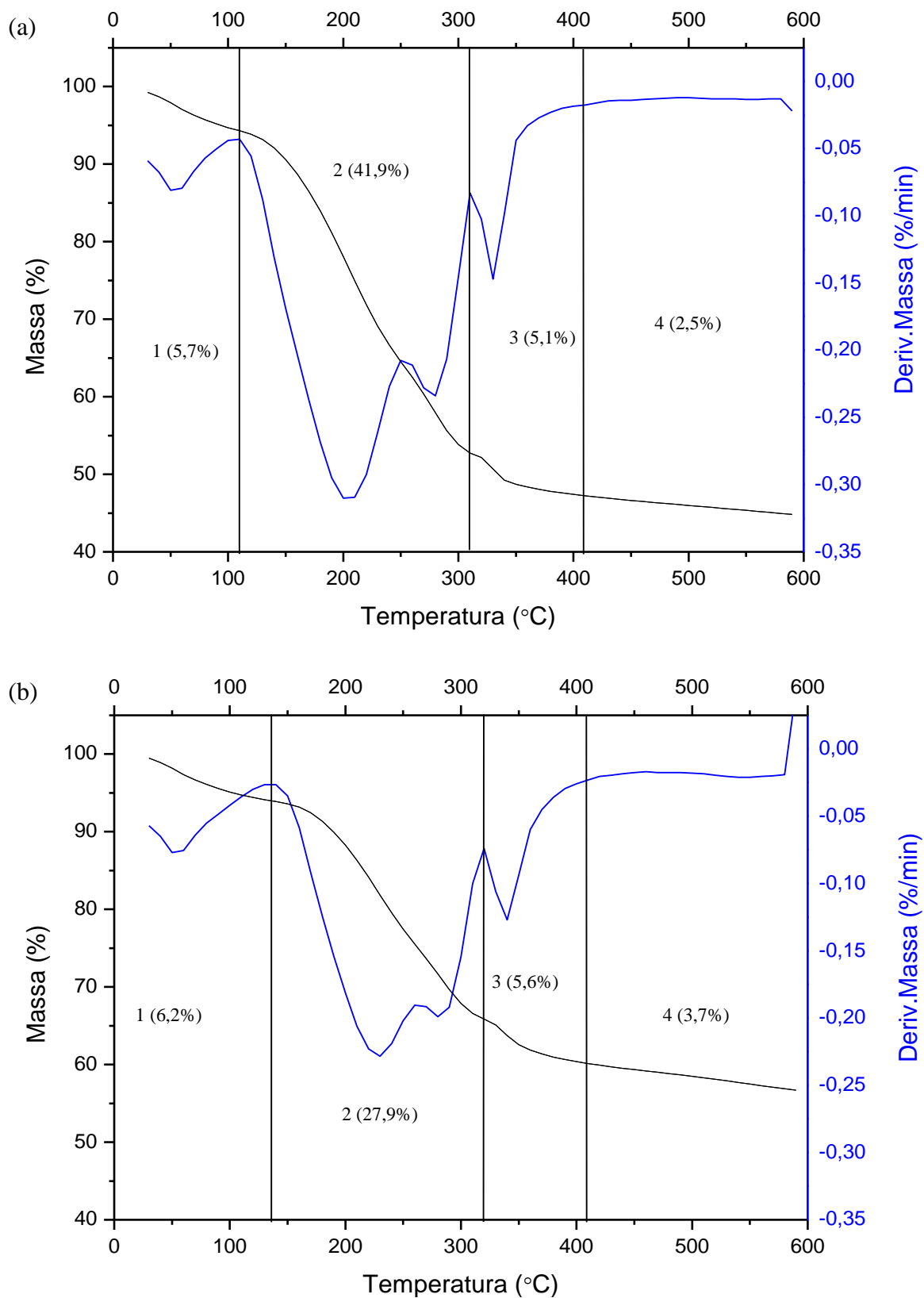
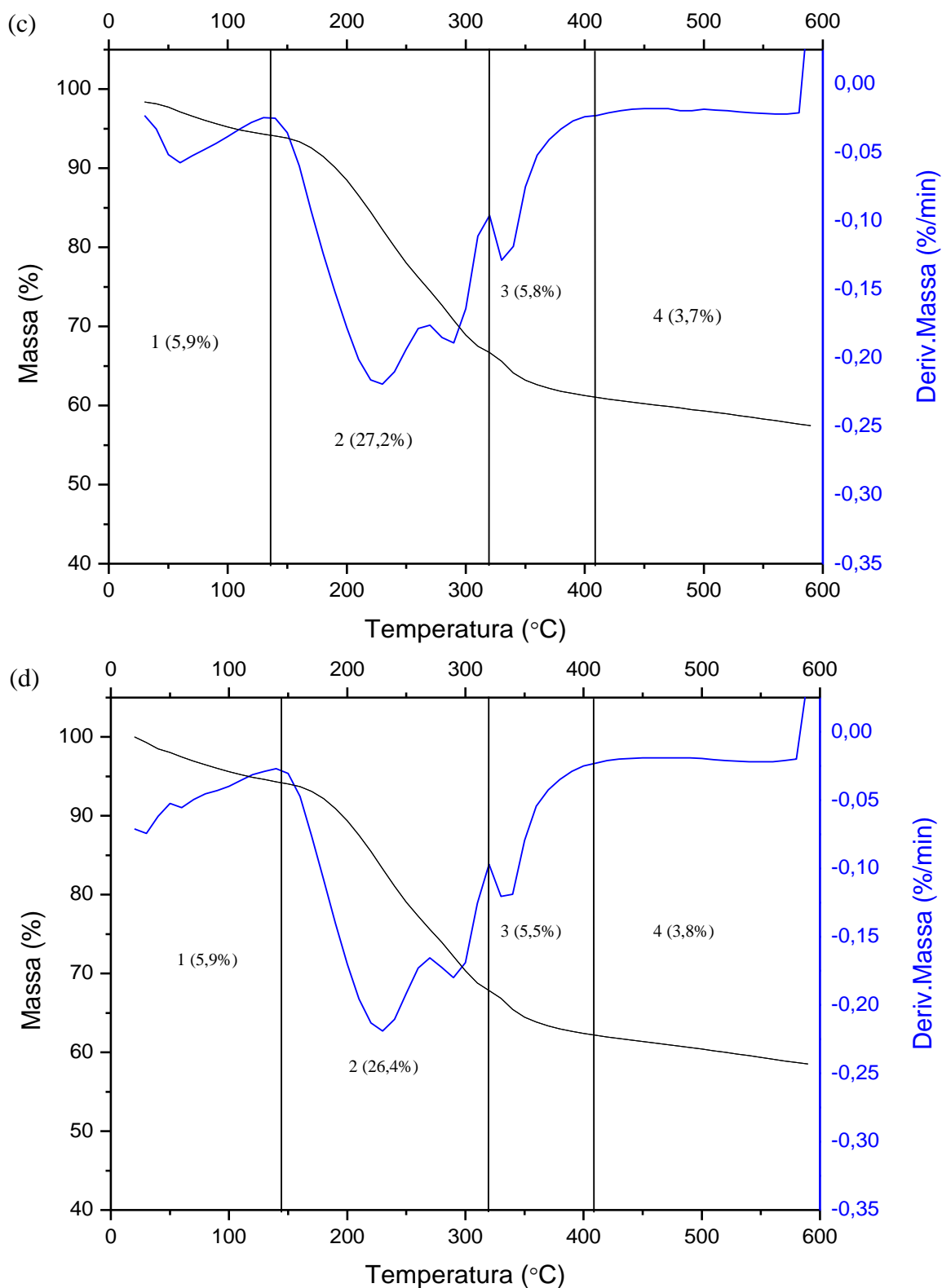


Figura 5.86. Análise termogravimétrica da amostra Gr-E-0: (a) tal como sintetizada; após quarto uso na transesterificação com metanol e acetato de etila (6:1), 4 % (m/m) de catalisador e 30 min de reação: (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.

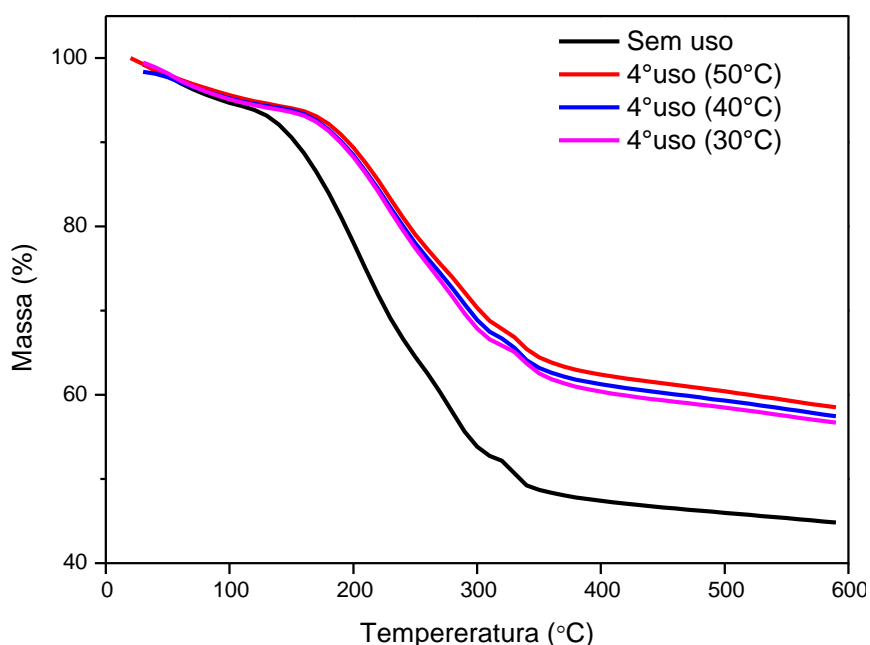




Para entender a perda da atividade da amostra Gr-E-0 após os reusos nas reações à 30 °C, 40 °C e 50 °C a termogravimetria foi realizada com intuito de quantificar a perda de material orgânico antes e após a avaliação da estabilidade catalítica em diferentes temperaturas, conforme pode ser observado na Figura 5.86.

Os resultados obtidos mostram a presença de quatro regiões de perda de massa para todas as amostras testadas. A região 1 corresponde à perda de água fisissorvida, para a amostra sem uso, a perda foi de 5,7 %. Após o quarto uso na reação de transesterificação a 30 °C, 40 °C e 50 °C a perda de massa variou de 6,2 % a 5,9 %, (30 °C e 50 °C, respectivamente). Na região 2 (perda de massa atribuída à decomposição dos cátions orgânicos) a perda foi de 41,9 % para a amostra sem uso, 27,9 %, 27,2 % e 26,4 % para as amostras utilizadas nas reações à 30 °C, 40 °C e 50 °C, respectivamente. Na região 3, as perdas de massa atribuídas à combustão dos compostos orgânicos residuais foram de 5,1% (amostra sem uso), e 5,6 % (após quarto uso à 30 °C), 5,8 % (após quarto uso à 40 °C) e 5,5 % (após quarto uso à 50 °C). E por fim, a região 4 (região de perda de água pela condensação dos grupos silanóis) os resultados foram 2,5 % para a amostra sem uso e em torno de 3,7 % para as amostras utilizadas na reação de transesterificação.

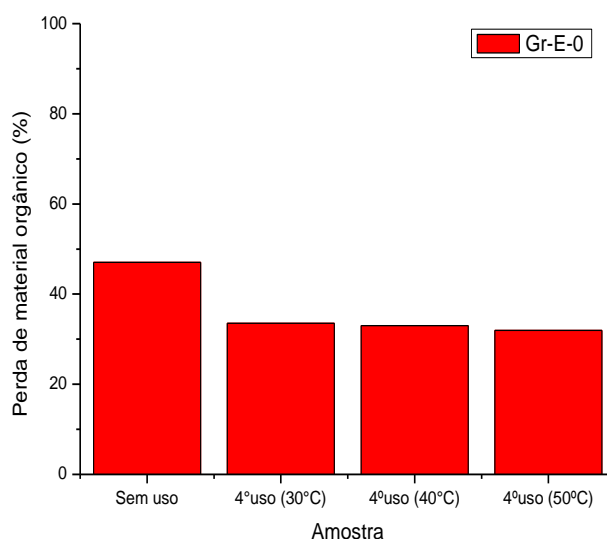
Figura 5.87. Termogramas da amostra Gr-E-0 sem uso e após o quarto uso na transesterificação com metanol e acetato de etila (6:1), 4 % (m/m) de catalisador e 30 min de reação à 30 °C, 40 °C e 50 °C.



Analisando a Figura 5.87 é possível comparar a perda de massa da amostra Gr-E-0 utilizadas em diferentes temperaturas na reação de transesterificação. Sem uso, o catalisador apresenta maior perda de massa, seguido da amostra utilizada a 30 °C, 40 °C e 50 °C, indicando que ocorre perda de parte do material orgânico durante seu emprego na reação de transesterificação, devido à lixiviação dos cátions CTA^+ para a mistura reacional.

A perda de material orgânico foi calculada a partir dos resultados das regiões 2 e 3. Como pode ser observado na Figura 5.88, o catalisador Gr-E-0 antes do uso, apresentou 47,1 % de perda de cátions CTA^+ em relação às demais amostras. Após o quarto uso as perdas de massa foram semelhantes, com resultados que variaram de 31,9 % para a amostra utilizada à 50 °C à 33,5 % para a amostra utilizada à 30 °C. Deste modo, constatou-se que nas temperaturas de reação estudadas a quantidade de cátions CTA^+ lixiviados para o meio reacional não sofre grandes variações.

Figura 5.88. Perda de material orgânico da amostra Gr-E-0 sem uso e após o quarto uso na transesterificação com metanol e acetato de etila (6:1), 4 % (m/m) de catalisador, 30 min de reação, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.



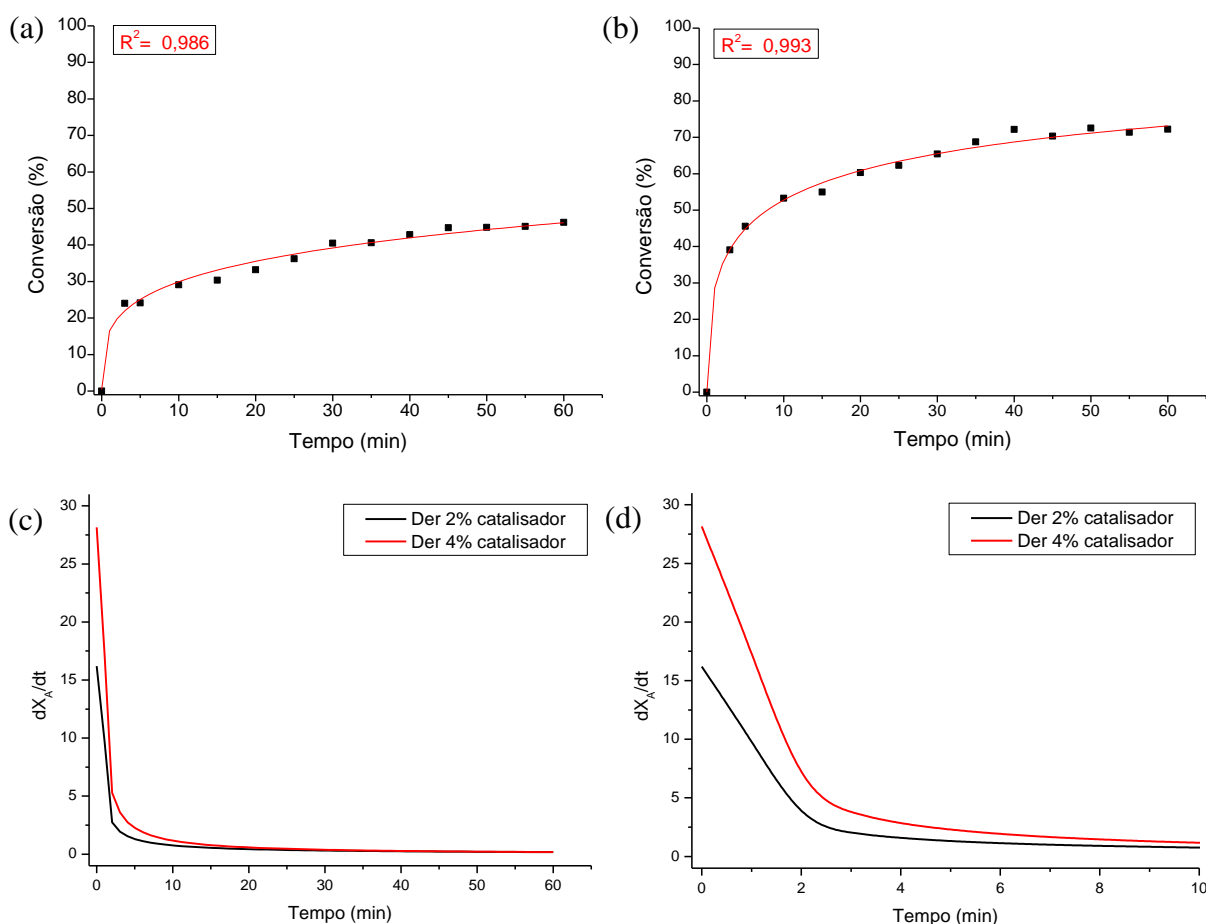
5.3.4. Cinética da reação

A cinética foi realizada com o objetivo de se obter a velocidade da reação de transesterificação e avaliar se a quantidade de catalisador utilizada influencia na velocidade da reação. Para os testes foram empregados o catalisador Gr-E-0. A função escolhida para o ajuste das curvas cinéticas foi Modelo *Logistic* do programa OriginPro 7.

A Figura 5.89 apresenta os resultados para cinética da reação de transesterificação do metanol com acetato de etila numa razão molar igual à 6:1 (metanol: acetato de etila), temperatura de 30 °C com até 60 min de reação, utilizando 2 % e 4 % de catalisador em relação à massa da mistura reacional. Os resultados obtidos mostram que com apenas 3 min de reação, empregando-se 2 % de catalisador, a reação atingiu conversão de 24,0 %, enquanto

que com o uso de 4 % de catalisador a conversão atingida foi de 39,1 %. Em 60 min de reação as conversões alcançadas para 2 % e 4 % foram em torno de 46 % e 72 %, respectivamente. Fabiano (2010a) realizou a cinética da reação com emprego 2 % e 10 % em massa do catalisador CTA-MCM-41 na transesterificação entre acetato de etila e metanol na razão molar 6:1 (metanol: acetato), a 50 °C, e em 2 h de reação o autor obteve conversões de 35 % com 2 % de catalisador e 75 % com 10 %. Deste modo, os resultados obtidos mostram que mesmo em temperaturas de reação mais amenas, o catalisador se apresenta ativo até mesmo em baixas concentrações mássicas.

Figura 5.89. Conversão do acetato de etila em função do tempo empregando o catalisador Gr-E-0 na reação de transesterificação a 30 °C, numa razão molar metanol: acetato de etila (6:1) empregando: (a) 2 % e (b) 4 % de catalisador; (c) e (d) derivada das curvas obtidas em diferentes ampliações.



As derivadas das curvas obtidas (Figura 5.89 (c) e (d)) para conversão mostram que com 2 % e 4 % de catalisador a velocidade da reação varia muito com o tempo nos primeiros

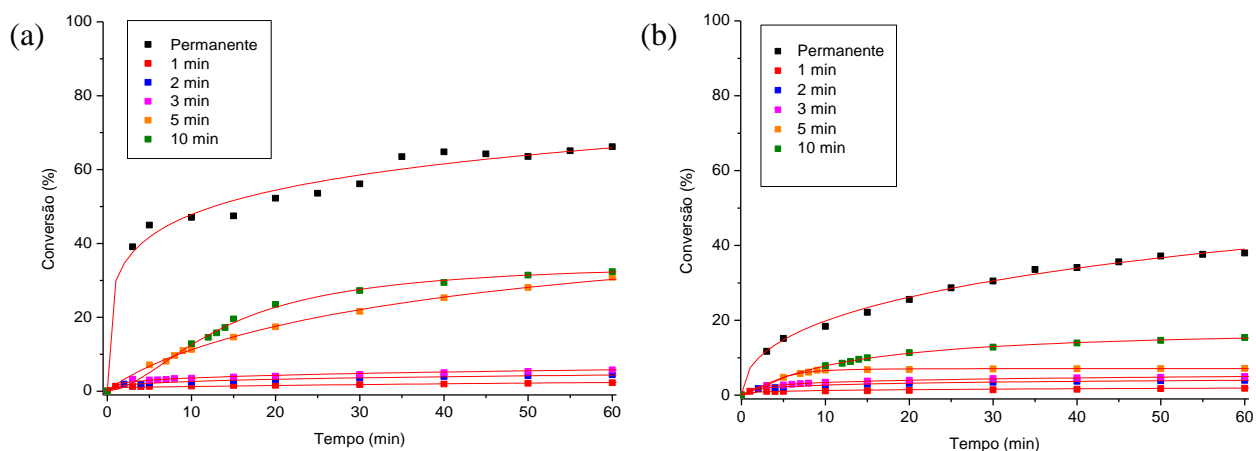
min de reação, e após aproximadamente 3 min de reação, a velocidade da reação varia pouco com o decorrer do tempo, mantendo-se praticamente constante. Esses resultados mostraram que o catalisador é bastante ativo na reação de transesterificação de monoéster, bastando apenas alguns minutos para que a reação ocorra.

5.3.4.1. Testes em fase homogênea

A Figura 5.90 (a) mostra as curvas cinéticas obtidas em contato permanente com o catalisador Gr-M-0. Conversão em torno de 60% foi obtida em 60 min de reação. As curvas com 1, 2 e 3 min de tempo de contato com o catalisador mostram conversões até 5% e aproximadamente 25% para 5 e 10 min de contato. Esses resultados sugerem que a reação ocorre parcialmente na fase homogênea. Possivelmente devido à lixiviação dos cátions CTA^+ (Martins, 2008). Este cátion é substituído na sílica por prótons provenientes do metanol, formando ânions metóxidos³ em solução, responsáveis pela catálise em fase homogênea.

Resultados semelhantes para catálise homogênea foram obtidos com emprego da sílica Gr-M-100 (Figura 5.90 (b)). No entanto, este material apresentou menores conversões em relação ao catalisador Gr-M-0. Esse resultado está relacionado à presença de menor quantidade de material orgânico na estrutura dessas esferas, como demonstrado pela análise térmica (ver Figura 5.72).

Figura 5.90. Curvas cinéticas obtidas em contato constante e com 1, 2, 3, 5 e 10 min de contato com os catalisadores: (a) Gr-M-0 e (b) Gr-M-100.



³ A formação do ânion metóxido a partir da lixiviação do cátion CTA^+ está apresentada no Apêndice D.

6. CONCLUSÕES

As conclusões obtidas no presente trabalho foram:

- Os métodos empregados mostraram-se satisfatórios para a síntese das sílicas mesoporosas.
- A técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) mostrou a formação de curvas de espalhamento característicos da formação de micelas somente para as amostras com menor teor de álcool. Quanto maior o tamanho da cadeia carbônica da molécula de álcool, menor a quantidade a ser empregada para levar a formação de micelas.
- A técnica de difratometria de raios X mostrou que os diferentes teores e tipos de álcoois empregados na síntese das sílicas mesoporosas levaram a formação de materiais com diferentes estruturas.
- A análise termogravimétrica mostrou que os materiais sintetizados com elevados teores de álcool (metanol) possuem menor quantidade de material orgânico disponível se comparados ao material sintetizado sem álcool.
- Os melhores resultados para transição de fases e morfologia esférica foram obtidos pelos materiais sintetizados pelo método de Grün (1999) com emprego de metanol e etanol.
- Altas concentrações de metanol e etanol empregadas nas sínteses resultam na formação de partículas em formato de esferas bem definidas. Com até 29 mols de 1-propanol ocorre a formação de sílica mesoporosa esférica, no entanto quando se aumenta o teor para 58 mols não ocorre a formação de material mesoporoso organizado e a morfologia torna-se indefinida.
- As avaliações catalíticas dos materiais obtidos mostram que quando a estrutura dos poros é bem organizada maiores quantidades de sítios catalíticos são acessíveis levando a maiores conversões.
- As melhores conversões foram alcançadas com emprego das sílicas com morfologia irregular na reação de transesterificação;

- Os materiais obtidos no presente trabalho apresentam pouca estabilidade catalítica frente a sucessivos usos na reação de transesterificação, principalmente os materiais com morfologia esférica.
- As reações de transesterificação realizadas em condições diferentes das empregadas na reação modelo com a utilização do catalisador sintetizado sem emprego de álcool deslocou o equilíbrio da reação, propiciando altas conversões na razão molar 6:1 (metanol: acetato de etila) mesmo à temperatura de 30 °C.
- As cinéticas das reações de transesterificação realizadas com uso do catalisador Gr-M-0, mostraram que a velocidade da reação é mais rápida no início. Altas conversões são obtidas logo nos primeiros min de reação (mostrado pela derivada das curvas cinéticas).
- Os testes em fase homogênea mostraram que após diferentes tempos de contato do catalisador com a mistura reacional, ocorre a lixiviação dos cátions CTA^+ formando espécies que continuam catalisando a reação mesmo na ausência do catalisador heterogêneo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar caracterização por SAXS das soluções com quantidades fixas de líquido (água + metanol) utilizadas para síntese das sílicas;
- Sintetizar sílicas esféricas utilizando monômero com objetivo de aumentar a estabilidade;
- Sintetizar sílicas esféricas utilizando álcoois com cadeia alquílica com até 8 átomos de carbono, para verificar melhor o efeito co-surfactante;
- Realizar síntese empregando como fonte de sílica ortossilicato de tetrametila (para síntese com metanol) e ortossilicato de tetrapropila (para síntese com 1-propanol);
- Realizar a síntese empregando o CTAOH como direcionador de estrutura;
- Realizar cinética da síntese dos materiais mesoporosos na presença de diferentes teores de álcool;
- Avaliação da estabilidade dos catalisadores em formato de esferas na reação de transesterificação nas seguintes condições: razão molar metanol/acetato de etila igual à 6:1, 30 °C, 4% em massa de catalisador, durante 10 min.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÅGREN, P.; LINDÉN, M.; ROSENHOLM, J. B.; SCHWARZENBACHER, R.; KRIECHBAUM, M.; AMENITSCH, H.; LAGGNER, P.; BLANCHARD, J.; SCHÜTH, F. Kinetics of cosurfactant-surfactant-silicate phase behavior. 1. Short-chain alcohols. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 5943-5948, 1999.

ALEXANDRIDIS, P.; OLSSON, U.; LINDMAN, B. A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil). *Langmuir*, 14, 2627-2638, 1998.

ARAÚJO, J. A.; Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilato e seu emprego na transesterificação de monoéster. *Tese de doutorado*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2013a.

ARAÚJO, J. A.; CRUZ, F. T.; CRUZ, I. H.; CARDOSO, D. Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, 14–21, 2013b.

ASWAL, V.K.; GOYAL, P.S. Mixed micelles of alkyltrimethylammonium halides: A small-angle neutron-scattering study. *Physica B*, 245, 73-80, 1998.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S. Role of different counterions and size of micelle in concentration dependence micellar structure of ionic surfactants. *Chemical Physics Letters*, 368, 59-65, 2003.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S.; AMENITSCH, H.; BERNSTORFF, S. Counterion condensation in ionic micelles as studied by a combined use of SANS and SAXS. *Journal of physics.*, 63, 333-338, 2004.

BECK, J. S., SCHMITT, K. D., HIGGINS, J. B., SCHLENKERT, J. L. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834–10843, 1992.

BEHRENS, P.; GLAUE, A.; HAGGENMTILLER, C.; SCHECHNER, G. Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas. *Solid State Ionics*, 101-103, 255-260, 1997.

BLIN, J. L., SU, B.-L. Tailoring Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas Using One or Two Organic Auxiliaries as Expanders. *Langmuir*, 18, 5303-5308, 2002.

BRANCO, S. M.; EDUARDO, M. *Poluição do Ar*. Editora Moderna, 2000.

BRINKER, C. J. Porous inorganic materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 798-805, 1996.

CHAN, H. B. S.; BUDD, P. M.; NAYLOR, T. V. Control of mesostructured silica particle morphology. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 951-957, 2001.

CHENG, C.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si] -MCM-41. *Journal of the Chemical Society*, 93, 193-197, 1997.

CRUZ, F. T. Avaliação do catalisador CTA-MCM-41, modificado por poliacrilatos, na transesterificação de monoéster. *Tese de doutorado*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2014.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, 35, 4661-4670, 2007.

DOYLE, A. M.; AHMED, E.; HODNETT, B. K. The evolution of phases during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48. *Catalysis Today*, 116(1), 50-55, 2006.

FABIANO, D. P. Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. *Tese de doutorado*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010a.

FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template -containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. *Journal of Catalysis*, 276, 190-196. 2010b.

GEORGIANNI, K.G.; KATSOULIDIS, A.P.; POMONIS, P.J.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous Catalysts. *Fuel Processing Technology*, 90, 671-676, 2009.

GERIS,R.; SANTOS,N.; AMARAL,B.; MAIA,I.; CASTRO, V. Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, 30, 1369-1373, 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.

GRABOSKI, M. S., MCCORMICK, R. L., ALLEMAN, T. L., HERRING, A.M.; The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine – Final Report. Colorado Institute for Fuels and Engine Research, Colorado, 2003.

GRÜN, M.; LAUER, I.; UNGER, K. K. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. *Advanced Materials*, 9, 254-257, 1997.

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* 27, 207–216, 1999.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chemistry of Materials*, 8(5), 1147-1160, 1996.

IUPAC, *Pure and Applied Chemistry, manual of symbols and terminology*, v.31, p.578, 1978.

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*, 103, 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*, 70, 135-149, 2004.

LEBEDEV, O. I.; TENDELOO, G. V.; COLLART, O.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Structure and microstructure of nanoscale mesoporous silica spheres. *Solid State Sciences*, 6, 489-498, 2004.

LIANOS, P.; ZANA, R. Surfactant-alcohol mixed-micelle formation. Cetyltrimethylammonium bromide-1 Butanol system. *Chemical Physics letters*, 72, 171-175, 1980.

LINDÉN, M., SCHACHT, S., SCHÜTH, F., STEEL, A., UNGER, K. K. Recent advances in nano- and macroscale control of hexagonal. *Mesoporous Materials*, 5, 177-193, 1998.

LIU, S.; COOL, P.; COLLART, O.; VOORT, P. V. D.; VANSANT, E. F.; LEBEDEV, O. I.; TENDELOO, G. V.; JIANG, M. The Influence of the Alcohol Concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 10405-10411, 2003.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, 32, 1596-1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 5353-5363, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, 24, 6, 885-892, 2001.

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.

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*, 312, 77-85, 2006.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106, 8-16, 2007.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248–268, 2006.

MELÉNDEZ-ORTIZ, H.I.; GARCÍA-CERDA, L.A.; OLIVARES-MALDONADO, Y.; CASTRUITA, G.; MERCADO-SILVA, J.A.; PERERA-MERCADO, Y.A. Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature: Influence of the synthesis conditions in the structural properties. *Ceramics International*, 38, 6353–6358, 2012.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel – Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999;

ØYE, G.; SJOBLOM, J.; STOCKER, M. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in Colloid and Interface Science*. 89 -90, 439-466, 2001.

PINTO, A. C.; GUARIEIROA, L. L. N.; REZENDEA, M. J. C.; RIBEIROA, N. M. Biodiesel: Na Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, 1313-1330, 2005.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL: Disponível em: www.mme.gov.br. Acesso: 05/08/2014.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMIGOS, A. K.; WILHEIM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, 31, 27-37, 2003.

SCHARMER, K. Biodiesel – Energy and Environmental Evaluation of Rapeseed- Oil-Methyl-Ester. Union for Promoting Oilseeds and Proteinplants, Novembro 2001.

SCHUMACHER, K; GRÜN, M.; UNGER, K. K. Novel synthesis of spherical MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 201–206, 1999.

SECRETARIA DE RELAÇÕES INSTITUCIONAIS – SRI: Disponível em: www.relacoesinstitucionais.gov.br. Acesso: 14/08/2014.

SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 3237-3261, 2001.

SHARMA, Y.C.; SINGH B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87, 2355-2373, 2008.

SHIBA, K.; SHIMURA, N.; OGAWA, M. Mesoporous silica spherical particles. *American Scientific Publishers*, 13, 2483-2494, 2013.

SILVA, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio. *Tese de doutorado*. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2009.

SOUZA, K. C. Síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos para aplicações biomédicas. *Tese de doutorado*. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

STÖBER, W.; FINK, ARTHUR. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size ranger. *Journal of colloid and interface science*, 26, 62-69, 1968.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quimica Nova*, 30, 667-676, 2007.

TENDELOO, G. V.; LEBEDEV, O. I.; COLLART, O.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Structure of nanoscale mesoporous silica spheres? *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 15, 3037-3046, 2003.

TROFIMOVA, E. Y.; KURDYUKOV D. A.; KUKUSHKINA, Y. A.; YAGOVKINA, M. A.; GOLUBEV, V. G. Synthesis of monodispersed mesoporous spheres of submicron size amorphous silica. *Glass Physics and Chemistry*, 37, 378-384, 2011.

ZAJAC, J.; BENALLA, H. Effect of alcohol addition to the aqueous phase on the thermal effects of micellization of cationic benzyldimethyldodecylammonium bromide and its adsorption onto porous and nonporous silicas. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 253-261, 2004.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; WHITTAKER, A. K.; MILLAR, G. J.; ZHU, H. Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 6525-6531, 1997.

APÊNDICE A – Planilhas utilizadas nas sínteses das sílicas mesoporosas

- Sínteses baseadas no método de Schumacher (1999)

Figura A.1. Planilha de síntese das sílicas mesoporosas baseada no método de Schumacher (1999).

Novel synthesis of spherical MCM-48						Preto: Fixo
K. Schumacher *, M. Grün, K.K. Unger						Vermelho: Variável
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg Universität, J.J. Becherweg 24, D-55099 Mainz, Germany						Azul: resultado
Received 26 March 1998; received in revised form 18 May 1998; accepted 19 May 1998						
Massa da Mistura Reacional (g)		50				
1SiO ₂ : 0,4 CTABr : 12,5 NH ₃ : 174 H ₂ O: x EtOH.				NH ₃ (sol)	27	%
Reagente	Massa Molar g/mol	Proporção*	Massa (g)	% Mássica	Massa MR (g)	
CTABr	364,45	0,4	145,78	3,94	1,97	
H ₂ O	18,01	174	3133,01	84,68	42,34	
Amônia (NH ₃)	17,02	12,5	212,75	5,75	2,88	
TEOS	208,29	1	208,29	5,63	2,81	
Etanol	46,06	0	0,00	0,00	0,00	
Soma			3699,83	100	50	
Massas a serem pesadas						
Reagente	(g)					
CTABr	1,970					
H ₂ O	34,566					
*(NH ₃) Sol 27%	10,649					
TEOS	2,815					
Etanol	0,000					
Total	50,000					
Obs.:* 75% (m/m) da solução de NH ₃ OH é água.						
Preparação:						
1. Dissolva	10,65	g de solução de NH ₃ e		1,97	g de CTABr em	
	34,57	g de água deionizada. Acrescente		0,00	g de EtOH.	
2. Agite à temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.						
3. Adicionar lentamente	2,81	g de TEOS a esta solução e homogeneizar.				
4. Manter 2 h sob agitação e em seguida filtrar a mistura com abundância de água e secar a 60°C						

- Sínteses baseadas no método de Grün (1999).

Figura A.2. Planilha de síntese das sílicas mesoporosas baseada no método de Grün (1999) utilizando metanol.

Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology					
Michael Grün ^{a,*} , Klaus K. Unger ^a , Akihiko Matsumoto ^b , Kazuo Tsutsumi ^b					
Massa da Mistura Reacional (g)		50			
1SiO ₂ : 0,3 CTABr : 11 NH ₃ : 144 H ₂ O : x MeOH.		NH ₃ (sol)	27	%	
Reagente	Massa Molar g/mol	Proporção ^a	Massa (g)	% Mássica	Massa MR (g)
CTABr	364,46	0,3	109,33	3,29	1,66
H ₂ O	18,01	144	2592,84	78,05	39,03
Amônia (NH ₃)	17,02	11	187,22	5,64	2,82
TEOS	208,29	1	208,29	6,27	3,14
Metanol	32,03	7	224,23	6,75	3,37
Soma			3321,91	100	50
Essas a serem pesadas					
Reagente	(g)				
CTABr	1,646				
H ₂ O	31,407				
*(NH ₃) Sol 27%	10,437				
TEOS	3,136				
Metanol	3,375				
Total	50,000				
w/m) da solução de NH ₃ , OH e água					
Preparação:					
1. Dissolva	10,44	g de solução de NH ₃ e	1,66	g de CTABr em	
	31,41	e água deionizada. Acrescente	3,37	g de MeOH.	
2. Agite a temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.					
3. Adicionar lentamente	3,14	g de TEOs a esta solução e homogeneizar.			
4. Manter 2h sob agitação e em seguida filtrar a mistura com abundância de água e sacar a 60°C					

Figura A.3. Planilha de síntese das sílicas mesoporosas baseada no método de Grün (1999) utilizando etanol.

Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology Michael Grün ^{a,*} , Klaus K. Unger ^a , Akihiko Matsumoto ^b , Kazuo Tsutsumi ^b					
Massa da Mistura Reacional (g)		50			
1SiO ₂ : 0,3 CTABr : 11 NH ₃ : 144 H ₂ O : x EtOH		NH ₃ (sol)	27	%	
Reagente	Massa Molar g/mol	Proporção ^a	Massa (g)	% Mássica	Massa MR (g)
CTABr	364,46	0,3	109,33	1,90	0,95
H ₂ O	18,01	144	2592,84	44,94	22,47
Amônia (NH ₃)	17,02	11	187,22	3,25	1,62
TEOS	208,29	1	208,29	3,61	1,81
Etanol	46,08	58	2871,45	48,31	23,15
		Soma	5769,13	100	50
Essas a serem pesadas					
Reagente	(g)				
CTABr	0,949				
H ₂ O	18,085				
*(NH ₃) Sol 27%	6,010				
TEOS	1,805				
Etanol	23,153				
Total	50,000				
n/m) da solução de NH ₃ OH é água					
Preparação:					
1. Dissolva	6,01	g de solução de NH ₃ e	0,95	g de CTABr em	
	18,08	e água deionizada. Acrescente	23,15	g de EtOH.	
2. Agite à temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.					
3. Adicionar lentamente	1,81	g de TEOS a esta solução e homogeneizar.			
4. Manter 2 h sob agitação e em seguida filtrar a mistura com abundância de água e secar a 60°C					

Figura A.4. Planilha de síntese das sílicas mesoporosas baseada no método de Grün (1999) e utilizando 1-propanol.

Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology Michael Grün ^{a,*} , Klaus K. Unger ^a , Akihiko Matsumoto ^b , Kazuo Tsutsumi ^b						
Massa da Mistura Reacional (g) 50						
1SiO ₂ : 0,3 CTABr : 11 NH ₃ : 144 H ₂ O : x PropOH.						
				NH ₃ (sol)	27	%
Reagente	Massa Molar g/mol	Proporção ^a	Massa (g)	% Mássica	Massa MR (g)	
CTABr	364,46	0,3	109,33	2,26	1,13	
H ₂ O	18,01	144	2592,84	53,67	26,78	
Amônia (NH ₃)	17,02	11	187,22	3,87	1,93	
TEOS	208,29	1	208,29	4,30	2,15	
Propanol	60,09	29	1742,50	36,00	18,00	
Soma			4840,18	100	50	
Essas a serem pesadas						
Reagente	(g)					
CTABr	1,129					
H ₂ O	21,556					
*NH ₃ Sol 27%	7,163					
TEOS	2,152					
Propanol	18,000					
Total	50,000					
n/m) da solução de NH ₃ OH é água						
Preparação:						
1. Dissolva	7,16	g de solução de NH ₃ e	1,13	g de CTABr em		
	21,56	e água deionizada. Acrescente	18,00	g de PropOH		
2. Agite a temperatura de 30°C até obtenção de solução incolor.						
3. Adicionar lentamente	2,15	g de T E O S a esta solução e homogeneizar.				
4. Manter 2h sob agitação e em seguida filtrar a mistura com abundância de água e sacar a 60°C						

APÊNDICE B – Análise Cromatográfica

Figura A.5. Cromatograma típico da reação de transesterificação entre acetato de etila e metanol.

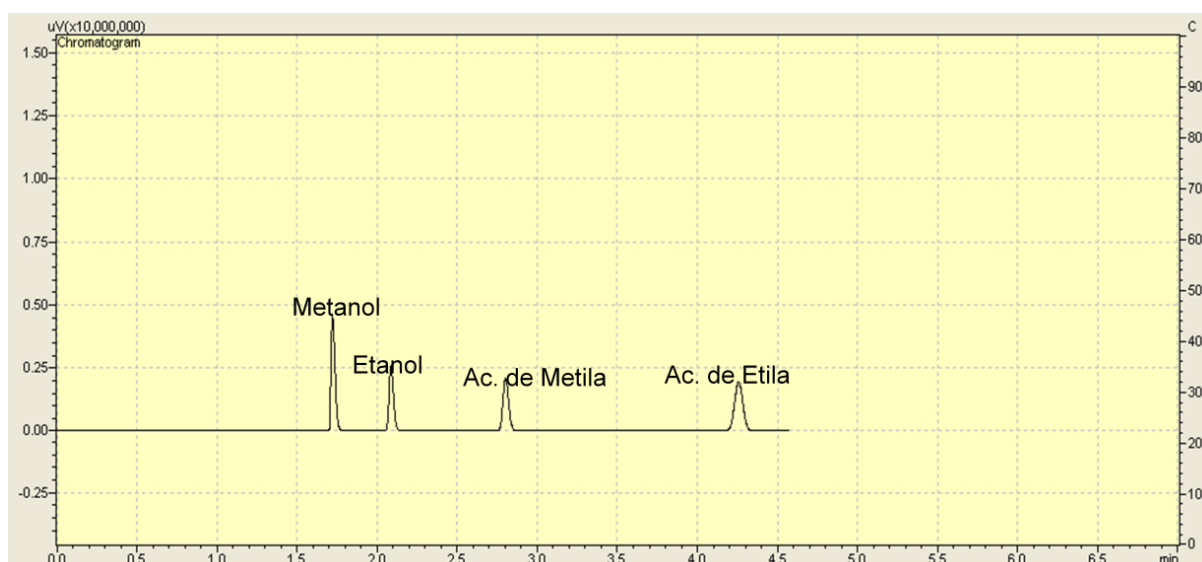


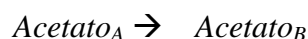
Tabela A.1. Tempos de retenção durante a análise cromatográfica.

Componente	Tempo de retenção (min)
Metanol (reagente)	1,7
Etanol (produto)	2,0
Acetato de metila (produto)	2,7
Acetato de etila (reagente)	4,2

APÊNDICE C - Conversão dos produtos obtidos

- Cálculo da conversão do acetato de etila em acetato de metila

Consideremos a reação:



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

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

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

Onde:

N_A = número de mols de *Acetato_A* no final da reação (ou seja, que não foi convertido a *Acetato_B*);

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

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

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

Assim, a equação da conversão pode ser reescrita:

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

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

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

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

O rendimento em *Acetato_B* (R_B) pode ser dado pela equação a seguir:

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

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

Considerando-se que no início da reação tínhamos apenas o *Acetato_A*, podemos dizer que:

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

Assim,

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

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

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

Para obtermos o número de mols do *Acetato_A* e *Acetato_B* através das medidas feitas no cromatógrafo, usaremos a área dos picos obtidas no cromatograma, como foi mostrado no início do Apêndice C.

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

$$S_A = k_1 \times m_A$$

Onde,

S_A = área do pico referente ao *Acetato_A*;

k_1 = constante de proporcionalidade da área e da massa;

m_A = massa de *Acetato_A*

Sabendo-se que:

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

Onde:

MM_A = massa molar do *Acetato_A*;

Teremos:

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

De modo análogo para o *Acetato_B*, temos:

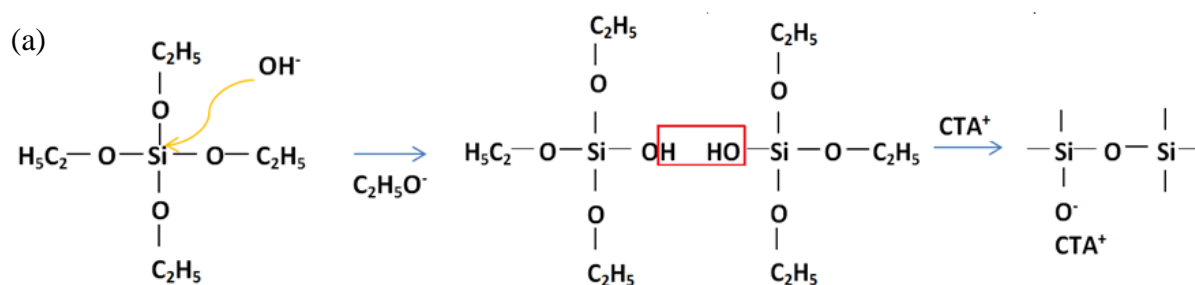
$$N_B = \frac{\left(\frac{S_B}{k_2} \right)}{MM_B}$$

E considerando $K_1 = K_2$, teremos:

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

APÊNDICE D – Etapas na formação das sílicas mesoporosas e ânion metóxido

Figura A.6. Etapas na formação das sílicas mesoporosas: (a) síntese realizada na ausência de álcool e (b) síntese realizada na presença de alto teor de metanol.



Condições de síntese: ↑pH e ↑CH₃OH

(b)

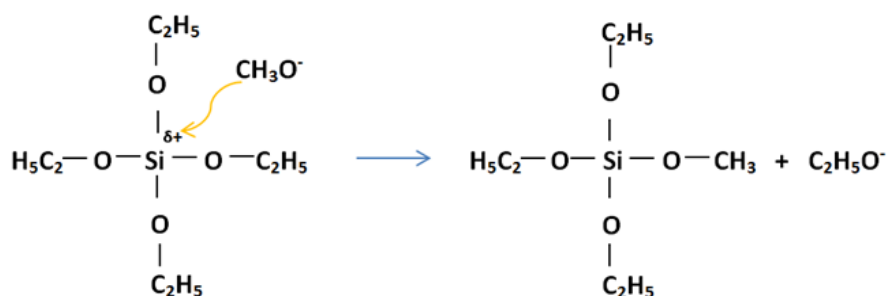
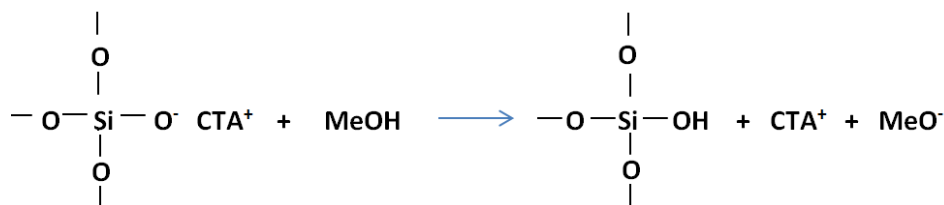


Figura A.7. Formação do ânion metóxido a partir da lixiviação do cátion CTA⁺.



LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Resultado para transesterificação de óleo de canola (FABIANO <i>et al.</i> , 2010b).	20
Tabela 4.1. Composições molares utilizadas como referência e suas respectivas modificações	24
Tabela 4.2. Composição molar empregada nas sínteses com teor de líquido constante.	25
Tabela 4.3. Relação entre as distâncias interplanares dos planos principais calculados a partir dos resultados obtidos por Beck e colaboradores (1992) para MCM-41, MCM-48 e MCM-50	30
Tabela 4.4. Configuração do cromatógrafo para análise dos produtos da reação de transesterificação.	36
Tabela 5.1. Distâncias intermicelares e camadas íons brometo calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações de CTABr.	38
Tabela 5.2. Distâncias intermicelares e camadas íons brometo calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações de CTABr.	41
Tabela 5.3. Distâncias intermicelares e camadas íons brometo calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações molares de CTABr.	44
Tabela 5.4. Distâncias intermicelares e camadas íons brometo calculadas a partir do SAXS das dispersões contendo diferentes concentrações molares de CTABr.	47
Tabela 5.5. Parâmetros estruturais dos catalisadores obtidos pelo método de Schumacher calculados pela da técnica de DRX.	50
Tabela 5.6. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de difratometria de raios X dos catalisadores sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol.	59
Tabela 5.7. Relação entre as distâncias interplanares calculadas a partir dos resultados obtidos por Beck e colaboradores (1992) e obtidos no presente trabalho.	60
Tabela 5.8. Relação entre as distâncias interplanares calculadas a partir dos resultados obtidos por Beck e colaboradores (1992) e obtidos no presente trabalho.	70
Tabela 5.9. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de DRX dos catalisadores sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol.	71
Tabela 5.10. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de difratometria de raios X dos catalisadores sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol.	81

Tabela 5.11. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de difratometria de raios X dos catalisadores sintetizados com teor fixo de líquido e teor fixo de água... ..	92
Tabela 5.12. Grau de organização relativo (GO) e distância interplanar (d_{hkl}) das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher (1999) antes e após o quarto uso.. ..	102
Tabela 5.13. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.. ..	104
Tabela 5.14. Relação entre diâmetro médio e estabilidade catalítica das partículas esféricas sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de metanol.. ..	106
Tabela 5.15. Grau de organização relativo (GO) e distância interplanar (d_{hkl}) das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de metanol	106
Tabela 5.16. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos... ..	116
Tabela 5.17. Grau de organização relativo (GO) e distância interplanar (d_{hkl}) das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de etanol antes e após o quarto uso.....	118
Tabela 5.18. Relação entre diâmetro médio e estabilidade catalítica das partículas esféricas sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de etanol.....	118
Tabela 5.19. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos... ..	121
Tabela 5.20. Grau de organização relativo (GO) e distância interplanar (d_{hkl}) das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) com emprego de 1-propanol.....	122
Tabela A.1. Tempos de retenção durante a análise cromatográfica... ..	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema representativo das estruturas que compõem a família M41S e seus respectivos difratogramas de raios X característicos: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (BECK <i>et al.</i> , 1992; BEHRENS <i>et al.</i> , 1997).....	5
Figura 3.2. Micela de surfactante	6
Figura 3.3. Mecanismos propostos por Beck e colaboradores (1992) para a formação da MCM-41: (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo Cooperativo	8
Figura 3.4. CTA-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA ⁺ (FABIANO, 2010a).....	9
Figura 3.5. Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador CTA-MCM-41 (MARTINS, 2006).....	9
Figura 3.6. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X da MCM-41 (SILVA, 2009)	10
Figura 3.7. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X da CTA-MCM-41 (FABIANO, 2010a).....	11
Figura 3.8. Microscopia eletrônica de varredura da amostra CTA-MCM-41 (CRUZ, 2014). 12	
Figura 3.9. Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41 em diferentes ampliações (GRÜN <i>et al.</i> , 1997).	13
Figura 3.10. Microscopia eletrônica de varredura das partículas de MCM-48 (SCHUMACHER <i>et al.</i> , 1999).....	13
Figura 3.11. Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41 (MELÉNDEZ-ORTIZ <i>et al.</i> , 2012).....	14
Figura 3.12. Representação esquemática das geometrias relacionadas com o fator de empacotamento, g : (a) $g=0,33$; (b) $g=0,5$ e (c) $g=1$ (LINDÉN <i>et al.</i> , 1998).....	15
Figura 3.13. (a) Microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com alta concentração de álcool e (b) difratometria de raios X das diferentes partículas: MCM-41 (sem álcool); MCM-48 (20 mols de etanol) e SSP (58 mols de etanol) (TENDELOO <i>et al.</i> , 2003).....	16
Figura 3.14. Representação da reação de alcoólise de triglicerídeos.	18
Figura 3.15. Comparação da atividade dos catalisadores M41S, na transesterificação de acetato de etila com metanol (1:6), 10 % m/m, 50 °C, 2 h de reação (FABIANO, 2010a).....	20
Figura 4.1. Fluxograma da síntese das sílicas mesoporosas.....	22

Figura 4.2. Nomenclatura das sílicas mesoporosas sintetizadas	22
Figura 4.3. Esquema de espalhamento em uma amostra (CRUZ, 2014)	25
Figura 4.4. Esquema de montagem para análise de amostras líquidas (Síncrotron, LNLS) ...	26
Figura 4.5. Esquema de montagem para análise de amostras sólidas (CRUZ, 2014).....	27
Figura 4.6. Relação entre a disposição dos canais na estrutura e os difratogramas (BRINKER <i>et al.</i> , 1996 adaptado).	28
Figura 4.7. Parâmetros estruturais do arranjo mesoporoso hexagonal: distância interplanar entre o plano 100 (ARAÚJO <i>et al.</i> , 2013b).....	29
Figura 4.8. Difratogramas de raios X com indicação dos planos e distâncias interplanares (a) CTA-MCM-41 e (b) CTA-MCM-48 (BECK <i>et al.</i> , 1992).....	29
Figura 4.9. Reação de transesterificação entre monoéster etílico e metanol.....	32
Figura 4.10. Representação esquemática do sistema reacional contendo 6 reatores de 2 mL cada, lacrados hermeticamente: (a) e (b) Sistema reacional sendo montado e (c) reatores agitados magneticamente e imersos em banho termostatizado (MARTINS, 2008).	33
Figura 4.11. Reator utilizado para testes cinéticos e avaliação da estabilidade dos catalisadores CTA-SiO ₂ na transesterificação de monoéster (MARTINS, 2008).....	34
Figura 4.12. (a) Imagem do filtro Millex (0,45µm) e (b) Sistema de filtração contendo o filtro Millex acoplado à seringa.....	35
Figura 5.1. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões com diferentes concentrações de CTABr.....	38
Figura 5.2. (a) Distância intermicelar e das camadas de íons brometo em função do teor de CTABr com ajuste do modelo de Boltzmann e (b) derivadas das curvas de ajuste	39
Figura 5.3. Esquema da configuração das micelas em função da concentração de tensoativo: (a) e (b) dispersões diluídas, com aumento da concentração de tensoativo e (c) dispersão concentrada.....	40
Figura 5.4. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões (metanol e água) com diferentes concentrações de CTABr... ..	41
Figura 5.5. (a) Distância intermicelar (com ajuste linear) e das camadas de íons brometo (modelo de Boltzmann) em função do teor de CTABr e (b) derivada da curva de ajuste..	42
Figura 5.6. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões (100 mols de metanol e 144 mols de água) com diferentes concentrações de CTABr.....	43
Figura 5.7. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões (etanol e água) com diferentes concentrações de CTABr..	44

Figura 5.8. Distância intermicelar e das camadas de íons brometo (com ajuste linear das curvas) em função da concentração de CTABr.....	45
Figura 5.9. Perfis de espalhamento de SAXS obtidos a partir de dispersões (1-propanol e água) com diferentes concentrações de CTABr.....	46
Figura 5.10. Distância intermicelar e das camadas de íons brometo (com ajuste linear das curvas) em função do teor de 1-propanol.....	47
Figura 5.11. Distância intermicelar: (a) em função do teor de diferentes álcoois para a composição molar: 0,3 CTABr: 144 H ₂ O: <i>x</i> <i>álcool</i> e (b) em função da % molar de CTABr...48	48
Figura 5.12. Difrátogramas de raios X de diferentes fases formadas pelas sínteses baseadas no método de Schumacher (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol: (a) difratogramas dispostos separadamente e (b) difratogramas sobrepostos.....	49
Figura 5.13. Difrátogramas de raios X com suas respectivas distâncias interplanares: (a) amostra Sch-E-0 e (b) amostra Sch-E-13	49
Figura 5.14. Difrátogramas de raios X da amostra sintetizada pelo método de Schumacher: (a) empregando 54 mols de etanol e (b) obtida pelos autores	51
Figura 5.15. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher: (a) Sch-E-0, (b) Sch-E-6 e (c) Sch-E-13.....	52
Figura 5.16. Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do tamanho das partículas sintetizadas pelo método de Schumacher: (a) Sch-E-27 e (b) Sch-E-54.....	53
Figura 5.17. Microscopia eletrônica de varredura: (a) amostra obtida por Schumacher (1999) e (b) sintetizada no presente trabalho com emprego de 54 mols de etanol (Sch-E-54).	54
Figura 5.18. Rendimento das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher utilizando etanol	55
Figura 5.19. Perfis de espalhamento de SAXS das amostras sólidas sintetizadas com diferentes teores de metanol.	56
Figura 5.20. Perfis de espalhamento de SAXS das amostras sólidas sintetizadas sem álcool e com 14 mols de metanol.....	57
Figura 5.21. Difrátogramas de raios X de diferentes fases formadas pelas sínteses baseadas no método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol: (a) difratogramas dispostos separadamente e (b) difratogramas sobrepostos.....	58
Figura 5.22. Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas com emprego de diferentes concentrações de metanol obtidas no presente trabalho: (a) 0, (b) 58, (c) 65 e (d) 100 mols de metanol; (e) e (f) obtidos por Liu e colaboradores (2003).	61

- Figura 5.23.** CTA-MCM-41 obtidas pelas sínteses baseadas na metodologia de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol: (a) 0, (b) 7, (c) 100 e (d) 120 mols de metanol. 62
- Figura 5.24.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol: (a) Gr-M-0, (b) Gr-M-3,5, (c) Gr-M-7, (d) Gr-M-14 e (e) Gr-M-29.. 63
- Figura 5.25.** Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do diâmetro das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol: (a) Gr-M-58, (b) Gr-M-65 e (c) Gr-M-100.. 64
- Figura 5.26.** Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do diâmetro das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol: (a) Gr-M-120, (b) Gr-M-150 e (c) Gr-M-200.. 65
- Figura 5.27.** Micrografia da amostra Gr-M-0 (calcinação) obtida por MET: (a) vista dos poros na direção [001], com arranjo mesoporos hexagonal e (b) vista dos poros arranjos paralelamente, na direção [110]..... 66
- Figura 5.28.** Micrografia da amostra Gr-M-100 (calcinação) obtida por MET, em diferentes ampliações.. 67
- Figura 5.29.** Rendimentos dos materiais sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de metanol.. 67
- Figura 5.30.** Perfis de espalhamento de SAXS das amostras sólidas sintetizadas com diferentes teores de etanol.. 68
- Figura 5.31.** Difratoformas de raios X de diferentes fases formadas pelas sínteses baseadas no método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol: (a) difratogramas dispostos separadamente e (b) difratogramas sobrepostos.. 69
- Figura 5.32.** Difratoforma de raios X das amostras sintetizadas com emprego de diferentes concentrações de etanol obtidos por: (a) Grün *et al.*, (1999), (b) Liu *et al.*, (2003), (c) Lebedev *et al.*, (2004)- E0 (sem álcool), E20 (adição de 20 mols de etanol) e E58 (adição de 58 mols de etanol); obtidos no presente trabalho: (d) Gr-E-0, (e) Gr-E-14 e (f) Gr-E-58... 72
- Figura 5.33.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol: (a) Gr-E-0, (b) Gr-E-7, (c) Gr-E-14 e (d) obtida por Liu *et al.*, (2003) sem adição de etanol. 74

- Figura 5.34.** Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do tamanho das partículas das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol: (a) Gr-E-29, (b) Gr-E-58, (c) Gr-E-65 e (d) Gr-E-100. 75
- Figura 5.35.** Microscopia eletrônica de varredura da amostra CTA-MCM-41 e distribuição do tamanho das partículas (MARTINS, 2008). 76
- Figura 5.36.** Rendimentos dos materiais sintetizados pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de etanol. 77
- Figura 5.37.** Perfis de espalhamento de SAXS das amostras sólidas sintetizadas com diferentes teores de 1-propanol. 78
- Figura 5.38.** Difratomogramas de raios X de diferentes fases formadas pelas sínteses baseadas no método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol: (a) difratogramas dispostos separadamente e (b) difratogramas sobrepostos. 79
- Figura 5.39.** Difrátograma de raios X das amostras: (a) Gr-P-3,5; obtidas por Fabiano (2010a) (b) CTA-MCM-41 e (c) CTA-MCM-48 80
- Figura 5.40.** Difratomogramas de raios X das diferentes fases obtidas por Liu e colaboradores (2003): (a) não calcinados, (b) calcinados; e obtidos no presente trabalho: (c) Gr-P-0 e (d) Gr-P-14. 82
- Figura 5.41.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol: (a) Gr-P-0, (b) Gr-P-3,5 e (c) Gr-P-7 83
- Figura 5.42.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol: (a) Gr-P-14 e (b) Gr-P-29... 84
- Figura 5.43.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando 1-propanol em diferentes tempos de síntese: (a) Gr-P-58 e (b) Gr-P-58 (24h) 85
- Figura 5.44.** Rendimento em sílica das amostras sintetizadas pelo método de Grün (1999) utilizando diferentes concentrações de 1-propanol.. 85
- Figura 5.45.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas com emprego de 29 mols: (a) metanol, (b) etanol e (c) 1-propanol. 86
- Figura 5.46.** Difratomogramas de raios X dos catalisadores sintetizados com 29 mols de álcool. 87
- Figura 5.47.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas com 58 mols: (a) metanol, (b) etanol e (c) 1-propanol. 88

Figura 5.48. Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas com 58 mols de álcool.....	88
Figura 5.49. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas com 100 mols: a) metanol e (b) etanol..	89
Figura 5.50. Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas com 100 mols..	89
Figura 5.51. Diâmetro médio das partículas em função do teor de diferentes álcoois.....	90
Figura 5.52. Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas com teor fixo de líquido: (a) Gr-L-65, (b) Gr-L-100; (c) Comparação entre os diferentes teores de metanol.	91
Figura 5.53. Rendimento das amostras sintetizadas com teor fixo de líquido (Gr-L-65 e Gr-L-100) e teor fixo de água (Gr-M-65 e Gr-M-100)..	93
Figura 5.54. Microscopia eletrônica de varredura e distribuição do diâmetro das amostras sintetizadas com teor fixo de líquido: (a) Gr-L-65 e (b) Gr-L-100.	93
Figura 5.55. Análise termogravimétrica das amostras: (a) Gr-L-65 e (b) Gr-L-100.....	94
Figura 5.56. TGD e ATG da CTA-MCM-41(ZHAO <i>et al.</i> , 1997)	95
Figura 5.57. Perda de material orgânico das amostras Gr-L-65, Gr-L-100 e Gr-M-100..	96
Figura 5.58. Termogramas das amostras: Gr-L-65, Gr-L-100 e Gr-M-100.....	96
Figura 5.59. Atividade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas pelo método de Schumacher (1999) com variação do teor de etanol.....	97
Figura 5.60. Atividade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas pelo método de Grün (1999): (a) metanol, (b) etanol e (c) 1-propanol.....	98
Figura 5.61. Estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas pelo método de Schumacher e colaboradores (1999).....	100
Figura 5.62. Lixiviação dos cátions orgânicos presentes na boca dos poros da CTA-MCM-41 (MARTINS, 2006).	101
Figura 5.63. Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo método de Schumacher (1999): (a) antes do uso e (b) após o 4º uso.....	101
Figura 5.64. Estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas com emprego de metanol pelo método de Grün (1999).....	103
Figura 5.65. Partículas esféricas de CTA-SiO ₂ : (a) Adaptado: TROFIMOVA <i>et al.</i> , 2011 e (b) Microscopia eletrônica de transmissão (LEBEDEV <i>et al.</i> , 2004).	103
Figura 5.66. Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas com emprego de metanol pelo método de Grün (1999): (a) antes do uso e (b) após o 4º uso.....	105
Figura 5.67. Difractogramas de raios X dos catalisadores: (a) Gr-M-65 e (b) Gr-M-100, tal como sintetizados e após sucessivos usos..	107

Figura 5.68. Análise termogravimétrica da amostra Gr-M-0: (a) tal como sintetizada, (b) após o segundo uso e (c) após o quarto uso na reação modelo de transesterificação.....	108
Figura 5.69. Perda de material orgânico da amostra Gr-M-0 sem uso e após o segundo e quarto uso na reação modelo de transesterificação.	109
Figura 5.70. Análise termogravimétrica da amostra Gr-M-100: (a) tal como sintetizada, (b) após o segundo uso e (c) após o quarto uso na reação modelo de transesterificação.....	110
Figura 5.71. Perda de material orgânico da amostra Gr-M-100 sem uso e após o segundo e quarto uso na reação modelo de transesterificação..	112
Figura 5.72. Termogramas das amostras: (a) Gr-M-0 e (b) Gr-M-100 sem uso e após o segundo e quarto uso na modelo de transesterificação.....	113
Figura 5.73. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Gr-M-0: (a) e (b) antes do uso, (c) e (d) após o quarto uso em diferentes ampliações.....	114
Figura 5.74. Microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra Gr-M-100: (a) e (b) antes do uso; (c) e (d) após o quarto uso.....	115
Figura 5.75. Estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas com emprego de etanol pelo método de Grün (1999).....	116
Figura 5.76. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com emprego de etanol pelo método de Grün (1999): (a) antes do uso e (b) após o 4º uso.....	117
Figura 5.77. Microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra Gr-E-58: (a) e (b) antes do uso; (c) e (d) após o quarto uso.....	119
Figura 5.78. Estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas sintetizadas com emprego de 1-propanol pelo método de Grün (1999).....	120
Figura 5.79. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com emprego de 1-propanol pelo método de Grün (1999): (a) antes do uso e (b) após o quarto uso.....	121
Figura 5.80. Difratogramas de raios X do catalisador Gr-P-3,5, tal como sintetizados e após sucessivos usos.	123
Figura 5.81. Microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações da amostra Gr-P-29: (a) e (b) antes do uso; (c) e (d) após o quarto uso..	124
Figura 5.82. Efeito da temperatura na transesterificação do metanol com acetato de etila (2:1), 4 % (m/m) de catalisador, 30 min de reação: (a) Gr-E-0 e (b) Gr-E-58.....	125
Figura 5.83. Efeito da razão molar com uso da amostra Gr-E-0 na transesterificação do metanol com acetato de etila, à 50 °C, 4 % (m/m) de catalisador, durante 30 min de reação.....	126

Figura 5.84. Reação de transesterificação entre um monoéster etílico e metanol.....	126
Figura 5.85. Efeito da temperatura com uso da amostra Gr-E-0 na transesterificação do metanol com acetato de etila (6:1), 4 % de catalisador (m/m), durante 30 min de reação.....	127
Figura 5.86. Análise termogravimétrica da amostra Gr-E-0: (a) tal como sintetizada; após quarto uso na transesterificação com metanol e acetato de etila (6:1), 4 % (m/m) de catalisador e 30 min de reação: (b) 30 °C, (c) 40 °C e (d) 50 °C.	128
Figura 5.87. Termogramas da amostra Gr-E-0 sem uso e após o quarto uso na transesterificação com metanol e acetato de etila (6:1), 4 % (m/m) de catalisador e 30 min de reação a 30 °C, 40 °C e 50 °C.	130
Figura 5.88. Perda de material orgânico da amostra Gr-E-0 sem uso e após o quarto uso na transesterificação com metanol e acetato de etila (6:1), 4 % (m/m) de catalisador, 30 min de reação, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C..	131
Figura 5.89. Conversão do acetato de etila em função do tempo empregando o catalisador Gr-E-0 na reação de transesterificação a 30 °C, numa razão molar metanol: acetato de etila (6:1) empregando: (a) 2 % e (b) 4 % de catalisador; (c) e (d) derivada das curvas obtidas em diferentes ampliações..	132
Figura 5.90. Curvas cinéticas obtidas em contato constante e com 1, 2, 3, 5 e 10 min de contato com os catalisadores: (a) Gr-M-0 e (b) Gr-M-100.	133
Figura A.1. Planilha de síntese das sílicas mesoporosas baseada no método de Schumacher (1999)	144
Figura A.2. Planilha de síntese das sílicas mesoporosas baseada no método de Grün (1999) utilizando metanol	145
Figura A.3. Planilha de síntese das sílicas mesoporosas baseada no método de Grün (1999) utilizando etanol	146
Figura A.4. Planilha de síntese das sílicas mesoporosas baseada no método de Grün (1999) utilizando 1-propanol.....	147
Figura A.5. Cromatograma típico da reação de transesterificação entre acetato de etila e metanol... ..	148
Figura A.6. Etapas na formação das sílicas mesoporosas: (a) síntese realizada na ausência de álcool e (b) síntese realizada na presença de alto teor de metanol... ..	152
Figura A.7. Formação do ânion metóxido a partir da lixiviação do cátion CTA ⁺	152