

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

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS
HÍBRIDAS COM SURFACTANTES CATIONICOS

Laura Lorena da Silva

São Carlos - SP
2018

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

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS
HÍBRIDAS COM SURFACTANTES CATIÔNICOS

Laura Lorena da Silva

Defesa de Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor (a) em Engenharia Química, na área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos - SP
2018

Silva, Laura Lorena

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS HÍBRIDAS COM
SURFACTANTES CATIONICOS / Laura Lorena Silva. -- 2018.
202 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,
São Carlos

Orientador: Dilson Cardoso

Banca examinadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (UNICAMP),
Profa. Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher (UFRN), Prof. Dr. Leandro
Martins (UNESP), Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes (UNIFESP)

Bibliografia

1. Catálise Heterogênea. 2. Síntese de catalisadores. 3. Biodiesel. I.
Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE LAURA LORENA DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 16 DE FEVEREIRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



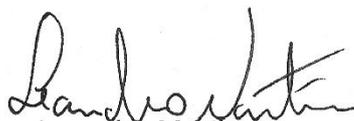
Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Heloise de Oliveira Pastore
UNICAMP



Sibebe Berenice Castellã Pergher
UFRN



Leandro Martins
UNESP



Eliezer Ladeia Gomes
UNIFESP

Dedico esta tese aos meus pais, Vânia e Milton, aos meus irmãos, Lorrany e Milton Júnior, e ao meu grande amor, João.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me mostrar o caminho correto a seguir, me acompanhar e proteger durante a minha vida. Aos meus pais, Vânia e Milton, e irmãos, Lorrany e Júnior, que mesmo distantes dos meus olhos foram presentes no meu coração e em todos os meus pensamentos. Agradeço pelo apoio de vocês em tudo e quero que saibam que não foi nada fácil percorrer meus caminhos longe de vocês. Obrigada por compreenderem minhas escolhas!

Ao João por todo amor, companheirismo nesses quase seis anos de luta diária e por me ensinar como ser sempre a minha melhor versão. Te amo! Obrigada também por me dar uma segunda família, a sua, que me acolhe e torce sempre pelo meu sucesso.

Agradecimento especial ao Prof. Dr. Dilson Cardoso, meu orientador do mestrado e doutorado, que se tornou um amigo para a vida. Por me ensinar a admirar ainda mais sua profissão, através de sua visão de profissional dedicado sempre pronto para explicar a dúvida de seus alunos. Prof. Dr. Dilson Cardoso, obrigada por ser sempre mais que meu orientador, e acima de tudo ser conselheiro e me mostrar as melhores oportunidades de crescimento profissional e pessoal dentro do LabCat. Obrigada por tudo!

A CAPES pela bolsa de doutorado. Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/UFSCar), Instituto de Física (CCMC/IFSC/USP), Instituto de Química (IQ/UFSCar), Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/Campinas-SP) e Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/UFAL) pela caracterização das sílicas estudadas. Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR/UFAL) e a Prof.^a Simoni M. P. Meneghetti por me receber durante o estágio no projeto de cooperação acadêmica (PROCAD-CAPES) e disponibilizar todo o sistema para a avaliação cinética com óleo vegetal. Ao Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar), em particular aos funcionários: Hérica, Alexandra, Alcione, Francisco (Espanhol), Oscar, Rômulo e Raquel. Aos amigos do LabCat, pelo apoio dentro e fora do laboratório, principalmente, ajudando nas infinitas reações ou nas dúvidas diárias. Aos amigos que deixei em Catalão/GO que mesmo longe torcem pelo meu sucesso.

Ao Dr. Jailson Araújo e a Dra. Cristiane Pereira que gentilmente participaram da banca no Exame de Acompanhamento de Tese. Agradeço também aos professores convidados para a Banca de Qualificação, Dr. Eliezer L. Gomes e Dra. Ana Flávia P. de Campos, e defesa, Dra. Heloíse O. Pastore, Dr. Eliezer L. Gomes, Dr. Leandro Martins, Dra. Sibeles B. C. Pergher. Obrigada pela disposição, avaliação e contribuição para a tese!

Mudam-se os tempos, mudam-se as vontades,
Muda-se o ser, muda-se a confiança:
Todo o mundo é composto de mudança,
Tomando sempre novas qualidades.

Luís Vaz de Camões

SUMÁRIO

SOBRE A AUTORA.....	x
ATIVIDADES REFERENTES A ESTA TESE.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 <i>Objetivos Específicos</i>	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Biodiesel	4
3.1.1 <i>Reação de Transesterificação</i>	8
3.2 Peneiras moleculares mesoporosas: Família M41S	12
3.2.1 <i>MCM-41</i>	15
3.3 Surfactantes	28
3.3.1 <i>Classificação e síntese dos surfactantes</i>	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Síntese de sílicas híbridas mesoporosas	37
4.1.1 <i>Método de Araújo modificado</i>	39
4.1.2 <i>Método de Burkett, Sims e Mann modificado</i>	40
4.1.3 <i>Método de Araújo substituindo NH₄OH por NaOH</i>	41
4.2 Técnicas de Caracterização	42
4.2.1 <i>Condutividade elétrica de dispersões aquosas</i>	43
4.2.2 <i>Espalhamento de raios X a ângulos pequenos</i>	44
4.2.3 <i>Difratometria de raios X</i>	46
4.2.4 <i>Termogravimetria</i>	47
4.2.5 <i>Fisissorção de nitrogênio</i>	49
4.2.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	50
4.2.7 <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS O 1s)</i>	50
4.3 Avaliação Catalítica	51
4.3.1 <i>Reação modelo de Transesterificação de monoéster</i>	51
4.3.1.1 <i>Cálculo do TOF (turnover frequency)</i>	53
4.3.2 <i>Reação de Transesterificação com óleo vegetal</i>	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Caracterizações dos surfactantes catiônicos	58
5.1.1 <i>Condutividade elétrica de dispersões aquosas</i>	58
5.1.2 <i>Espalhamento de raios X a ângulos pequenos</i>	60
5.2 Síntese de sílicas híbridas mesoporosas	66
5.2.1 <i>Método de Araújo modificado: variação da cabeça hidrofílica do surfactante</i>	67
5.2.1.1 <i>Avaliação Catalítica</i>	81
5.2.2 <i>Método de Araújo modificado: variação da cauda hidrofóbica do surfactante</i>	99

5.2.2.1	<i>Avaliação Catalítica</i>	103
5.2.3	<i>Método de Burkett, Sims e Mann modificado</i>	111
5.2.3.1	<i>Avaliação Catalítica</i>	117
5.2.4	<i>Método de Araújo substituindo NH₄OH por NaOH</i>	119
5.2.4.1	<i>Avaliação Catalítica</i>	131
5.3	Avaliação cinética da transesterificação modelo de monoéster e transesterificação com óleo vegetal	146
6.	CONCLUSÕES	158
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	160
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
	APÊNDICE A – Reagentes utilizados.....	171
	APÊNDICE B – Planilhas utilizadas para a síntese das sílicas híbridas	172
	APÊNDICE C – Rendimento na síntese das sílicas híbridas	174
	APÊNDICE D – Cálculo da conversão do acetato de etila e de biodiesel	177
	APÊNDICE E – Deconvolução dos picos das curvas de SAXS para o CPyBr	182
	APÊNDICE F – Conversões para a reação de transesterificação modelo.....	183
	APÊNDICE G – Identificação dos picos de difração das sílicas híbridas CTx-Nay ...	186
	APÊNDICE H – Conversões para a reação de transesterificação com óleo vegetal....	190
	LISTA DE TABELAS	193
	LISTA DE FIGURAS	196

SOBRE A AUTORA

LAURA LORENA DA SILVA nasceu dia 02 de dezembro de 1988, na cidade de Catalão, interior do Estado de Goiás, filha de Vânia Aparecida da Silva e Milton Roberto da Silva.

Realizou o ensino fundamental e a maior parte do ensino médio no Colégio Agostiniano Nossa Senhora Mãe de Deus e final do ensino médio em 2006 no Colégio Anglo, ambos na cidade de Catalão.

Ingressou, em março de 2007, no curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), concluindo-o em dezembro de 2011. Durante dois anos da graduação realizou Iniciação Científica na Faculdade de Engenharia de Química da UFU, sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, contribuindo para o desenvolvimento de catalisadores para reforma do glicerol.

Em março de 2012 ingressou no Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPG-EQ/UFSCar) com bolsa concedida pelo CNPq, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso. Realizou a defesa da dissertação em 20 de fevereiro de 2014. O tema desenvolvido foi a síntese da sílica MCM-41 usando um surfactante catiônico polimerizável e avaliação na transesterificação catalítica.

Em março de 2014 iniciou o Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPG-EQ/UFSCar) com bolsa concedida pela CAPES, também sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

ATIVIDADES REFERENTES A ESTA TESE

1. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS:

- **XXIV Congresso Iberoamericano de Catálise (XXIV CICAT). Medellín-Colômbia.** Setembro, 2014. **Apresentação Oral:** Síntese e Avaliação Catalítica da sílica MCM-41 contendo cátions CADMA e CTA.
- **1º Seminário Internacional with Prof. Joaquim Perez-Pariente and Prof. Girolamo Giordano.** São Carlos-SP. Março de 2015.
- **1º Workshop em Biocombustíveis:** “Tendências Crescentes e Decrescentes do mercado”. São Carlos-SP. Maio, 2015. **Pôster:** Formação de biodiesel via catálise heterogênea com sílicas híbridas.
- **1º Ciclo de Palestras.** Campinas-SP. Novembro, 2015.
- **18º Congresso Brasileiro de Catálise (18º CBCat).** Arraial d’Ajuda - BA. Setembro, 2015. **Pôster:** Influência da cabeça hidrofílica do surfactante na síntese da MCM-41 e aplicação na transesterificação catalítica.
- **XII Encontro Regional de Catálise (XII ERCAT).** Uberlândia- MG. Junho, 2016. **Pôster:** Síntese de sílicas híbridas e aplicação na transesterificação catalítica.
- **1º Workshop Catálise: Fundamentos de Cristalografia e Difração de Raios X.** São Carlos, SP. Junho, 2016.
- **Pre Conference School “Zeolites for a Sustainable World” of the 18º International Zeolite Conference (18º IZC).** Campinas-SP. Junho, 2016.
- **18º International Zeolite Conference (18º IZC).** Rio de Janeiro-RJ. Junho, 2016. **Pôster:** Synthesis of hybrid silicas and application in catalytic transesterification.
- **2º Workshop Catálise: "Fundamentos e Caracterização de Sítios Ácidos e Básicos com Aplicação em Catálise".** São Carlos, SP. Outubro, 2016.
- **19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise.** Ouro Preto-MG. Setembro, 2017. **Apresentação Oral:** Transesterificação catalítica empregando sílicas híbridas sintetizadas com diferentes surfactantes.
- **8th International Symposium on Acid-Base Catalysis.** Rio de Janeiro - RJ. 2017. **Pôster:** Catalytic transesterification with hybrid silicas: influence of cationic surfactant.

- **27th Annual Users Meeting (27^o RAU).** Campinas – SP. Novembro, 2017.
Pôster: Properties of hybrid silicas synthesized using different cationic surfactants with cyclic head.
- **XXVI Congresso Iberoamericano de Catálise (XXVI CICAT). Coimbra-Portugal.** Setembro, 2018. **Aceito:** Influência do comprimento de cauda do surfactante CnTMA⁺ (n = 10 a 16) nas propriedades de sílicas híbridas.

2. PROCAD-CAPES (UFAL-UFSCAR-UFS) - Síntese, Caracterização e Aplicações de Peneiras Moleculares. Maceió- AL. Abril, 2015.

- Realização de testes catalíticos das peneiras moleculares na transesterificação de óleo vegetal para a produção de Biodiesel.

3. PATENTE PUBLICADA

- CARDOSO, D.; SILVA, L. L.; CRUZ, I. H.; ARAÚJO, J. A. “Processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas e uso das peneiras moleculares mesoporosas obtidas”. Nº do processo INPI: BR 10 2014 002430 1. Depósito: 31/01/2014. Data da Publicação: 20/10/2015.

4. ARTIGOS PUBLICADOS

- SILVA, L. L.; ALKIMIM, I. P.; VASQUEZ, P. A.S.; CARDOSO, D. Synthesis and properties of MCM-41 with polymerizable CADMA cationic surfactant. *Catalysis Today (Print)*, v. 289, p. 2-13, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.06.041
- ALKIMIM, I. P., SILVA, L. L., CARDOSO, D. Synthesis of hybrid spherical silicas and application in catalytic transesterification reaction. *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS*, v. 254, p. 37-44, 2017. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.04.018
- ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Effect of Hydrothermal Treatment on Structural and Catalytic Properties of [CTA]-MCM-41 Silica. *MATERIALS*, 11(5), p. 860, 2018; DOI:10.3390/ma11050860.

5. CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO

- CARDOSO, D.; SILVA, L. L.; ZAPELINI, I. W. Mesoporous Silicas as Basic Heterogeneous Catalysts for the Formation of Biodiesel. In: Sergio González-Cortés; Freddy Emilio Imbert (Org.). Advanced Solid Catalysts for Renewable Energy Production. 1ed. Hershey, PA: IGI Global, 2018, p.1-300. DOI: 10.4018/978-1-5225-3903-2.ch005.

6. ARTIGOS SUBMETIDOS

- CAMPOS, A. F. P.; FERREIRA, A. R. O.; SILVA, L. L.; MODESTO NETO, P. P.; CARDOSO, D. Synthesis and properties of hybrid silicas containing alkylammonium surfactants.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_{BET} - Área superficial específica obtida pelo método de BET com pressão relativa menor que 0,2;

a_H - parâmetro de arranjo hexagonal (nm);

α - grau de ionização micelar;

β - fração de carga micelar neutralizada

BET - Método de Brunauer, Emmett e Teller – para determinação da área superficial específica;

BJH - Método de Barrett, Joyner e Halenda – para determinação da distribuição do diâmetro de poro;

C_{A0} - Concentração inicial de acetato de etila (mol.L^{-1});

CADMA⁺ - cátion cetilalildimetilamônio;

CADMABr - Brometo de cetilalildimetilamônio;

CADMA-MCM-41 - sílica híbrida sintetizada com CADMABr;

CMC - Concentração micelar crítica (mmol.L^{-1});

CnTABr – Brometo de alquiltrimetilamônio;

CPy⁺ - cátion cetilpiridínio;

CPyBr - Brometo de cetilpiridínio;

CPy-MCM-41 - sílica híbrida sintetizada com CPyBr;

CTA⁺ - cátion cetiltrimetilamônio;

CTABr - Brometo de cetiltrimetilamônio;

CTA-MCM-41 - sílica híbrida sintetizada com CTABr;

d_{100} - Distância interplanar (nm) referente ao plano de difração (100);

$d_{\text{intermicelar}}$ - Distância intermicelar (nm);

D_p - Diâmetro médio de poros (nm);

DRX - Difractometria de raios X;

e - Espessura de parede (nm);

IR (%) - Intensidade relativa das sílicas híbridas (%);

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

MCM-n - Mobil Composition Matter de número n;

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

N_{agg} - Número de agregação;

R(%) - Rendimento (%) das sínteses em SiO₂;

PMs - Peneiras moleculares;

q – Vetor espalhamento (nm⁻¹);

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

TOF₀ - *Turnover frequency*: atividade catalítica por quantidade de sítios em t = 0 min;

TEOS - Ortossilicato de tetraetila;

TG - Análise termogravimétrica;

V_P - Volume de poro (cm³.g⁻¹);

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

RESUMO

A sílica com estrutura MCM-41 possui um arranjo mesoporoso hexagonal com sistema de poros unidimensional. Esta sílica tal como sintetizada contém cátions (usualmente o CTA^+) em seus poros e sítios catalíticos com caráter básico devido a presença dos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) associados a esses cátions. Neste trabalho, a rota de síntese da sílica com estrutura MCM-41 foi modificada por meio da utilização de surfactantes catiônicos diferentes do usual CTABr (brometo de cetiltrimetilamônio), variação na composição de síntese e fonte de hidroxilas. Entre uma infinidade de surfactantes catiônicos, o CADMABr (brometo de cetilalildimetilamônio), o CPyBr (brometo de cetilpiridínio) e os C_nTABr (brometo de alquiltrimetilamônio) foram utilizados. O CADMABr se distingue do CTABr pela substituição de um grupo metila da cabeça hidrofílica por um grupo alila, o CPyBr tem um grupo piridina no lugar da trimetilamina, enquanto o C_nTABr possui variação do número de átomos de carbono na cauda hidrofóbica. Realizou-se a síntese das sílicas híbridas com diferentes proporções de surfactante e fontes de hidroxilas, mantendo a temperatura em 30 °C e tempo de síntese de 2 horas. Os surfactantes foram caracterizados por condutividade elétrica, a fim de determinar a concentração micelar crítica (CMC) e suas dispersões aquosas em diversas concentrações por espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) para verificar o comportamento micelar. Para a caracterização das sílicas híbridas, utilizou-se a difratometria de raios X (DRX) para identificação da fase, termogravimetria (TG), fisissorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) para verificar a basicidade dos sítios silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) com a modificação dos cátions na síntese das sílicas híbridas. A propriedade catalítica destas sílicas foi avaliada na reação modelo de transesterificação de monoéster e na reação de transesterificação com óleo vegetal para formação do biodiesel, ambas em condições brandas. Os resultados mostram melhora na estabilidade catalítica com o aumento da basicidade e da proporção molar de Surfactante: SiO_2 da mistura de síntese das sílicas. Além disso, as sílicas híbridas obtidas pelo método de Araújo et al. (2013) modificado, com maior proporção molar Surfactante: SiO_2 , tiveram maiores valores de IR(%) e menor tamanho de partículas.

Palavras-chave: Transesterificação, MCM-41, Sílica Híbrida, Surfactantes.

ABSTRACT

The silica with structure MCM-41 has a hexagonal mesoporous arrangement with one-dimensional pore system. This silica as synthesized contains cations (usually the CTA^+) in your pores and catalytic sites with basic character due to the presence of anions siloxy ($\equiv\text{SiO}^-$) associated with these cations. In this work, the synthesis route of MCM-41 silica was modified using a cationic surfactant different from the usual CTABr (cetyltrimethylammonium bromide), variation in the synthesis composition and sources of hydroxyl ion. Among a large number of cationic surfactants, the CADMABr (cetilalildimetilamônio bromide), CPyBr (cetylpyridinium bromide) and C_nTABr (alkyltrimethylammonium bromide) were used. The CADMABr differs from CTABr by the substitution of a methyl group with hydrophilic head for an allyl group, the CPyBr has a pyridine group in place of the trimethylamine, while the C_nTABr has a change in the number of carbon atoms in the hydrophobic tail. The hybrid silicas were synthesized using different molar ratios of surfactant and sources of hydroxyl ion, keeping the temperature at 30 °C and synthesis time in 2 hours. The surfactants were characterized by electric conductivity, in order to determine the critical micelle concentration (CMC) and their aqueous dispersions at different concentrations by small-angle X-ray scattering (SAXS) to verify the micellar behavior. The hybrid silicas were characterized using the X-ray diffraction (XRD) for phase identification, together with thermogravimetry (TGA), nitrogen physisorption and scanning electron microscopy (SEM). In addition, the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was measured to verify the basicity of the siloxy sites ($\equiv\text{SiO}^-$) with the modification of the cations in the hybrid silicas synthesis. The catalytic properties of these silicas were evaluated using the transesterification model reaction of monoester and the transesterification reaction of vegetable oil to biodiesel manufacture, both under mild conditions. The results show improvement in catalytic stability with increasing basicity and the molar ratio of Surfactant: SiO_2 of the silicas synthesis mixture. In addition, the hybrid silicas obtained by the method of Araújo et al. (2013) modified, with higher molar ratio Surfactant: SiO_2 , had higher values of IR (%) and smaller particle size.

Keywords: Transesterification, MCM-41, Hybrid Silica, Surfactants.

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

O biodiesel é obtido geralmente a partir de reações de transesterificação dos óleos vegetais ou gorduras animais, convertidos a ésteres por meio da reação com um álcool de cadeia curta, apresentando o glicerol como coproduto. A reação de transesterificação mais explorada para produção de biodiesel é a catalisada por sítios básicos em meio homogêneo (MA; HANNA, 1999), embora ela possa ocorrer na presença de catalisadores ácidos e enzimáticos (LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Apesar da reação em fase homogênea ser rápida e apresentar alta conversão, há diversos pontos negativos que motivam a busca por alternativas. Dentre esses pontos se destacam a dificuldade de separação do catalisador após a reação, o que aumenta os custos do processo pelo fato de necessitar de etapas adicionais de neutralização e lavagem do biodiesel para a retirada de eventuais resíduos. Além disso, é impossibilitada a reutilização do catalisador nas reações subsequentes (LOTERO et al., 2005). Por isso, os catalisadores heterogêneos são promissores, pois eles não possuem os quatro problemas acima e permitem a produção do glicerol isento da contaminação pelo catalisador (GEORGIANNI et al. 2009).

Nesse contexto, diversos estudos têm sido realizados usando as peneiras moleculares (PMs) como catalisadores heterogêneos básicos. Dentre elas, as sílicas híbridas mesoporosas têm se revelado bastante ativas, sendo objeto de estudo já há algum tempo neste grupo de catálise. A síntese de materiais mesoporosos, da família chamada de M41S, foi realizada pela primeira vez em 1992 por cientistas da Mobil Oil Corporation (BECK et al., 1992). Essa família é composta por três sílicas com estrutura: MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (VARTULI et al., 1994). Dentre elas, a mais estudada é a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter number 41*), que possui um arranjo mesoporoso hexagonal com sistema de poros unidimensional e um difratograma de raios X característico com picos referentes aos planos (100), (110), (200) e (210).

A maioria dos artigos sobre a preparação das sílicas da família M41S emprega uma etapa de calcinação após a síntese, para retirar os cátions orgânicos e liberar seus mesoporos. Sob esse aspecto, é necessário enfatizar que as sílicas usadas como catalisadores básicos não passam por essa etapa de calcinação, pois os cátions ocluídos nos poros e na superfície externa do material são essenciais para a geração dos sítios catalíticos. Esse tipo de material é denominado de CTA-MCM-41, quando sintetizado com o surfactante usual CTABr, devido à presença desse cátion na sílica. Esta também é denominada sílica “tal como sintetizada” e apresenta características básicas devido aos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presentes na boca dos poros

e na sua superfície. Essa constatação foi apresentada no artigo de Kubota et al. (2004) e em seguida no artigo de Martins et al. (2006a), que publicaram estudos sobre a utilização desse material na reação de condensação de Knoevenagel, tendo-se mostrado ativa até mesmo a temperatura abaixo da ambiente (10 °C). O uso da CTA-MCM-41 na reação de transesterificação também apresentou resultados promissores, tanto na transesterificação de monoésteres quanto de óleos vegetais (FABIANO et al., 2010b). No entanto, essa sílica híbrida apresentou perdas sucessivas de atividade ao ser reutilizada. Martins et al. (2006a), assim como Fabiano et al. (2010b), sugeriram que essa perda está relacionada à lixiviação dos CTA⁺.

Araújo et al. (2013) assim como Cruz e Cardoso (2014) realizaram modificações na síntese da CTA-MCM-41 com o objetivo de diminuir a lixiviação dos cátions e melhorar a estabilidade catalítica ao longo dos sucessivos usos na reação modelo de transesterificação de monoésteres. Essas modificações foram realizadas adicionando monômeros do tipo estireno, metacrilatos ou acrilatos na síntese, juntamente com um iniciador fotoquímico e uma etapa de polimerização usando luz ultravioleta do tipo C (UVC). Os resultados confirmaram o aumento da estabilidade catalítica devido a formação de polímeros no interior das micelas contidas nos poros da MCM-41, dificultando dessa forma a lixiviação dos cátions CTA⁺. Trabalhos recentes como o de Campos, Ferreira e Cardoso (2016) sintetizaram sílicas híbridas modificando o tempo de síntese do Método de Araújo et al. (2013) para 24 horas com os brometos de cetiltrimetilamônio, cetiltripropilamônio e cetiltriethylamônio. Os autores mostraram que a atividade catalítica na reação modelo de transesterificação aumenta com o tamanho da cabeça do cátion e também com a área específica das sílicas híbridas.

Tendo em vista a importância do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para formação de biodiesel, e os recentes resultados de Campos, Ferreira e Cardoso (2016), este trabalho visa avaliar outros surfactantes catiônicos na síntese de sílicas híbridas e estudar melhorias nas propriedades estruturais e catalíticas desses materiais. Esse estudo também foi realizado por meio de modificações na composição molar de surfactante (Surfactante: SiO₂) e da fonte de hidroxilas nas sínteses. Assim, propõe-se substituir o usual CTABr (brometo de cetiltrimetilamônio) por surfactantes com diferentes cabeças hidrofílicas, como os brometos de cetilalildimetilamônio (CADMABr) e o de cetilpiridínio (CPyBr). Além destes, também utilizou-se surfactantes com cabeça trimetil e diferentes comprimentos de caudas hidrofóbicas, como os brometos de deciltrimetilamônio (C₁₀TABr), dodeciltrimetilamônio (C₁₂TABr), tetradeciltrimetilamônio (C₁₄TABr) e octadeciltrimetilamônio (C₁₈TABr).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho foi avaliar as propriedades estruturais das sílicas híbridas sintetizadas a partir de surfactantes catiônicos com variações na cabeça hidrofílica ou na cauda hidrofóbica, modificando as proporções molares de surfactante e fonte de hidroxilas. Além disso, avaliar as propriedades catalíticas das sílicas híbridas na reação modelo de transesterificação de monoéster e na reação de transesterificação com óleo vegetal.

2.1 Objetivos Específicos:

- Verificar o efeito da substituição do surfactante usual CTABr na síntese de sílicas híbridas utilizando as metodologias modificadas de Araújo et al. (2013) e de Burkett, Sims e Mann (1996);
- Utilizar a metodologia modificada de Araújo et al. (2013) para a síntese das sílicas híbridas com NH_4OH e diferentes proporções molares de surfactante (x Surfactante: 1 SiO_2 , com Surfactante = CTABr, CADMABr ou CPyBr e $x = 0,1; 0,2; 0,4$ ou $0,5$);
- Avaliar a influência do uso de surfactantes com diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica (C_nTABr , $n = 10, 12, 14$ ou 18 átomos de carbono) na síntese de sílicas híbridas, utilizando a metodologia modificada de Araújo et al. (2013) com proporção molar padrão ($0,4$ Surfactante: 1 SiO_2);
- Utilizar o método modificado de Araújo et al. (2013) substituindo NH_4OH por NaOH em diferentes proporções molares (x Surfactante: y NaOH , com $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ou $0,6$ e $y = 0,1; 0,3$ ou $0,5$);
- Caracterizar as sílicas híbridas a fim de verificar a influência das condições de síntese em suas propriedades estruturais e químicas;
- Avaliar a influência das modificações dos métodos de síntese citados na atividade e estabilidade catalítica das sílicas híbridas, utilizando a reação modelo de transesterificação e a transesterificação de óleo vegetal;
- Comparar as propriedades estruturais e desempenho catalítico das sílicas híbridas com variação da cabeça hidrofílica dos surfactantes (CADMABr e CPyBr) ou variação da cauda hidrofóbica (C_nTABr , $n = 10, 12, 14$ ou 18) com os resultados das sílicas sintetizadas com o surfactante usual CTABr.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta sessão serão apresentadas informações sobre os temas abordados nesse trabalho: Biodiesel, Peneiras moleculares mesoporosas e Surfactantes.

3.1 Biodiesel

O Biodiesel é um combustível renovável composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado por B100, atendendo ao Regulamento Técnico ANP nº 4/2004. Entre as vantagens desse combustível renovável temos a ausência de enxofre e baixa emissão de CO₂ para a atmosfera após a sua queima. As características físico-químicas do biodiesel e diesel são muito similares. Nesse sentido, o biodiesel é uma boa alternativa para substituir parcialmente o diesel derivado de petróleo devido a sua boa lubricidade e elevado índice de cetano (NC > 40) (MA; HANNA, 1999).

A ideia de utilizar óleos vegetais como matéria prima para combustíveis não é recente, em 1900 um motor de combustão por compressão desenvolvido por Rudolph Diesel foi apresentado na Exposição Universal de Paris, sendo acionado por óleo de amendoim (cultura muito difundida nas colônias francesas na África). No entanto, a alta oferta de petróleo aliado ao custo benefício, direcionou os óleos vegetais para outros usos (MORAES, 1981). Dentro do histórico de desenvolvimento do biodiesel, temos que a primeira patente sobre o assunto foi registrada em 1937 pelo pesquisador G. Chavanne (Universidade de Bruxelas, Bélgica). O Brasil teve suas primeiras experiências na década de 20, em estudos realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia, ganhando destaque em 1970 com a criação do Plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos, motivado pela primeira crise do petróleo. A primeira patente no mundo para um processo de produção de biodiesel em escala industrial foi do engenheiro químico brasileiro Expedito José de Sá Parente em 1980, tendo seu registro oficializado em 1983 "Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas, PI-8007957" (PARENTE, 2003).

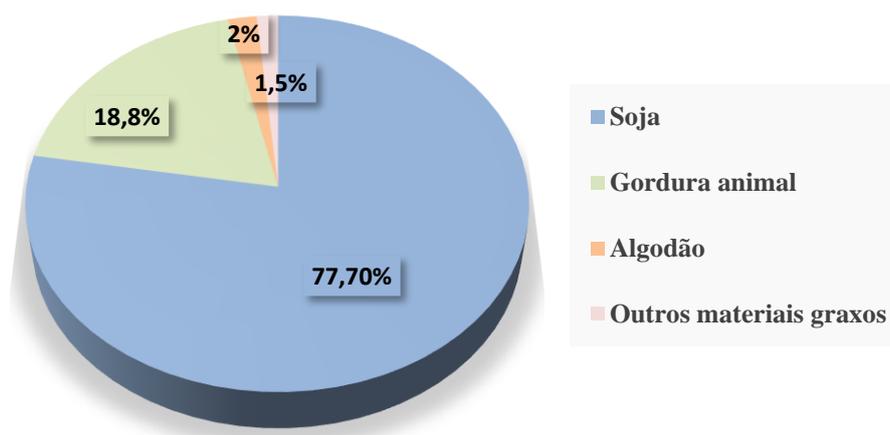
A partir da década de 90, os EUA começaram a diversificar a matriz de biocombustíveis, antes concentrada no álcool etílico extraído do milho, passando a produzir biodiesel a partir de soja e colza (canola) (PARENTE, 2003). Em 1997, o congresso dos EUA aprovou o biodiesel como combustível alternativo. No ano seguinte,

o Brasil retoma os projetos para uso do Biodiesel, enquanto em 2002 a Alemanha já ultrapassava 1 milhão ton/ano de produção.

Outro marco importante para o Brasil foi o Lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004, que organizou a cadeia produtiva e editou o marco regulatório (MME). Seguido pela aprovação da Lei nº 11.097/2005 que introduz o biodiesel na matriz energética, onde foram estabelecidos prazos para cumprimento de adição de percentuais mínimos de biodiesel no óleo diesel comercial. A partir desta Lei, surgiram dispositivos legais declarando a obrigatoriedade da inserção de 2% de biodiesel (B2) no diesel em 2008 e aumentando para 5% (B5) em janeiro de 2010, por meio da resolução CNPE Nº 6, de 16 de outubro de 2009. Em 2014, a mistura obrigatória de 7% (B7) foi implementada (Lei nº 13.033/2014) e recentemente, a Lei nº 13.263/2016 alterou essa última determinando o aumento do teor de biodiesel a partir de março de 2017 para 8%. Estas porcentagens tendem a aumentar assim que houver a garantia do atendimento da crescente demanda pelos produtores brasileiros, segunda a Lei nº 13.263/2016 o cronograma prevê que até março de 2019 esse teor aumente para 10%.

Entre os fatores que motivam a produção de biodiesel no Brasil, está a perspectiva de escassez dos recursos fósseis, como o gás natural e o petróleo, o agravamento dos problemas ambientais a níveis regional e global (agravamento do efeito estufa, chuva ácida, contaminação de ecossistemas, poluição urbana) e na parte econômica a redução dos níveis de importação do diesel pelo Brasil (10% do diesel consumido no Brasil). Além disso, o Brasil tem uma grande área de terras cultiváveis, clima favorável e potencial para aproveitar diferentes matérias-primas.

As seguintes matérias-primas podem ser usadas na produção de biodiesel: soja, canola, milho, dendê, girassol, amendoim, pinhão manso, babaçu, pequi, além de resíduos da indústria de refino de óleo, óleos de fritura, sebo ou gordura animal, dentre outras fontes. Entretanto, a soja permanece como a oleaginosa mais importante para manutenção do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel) (Figura 1), já que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de soja (86,3 milhões toneladas em 2014), comercializada interna e externamente na forma de grão ou processada (farelo e óleo) (ANP, 2016; EPE, 2014).

Figura 1. Matérias-primas utilizadas no Brasil para produção de Biodiesel. Adaptado: ANP, (2016).

Dentre as opções de matérias-primas, vale destacar que a diferença entre elas está no teor de óleo, teor de ácidos graxos poli-insaturados, tipo e teor de ácidos graxos saturados e por último a complexidade do processo de extração. Pode-se verificar na Tabela 1 o tipo e teor de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras (LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Para a soja, por exemplo, o teor de óleo é de 18 a 21% em massa e 54 % desse óleo é de ácido linoléico. Além disso, o ácido oleico, linolênico e esteárico (Figura 2) também estão presentes no óleo de soja (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

Tabela 1. Percentagem de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras. Adaptado de: Lam, Lee, Mohamed (2010).

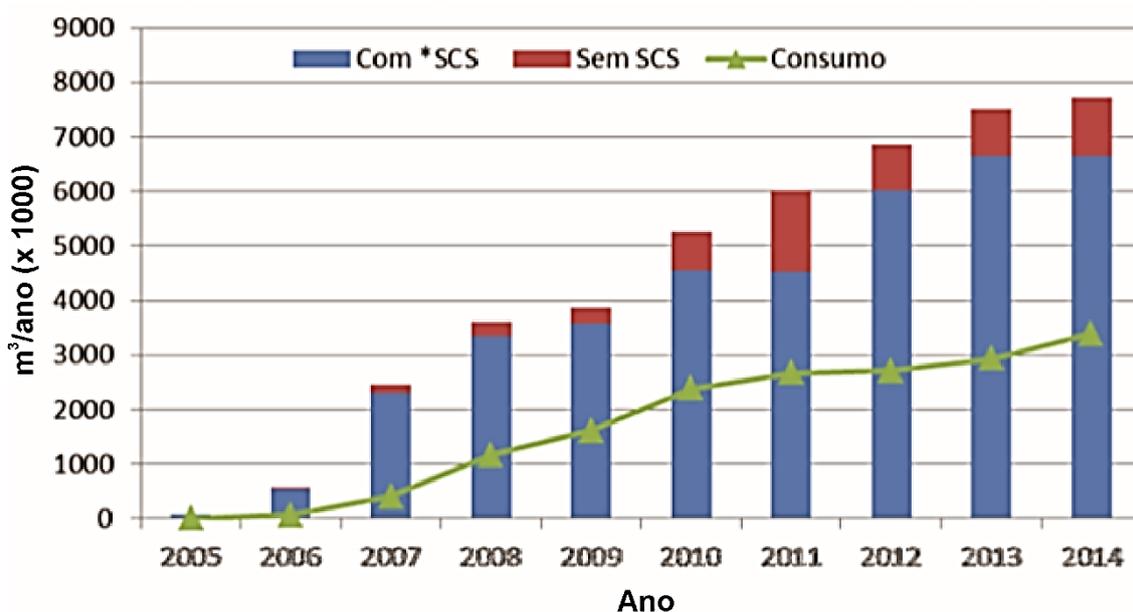
Ácidos graxos	Soja	Algodão	Palma	Banha	Sebo	Coco
Láurico (C12:0)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	46,5
Mirístico (C14:0)	0,1	0,7	1,0	1,4	0,8	19,2
Palmítico (C16:0)	0,2	20,1	42,8	23,6	23,3	9,8
Esteárico (C18:0)	3,7	2,6	4,5	14,2	19,4	3,0
Oleico (C18:1)	22,8	19,2	40,5	44,2	42,4	6,9
Linoléico (C18:2)	53,7	55,2	10,1	10,7	10,7	2,2
Linolênico (C18:3)	8,6	0,6	0,2	0,4	0,4	0

Figura 2. Estrutura dos principais ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Segundo a Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis da Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014), entre 2005 até 12/2014 já foram produzidos e consumidos no Brasil 17 bilhões de litros de biodiesel e por isso o país é o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel. Esta mesma análise destaca que a produção regional de biodiesel se concentra no Centro-Oeste e Sul, que juntos produziram 83% de todo o biodiesel consumido em 2014 (ANP, 2014).

A capacidade instalada de processamento de biodiesel em 2014 foi de 7,7 bilhões de litros (Figura 3), mas a produção total de biodiesel é de apenas 44% dessa capacidade instalada (ANP, 2014). Só a Petrobras opera três usinas próprias de biodiesel, localizadas nos municípios de Candeias (BA), Quixadá (CE) e Montes Claros (MG) e duas usinas em parceria com a BSbios nas cidades de Marialva (PR) e Passo Fundo (RS) (Petrobras, 2015).

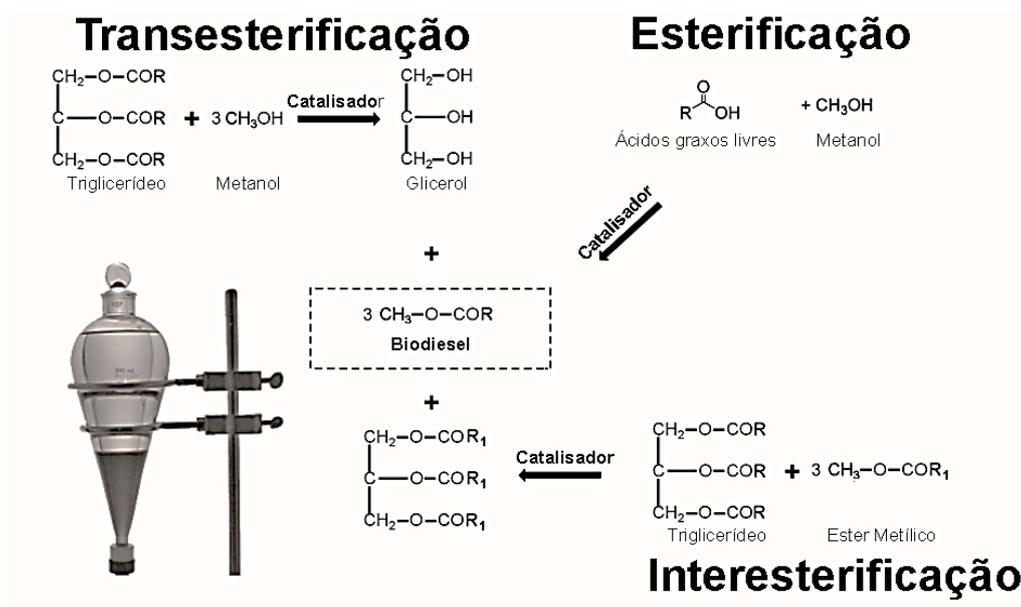
Figura 3. Capacidade instalada de processamento de biodiesel. Fonte: (EPE, 2014; ANP, 2014)



*SCS: Selo Combustível Social

O biodiesel pode ser obtido por diferentes rotas (Figura 4), como esterificação e transesterificação (SUAREZ et al., 2007) e interesterificação (XIE; QI, 2014). Além de poder ser produzido por tecnologias ainda em desenvolvimento, como a transesterificação direta. Este processo permite a transformação química direta do óleo contido nas sementes ou grãos, condensando as etapas de extração, refino e transesterificação do óleo vegetal em um único processo (grão + metanol → biodiesel + glicerina + polpa) (GAMA; SAN GIL; LACHTER, 2010).

Figura 4. Rotas para se obter biodiesel. Adaptado de: Cardoso; Silva; Zapelini, (2018).

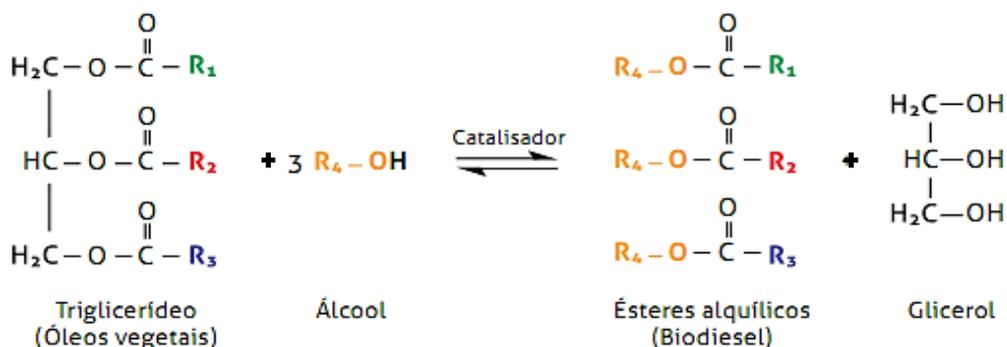


Como a reação de transesterificação é a reação de interesse deste trabalho, será apresentada com mais detalhes no tópico seguinte.

3.1.1 Reação de Transesterificação

As reações de transesterificação de óleos e/ou gorduras são as mais utilizadas para obter o biodiesel. Os ésteres são convertidos por meio da reação com um álcool de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneos básicos (hidróxido de sódio, metóxido de sódio ou alcóxidos metálicos), gerando como coproduto o glicerol (ZHANG, 2003; CORDEIRO et al., 2011). A Figura 5 representa a reação de transesterificação com óleo vegetal para produção de biodiesel de forma simplificada.

Figura 5. Representação esquemática da reação de transesterificação para produção do biodiesel.

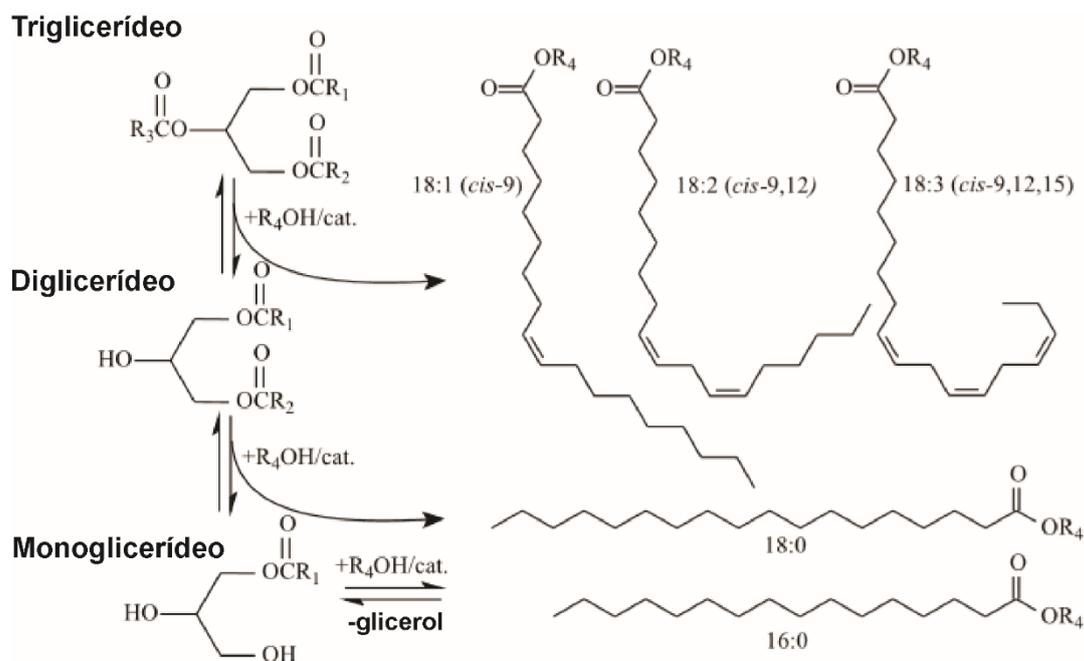


Na Figura 5 temos que três mols de álcool são necessários para cada mol de triglicerídeo. Como a reação é reversível, o álcool é utilizado em excesso ou simplesmente

retira-se o glicerol formado, para favorecer a produção de biodiesel pelo deslocamento de equilíbrio da reação (CORMA, 2006). O metanol e o etanol são os álcoois de cadeia curta utilizados nesta reação, entretanto o metanol é o mais utilizado devido seu baixo custo e por apresentar maiores conversões para biodiesel. O etanol deve ser anidro, uma vez que a água atuaria na hidrólise do triglicerídeo e conseqüentemente na formação de sabões. Além disso, o uso do etanol tem algumas desvantagens frente ao uso do metanol, como menores rendimentos e a necessidade de maiores tempos de reação, mas ele torna-se atrativo sob o ponto de vista econômico e ambiental, principalmente para o Brasil que apresenta elevada produção de etanol de fontes renováveis.

Durante a reação de transesterificação ocorrem três reações reversíveis e consecutivas (BORGES; DÍAZ, 2012). Na primeira reação, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo diglicerídeos que por sua vez reagem e formam monoglicerídeos. Por fim, ocorre a reação do monoglicerídeo formando biodiesel e como coproduto o glicerol. A reação de transesterificação de triglicerídeos, independente da matéria-prima utilizada, com as três reações reversíveis e consecutivas está exemplificada na Figura 6 (CARVALHO et al., 2012).

Figura 6. Reação de Transesterificação de triglicerídeos (independente da matéria-prima*): R1, R2 e R3 são as cadeias de carbono de ésteres alifáticos e R4 de álcoois. Fonte: Carvalho et al. (2012).



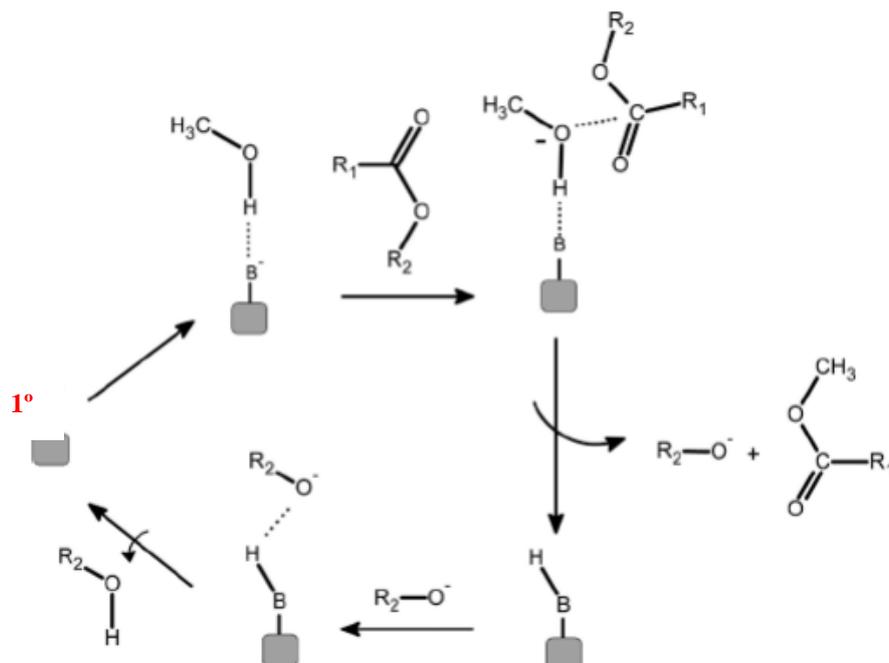
* Principais ésteres de ácidos graxos presentes nos óleos usados por Carvalho et al., (2012): palmítico (16: 0), esteárico (18: 0), oleico (18: 1), linoléico (18: 2) e linolênico (18: 3).

Entre os coprodutos formados, o glicerol se destaca por ser uma matéria-prima potencialmente relevante para a biorrefinaria. Para cada 9 kg de biodiesel produzido, cerca de 1 kg de glicerol bruto é formado, só a indústria de Biodiesel no Brasil produziu 330 mil toneladas de glicerina bruta em 2014 (EPE, 2014). Devido essa grande quantidade de glicerol produzido e a necessidade de diversificar seu uso além da indústria alimentícia e de cosméticos, há uma infinidade de pesquisas em desenvolvimento para utilizá-lo com reagente em rotas químicas e biológicas visando a produção de acroleína, hidrogênio, ácido nítrico, 1,2-propanodiol, entre outros (RODRIGUES, 2011).

Como já comentado, a reação de transesterificação mais explorada para produção de biodiesel é a catalisada por sítios básicos (NaOH ou NaOCH₃), em meio homogêneo (MA; HANNA, 1999). Apesar da reação em fase homogênea ser rápida e apresentar alta conversão, há diversos pontos negativos que motivam a busca por alternativas viáveis. Entre esses pontos estão: (i) a dificuldade de separação do catalisador após a reação, que encarece o produto final por necessitar de etapas de neutralização e lavagem do biodiesel para retirar eventuais resíduos, além de impossibilitar a reutilização do catalisador nas reações subsequentes; (ii) produção de grande quantidade de água residual e emulsificação (principalmente quando etanol é utilizado como reagente) (LOTERO et al., 2005). Neste caso, os catalisadores heterogêneos aparecem como alternativa para esses problemas, atuando principalmente na simplificação do processo de separação do catalisador e produtos, além de tornar possível sua reutilização (LIU et al., 2008; ANTUNE et al., 2008). Vários catalisadores heterogêneos com sítios ácidos e/ou básicos têm sido propostos para testes na reação de formação do biodiesel (CORDEIRO et al., 2011).

O mecanismo reacional proposto para a reação de transesterificação quando se utiliza um catalisador básico em fase sólida, está representado na Figura 7. Na primeira etapa ocorre uma interação entre o sítio básico do catalisador com uma molécula de álcool. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila ao carbono da carbonila do éster, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que dará origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do catalisador heterogêneo, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo (CORDEIRO et al., 2011).

Figura 7. Mecanismo para catálise básica heterogênea. Fonte: Cordeiro et al. (2011).



Entre os catalisadores heterogêneos que possuem sítios básicos e vêm sendo estudados para a reação de transesterificação estão os óxidos metálicos, como o óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de estrôncio e hidrotalcitas (BORGES; DÍAZ, 2012). Dentre esses, o óxido de cálcio (CaO) é o mais usado, por ser um catalisador com vida útil longa, ter alta atividade catalítica e poder ser utilizado em condições moderadas de reação (MATH; KUMAR; CHETTY, 2010). Kouzu et al. (2008) tiveram um bom rendimento de biodiesel (93 %) utilizando o CaO na reação, com temperatura de 60-65 °C (refluxo de metanol), razão metanol: óleo de 12:1 e tempo de reação de 1 hora. Já o óxido de magnésio (MgO) possui atividade catalítica satisfatória, porém precisa de elevadas temperaturas de reação. Di Serio et al. (2006) relataram que o MgO foi eficiente na transesterificação com óleo soja apenas com temperatura de reação igual a 180 °C e que na temperatura de 100 °C o catalisador MgO exibiu baixo rendimento (20%). Resultado similar foi apresentado nos trabalhos de Cantrell et al. (2005) e Gryglewicz (1999), que tiveram baixa ou mesmo nenhuma atividade nas reações de transesterificação a 60 °C utilizando este catalisador. Isto ocorre porque entre os óxidos do grupo II, por exemplo, o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de estrôncio (SrO), o MgO tem o sítio básico mais fraco (KOUZU et al., 2008).

Outro grupo de catalisadores heterogêneos que está sendo pesquisado visando a produção de biodiesel é o das peneiras moleculares, principalmente as sílicas híbridas da

família M41S que são o principal objetivo deste trabalho. Por isso, serão apresentadas com mais detalhes no próximo tópico.

3.2 Peneiras moleculares mesoporosas: Família M41S

Em 1932, McBain introduziu o termo “Peneira Molecular” pela primeira vez e segundo Luna et al. (2001) esse termo aplica-se 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, por exemplo, a classe das zeólitas com arranjo regular de microporos e dimensões bem definidas, e também uma variedade de sólidos mesoporos.

Para a classificação das peneiras moleculares segundo o diâmetro de poros (D_p) é necessário conhecer a definição mais recente da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Nela os sólidos porosos são classificados em:

- Microporosos: $D_p \leq 2$ nm
 - Ultramicroporosos: $D_p < 0,7$ nm
 - Supermicroporosos: $0,7 \text{ nm} \leq D_p \leq 2$ nm
- Mesoporosos: $2 \text{ nm} < D_p \leq 50$ nm
- Macroporosos: $D_p > 50$ nm

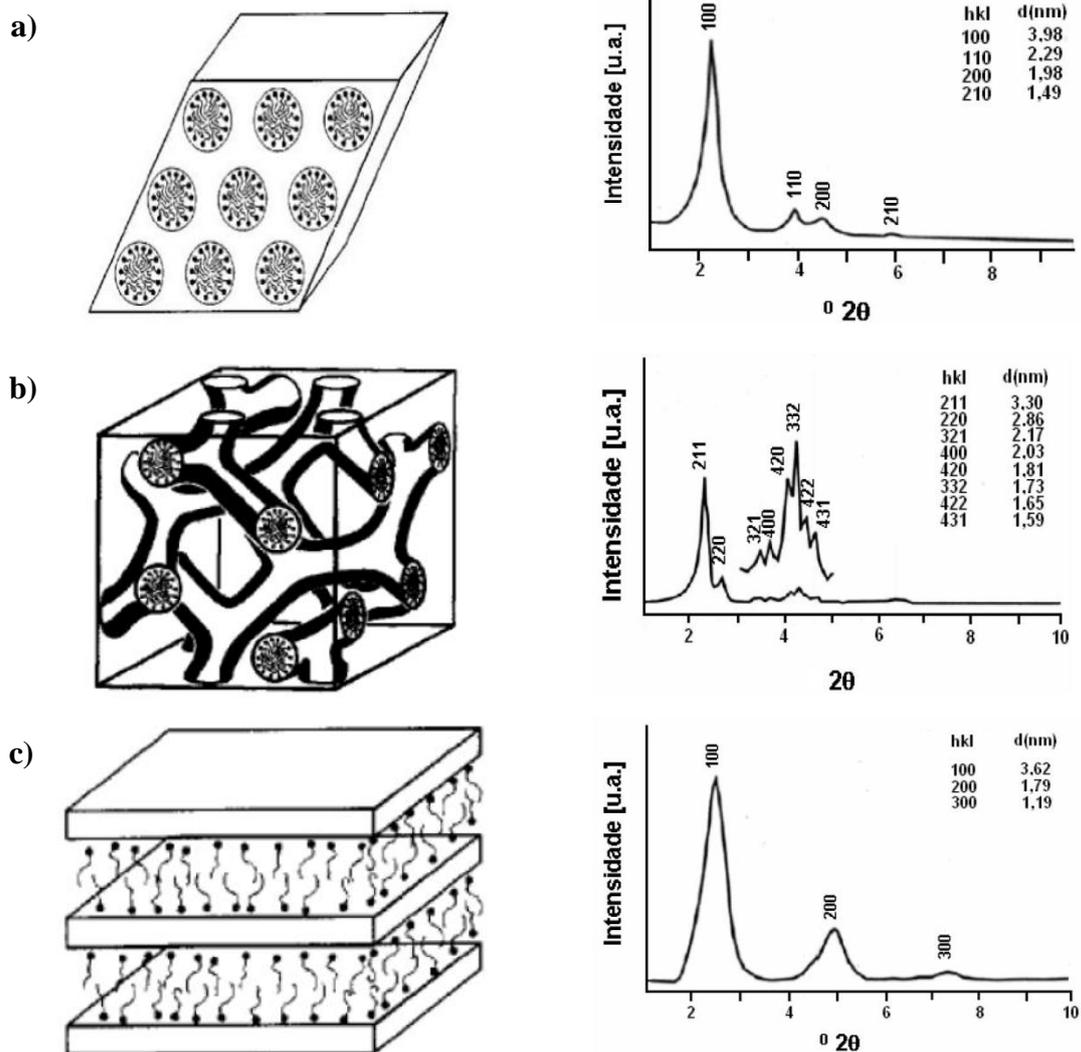
As zeólitas são peneiras moleculares microporosas de grande importância e já em 1953 estudos foram realizados para utilização dos seus sítios ácidos no craqueamento de hidrocarbonetos pesados, substituindo os catalisadores convencionais à base de sílica/alumina amorfas (MASCARENHAS et al., 2001).

As aplicações das peneiras moleculares microporosas são limitadas pela difusão de moléculas volumosas em seus microporos. Devido a necessidade de processamento de moléculas cada vez maiores, superior ao diâmetro de poros máximo das zeólitas (0,75 nm), pesquisas foram realizadas para obter peneiras moleculares com maior diâmetro de poros para melhorar o desempenho dos processos. Nesse contexto, em 1992 cientistas da Mobil Oil Corporation publicaram a síntese de uma família de materiais mesoporosos e lamelares chamada de M41S (BECK et al., 1992; VARTULI et al., 1994). Essa família é composta por três estruturas denominadas de MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

A MCM-41 (“*Mobil Composition of Matter number 41*”) possui um arranjo de mesoporos organizados de forma hexagonal, com sistema de canais unidimensionais; já

a MCM-48 possui mesoporos arranjados de forma cúbica e com um sistema de canais tridimensionais. A MCM-50, por outro lado, possui um arranjo lamelar constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica. Na Figura 8 pode-se ver cada estrutura e seus difratogramas de raios X característicos.

Figura 8. Esquema representativo das estruturas que compõem a família M41S e seus respectivos difratogramas característicos: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50. Adaptado: Behrens et al. (1997); Beck et al. (1992).



Os materiais da Família M41S possuem ordenação (Figura 8) devido ao arranjo dos poros (ØYE et al., 2001). Porém, diferentemente das zeólitas, possuem as paredes amorfas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica não possuem uma distribuição regular no espaço. Deste modo, esses materiais apresentam picos de difração referentes aos planos característicos de cada estrutura MCM-41, MCM-48 ou MCM-50, como apresentado na Figura 8, devido a essa ordenação. Por exemplo, a sílica com

estrutura MCM-41 tem quatro picos característicos: o pico principal referente ao plano (100); e os picos secundários (110), (200) e (210).

Quando calcinadas a MCM-41 e a MCM-48 possuem mesoporos com diâmetros entre 2 e 10 nm (BECK et al., 1992) e a MCM-50, devido ao arranjo lamelar, tem sua estrutura colapsada (BEHRENS et al., 1997). Além disso, apresentam elevada área específica ($> 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), volume de poros de aproximadamente $1,3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ e alta estabilidade térmica ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) (GRÜN et al., 1999). Esses materiais têm diferentes aplicações dependendo do método de síntese ou tratamento que recebem após a síntese, podendo ser utilizados como adsorventes, catalisadores ou apenas como suporte para catalisadores (SELVAM et al., 2001). Por exemplo, a MCM-48 quando funcionalizada visando uma determinada característica, é um material favorável para utilização em várias reações catalíticas, tais como: oxidação do metanol, catálise ácida, hidrodessulfurização, decomposição fotocatalítica de compostos orgânicos e catálise básica (GIES et al., 2003; BANDYOPADHYAY et al., 2005; BRONKEMA et al., 2007; FABIANO et al., 2010b).

As composições molares e condições de síntese das peneiras moleculares mesoporosas da Família M41S são variadas e apresentam flexibilidade nos parâmetros de síntese para obter o controle da forma das partículas (esféricas, por exemplo) e do tamanho dos poros. Esse controle pode ser realizado através da variação do tamanho da cadeia do surfactante entre 6 e 22 carbonos (BLIN et al., 2002; CAMPOS, FERREIRA, CARDOSO, 2016), tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico (CHENG et al., 1997; YAMAKAWA, 2006), ou sínteses sem a etapa de tratamento hidrotérmico (SCHUMACHER et al., 1999, ARAÚJO et al., 2013).

Qualquer método utilizado para a síntese dos materiais da Família M41S em meio aquoso, necessita-se de uma fonte de sílica, uma fonte de hidroxilas, e um surfactante catiônico. A fonte de sílica serve como unidade de construção das paredes do material mesoporoso, entre as principais fontes utilizadas destacam-se a sílica pirolisada (Aerosil ou CaboSil), ortossilicato de tetraetila (TEOS), silicatos de sódio, silicato de tetrametilamônio e a sílica coloidal. A adição da fonte de hidroxila está diretamente ligada ao controle de pH, responsável pela solubilização da sílica e do comportamento das espécies em solução (KRUK et al., 1999). As fontes de hidroxilas podem ser bases orgânicas ou inorgânicas, como por exemplo, o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG et al., 1997), NaOH (BURKETT, SIMS, MANN, 1996; DOYLE et al., 2006) e NH_4OH (SCHUMACHER et al., 1999; CAI et al., 1999; ARAÚJO et al., 2013). Já o

surfactante tem como função direcionar a formação da estrutura dos mesoporos. O Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e suas variações com diferentes quantidades de carbono na cadeia hidrofóbica (MEYNEN et al., 2009) são os mais estudados para a síntese das sílicas da Família M41S.

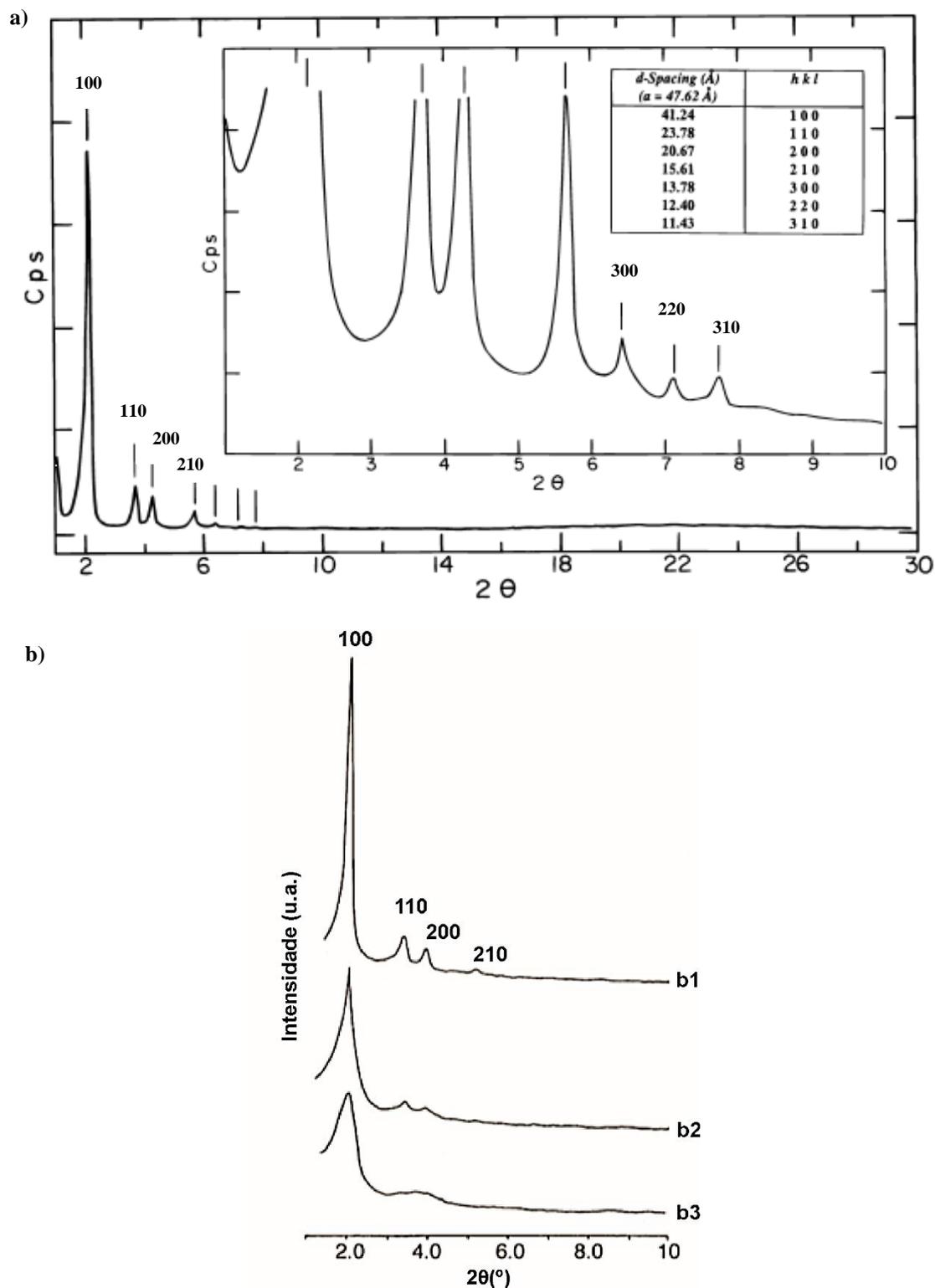
Na próxima subseção serão detalhados os métodos de sínteses e a aplicação catalítica da sílica híbrida com estrutura MCM-41 na reação de transesterificação, a qual vem sendo utilizada neste trabalho.

3.2.1 MCM-41

Encontra-se disponível uma grande quantidade de trabalhos científicos com variados métodos de síntese da sílica MCM-41 e como mencionado anteriormente pode ser realizada com ou sem tratamento hidrotérmico (CHENG et al., 1997; SCHUMACHER et al., 1999). A grande maioria dos artigos realiza uma etapa final de calcinação para a retirada dos cátions orgânicos, resultando na MCM-41 e não na sílica híbrida CTA-MCM-41, que possui os CTA⁺ ocluídos nos poros e na superfície do material.

A principal caracterização realizada após a síntese das sílicas é a difratometria de raios X (DRX), para a identificação da estrutura formada. A Figura 9 apresenta os difratogramas obtidos a partir de sílicas contendo poros dispostos em uma estrutura hexagonal: (Figura 9a) com maior organização (KHUSHALANI et al., 1996); (Figura 9b1 e Figura 9b2) com organização intermediária e (Figura 9b3) com baixo grau de organização (CHENG et al., 1997). Nota-se que a MCM-41 pode apresentar organização do sistema de poros de maneira que seu difratograma de raios X possua sete picos de difração (Figura 9a), comportamento esse devido à grande quantidade de poros dispostos de forma hexagonal. Essa organização resulta em um difratograma com picos bastante intensos de pequena largura à meia-altura referentes aos planos (100), (110), (200), (210), (300), (220) e (310). Quando a quantidade de poros dispostos na forma hexagonal se torna menor, o difratograma de raios X apresenta apenas os quatro picos mais intensos (Figura 9b1) ou três picos (Figura 9b1). Um material mesoporoso não organizado, que, portanto, não apresenta disposição hexagonal dos poros, apresenta um difratograma com apenas um pico em $2\theta \sim 2^\circ$, com formato alargado e pouco intenso (Figura 9b3).

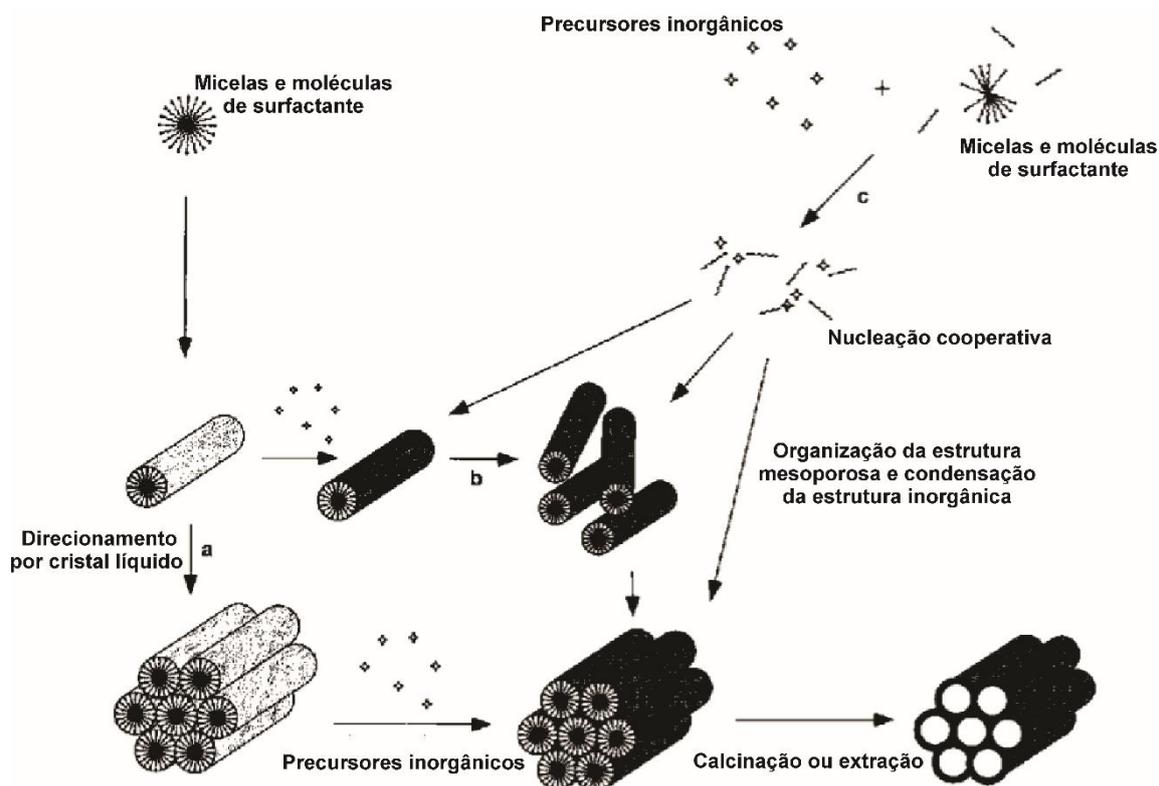
Figura 9. Difratograma de raios X da sílica CTA-MCM 41. Fonte: (a) Adaptado de Khushalani et al. (1996); b) Adaptado de Cheng et al. (1997).



O primeiro mecanismo para a formação da estrutura MCM-41, chamado de direcionamento por cristal líquido (LCT- "*Liquid Crystal Templating*"), foi proposto por

Kresge et al., 1992. Nesse mecanismo propõe-se que há organização prévia do surfactante em meio aquoso antes da adição da fonte de sílica, e quando a estrutura micelar em forma de bastões já está organizada hexagonalmente, a fonte de sílica se hidrolisa e se condensa, adquirindo o formato previamente estabelecido. Entretanto após estudos do sistema de síntese utilizando técnicas avançadas (MICHAUX et al., 2012; ZANA et al., 1999), verificou-se que o mecanismo cooperativo é o mais adequado para explicar a formação da estrutura MCM-41. No mecanismo cooperativo os ânions silicato adicionados à dispersão aquosa interagem com as moléculas do surfactante e micelas esféricas, reorganizando os tubos micelares em um processo cooperativo até a formação da fase hexagonal. A Figura 10 representa o mecanismo originalmente proposto para a formação da estrutura MCM-41, rota (a), sendo a rota (b) e (c) o mecanismo cooperativo proposto por Monnier et al. (1993) e por Stucky et al. (1994).

Figura 10. Mecanismos propostos para a formação da MCM-41. Adaptado de: Stein; Melde (2001).



Beck et al. (1992) sintetizaram a MCM-41 utilizando várias fontes de sílica: com o silicato de sódio (27,8% de sílica), silicato de tetrametilamônio (0,5 TMA/SiO₂, 10% em peso de sílica) e com o ortossilicato de tetraetil (TEOS). Os surfactantes quaternários de amônio utilizados foram C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NX, sendo n variando de 8 a 16 carbonos e X

os íons Cl^- ou Br^- . Uma solução de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NOH/Cl}$ foi preparada por troca iônica de solução aquosa com a resina de troca (troca efetiva = 30). Neste método a diferença foi a adição de fontes de alumínio (aluminato de sódio, sulfato de alumínio, e alumina Catapal) e ácido sulfúrico (96%) no início de algumas sínteses. As condições de tratamento hidrotérmico utilizadas neste trabalho variaram de 100 °C a 150 °C em autoclave estática por 48 até 144 horas. O material tal como sintetizado foi calcinado a 540 °C durante 1 hora em atmosfera de N_2 , seguido de 6 horas sob fluxo de ar, e caracterizadas por difratometria de raios X. Entre os resultados obtidos por esses autores, temos que o aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante de 8 para 16 átomos de carbono levou ao aumento do diâmetro de poros das sílicas MCM-41 de 1,8 nm (C8) para 3,6 nm (C16). Esses valores foram obtidos na caracterização por Fisissorção de N_2 e também confirmados por difratometria de raios X. A sílica sintetizada com o surfactante contendo 16 átomos de carbono na cauda apresentou maior distância interplanar (d_{100}), indicando a expansão dos poros.

Outro método de síntese da sílica MCM-41 foi descrito por Burkett, Sims e Mann (1996) para uma temperatura de 30 °C e tempo de síntese igual a 48 horas. Utilizaram hidróxido de sódio (NaOH) como fonte de hidroxilas, o CTABr como surfactante catiônico e variadas fontes de sílica em % molar (100% TEOS; 90% TEOS: 10% Feniltrietoxisilano (PTES); 80% TEOS: 20% Feniltrietoxisilano (PTES); ou 90% TEOS:10% n-octiltrietoxisilano (OTES)). A composição molar de síntese utilizada foi: 1 SiO_2 : 0,12 CTABr: 0,5 NaOH: 130 H_2O . Após as 48 horas de síntese o material foi seco durante 10 horas a 100 °C. As sílicas foram caracterizadas na forma híbrida e também após a extração dos cátions CTA por tratamento com uma mistura de ácido clorídrico com etanol. As técnicas de caracterização utilizadas por esses autores foram difratometria de raios X (DRX), Microscopia de Transmissão (MET), Fisissorção de N_2 e RMN de ^{29}Si . Parte dos resultados estão na Tabela 2, indicando que apenas o material com 10 % molar de OTES (tal como sintetizada, indicada como AS na Tabela 2) apresentou uma fase desordenada e que o aumento da percentagem de Feniltrietoxisilano (PTES) na síntese levou à diminuição do diâmetro de poros e área superficial específica.

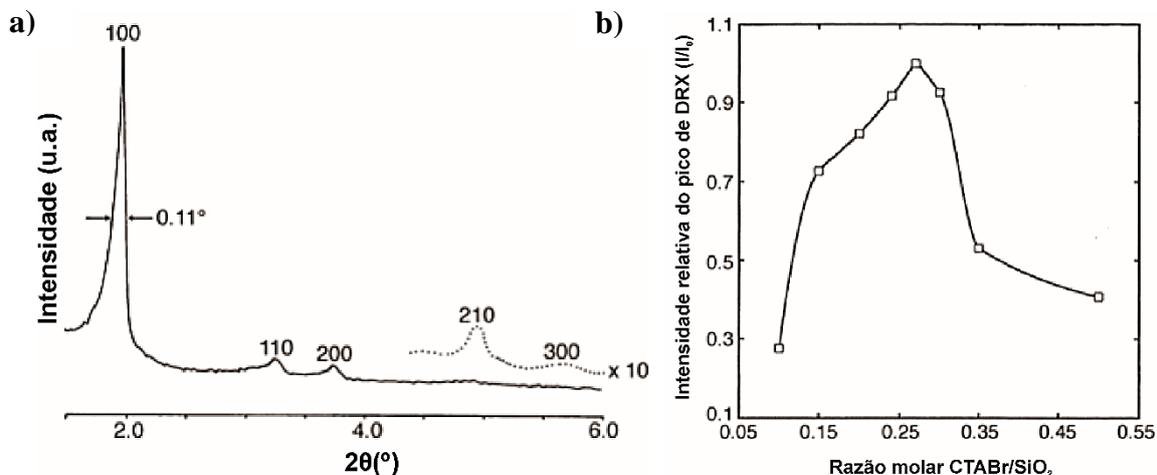
Tabela 2. Caracterização das sílicas sintetizadas com diferentes fontes de sílica (AS = “*as synthesized*”; SE = “*surfactant extracted*”). Adaptado de: Burkett, Sims e Mann (1996).

		Distância interplanar (Å)				Adsorção de nitrogênio	
		(100)	(110)	(200)	(210)	Tamanho de poro (Å) ^a	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)
100 mol%	AS	39,5	23,2	20,1	15,2	--	--
TES	SE	38,8	22,4	19,6	15,0	30	1520
10 mol%	AS	37,6	21,5	18,6	14,0	--	--
PTES	SE	33,1	19,3	16,7	--	24	1386
20 mol%	AS	36,1	20,5	19,3	13,5	--	--
PTES	SE	31,4	--	--	--	18	1060
10 mol%	AS	37,3	--	--	--	--	--
OTES	SE	-- ^b	--	--	--	-- ^b	-- ^b

^a Análise de Horvath-Kawazoe das isotermas de adsorção. ^b Dados não disponíveis devido à instabilidade aparente da amostra à extração de surfactante.

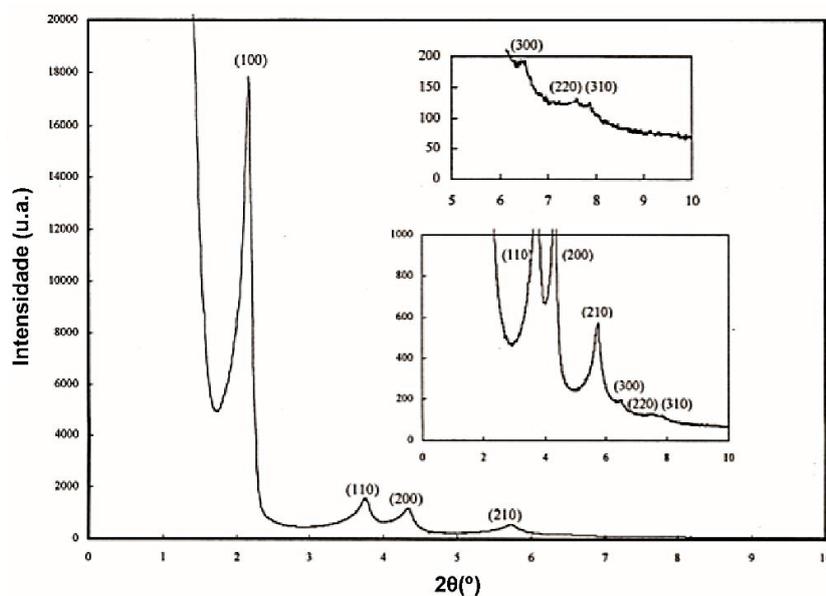
Cheng et al. (1997) variaram a basicidade (hidróxido de tetrametilamônio - TMAOH) da mistura reacional de síntese da MCM-41, empregando CaboSil e Aerosil como fontes de sílica, a diferentes tempos e temperaturas de tratamento hidrotérmico. O trabalho avaliou diversas composições da mistura de síntese, variando a razão TMAOH/SiO₂, CTABr/SiO₂ e H₂O/SiO₂. As propriedades estruturais das sílicas híbridas e das calcinadas foram estudadas por difratometria de raios X, RMN de ²⁹Si e ¹³C e também por Fisissorção de N₂. A sílica híbrida com estrutura MCM-41 que apresentou a melhor organização foi a preparada a partir da composição molar: 1,0 SiO₂: 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H₂O (Figura 11a). Os autores também observaram que a intensidade relativa do pico referente ao plano principal (100) das sílicas obtidas em diversas proporções CTABr/SiO₂ passa por um máximo quando o valor é de 0,27 (Figura 11b). Como se pode ver na Figura 11b, a partir desse valor há um decréscimo na intensidade desse pico da MCM-41 devido à mudança de fase da sílica para uma estrutura lamelar.

Figura 11. (a) Difratoograma de raios X da MCM-41 tal como sintetizado a partir da composição 1,0 SiO₂: 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H₂O. (b) Relação entre a intensidade relativa do pico (100) e razão CTABr/SiO₂. Adaptado de: Cheng et al. (1997).



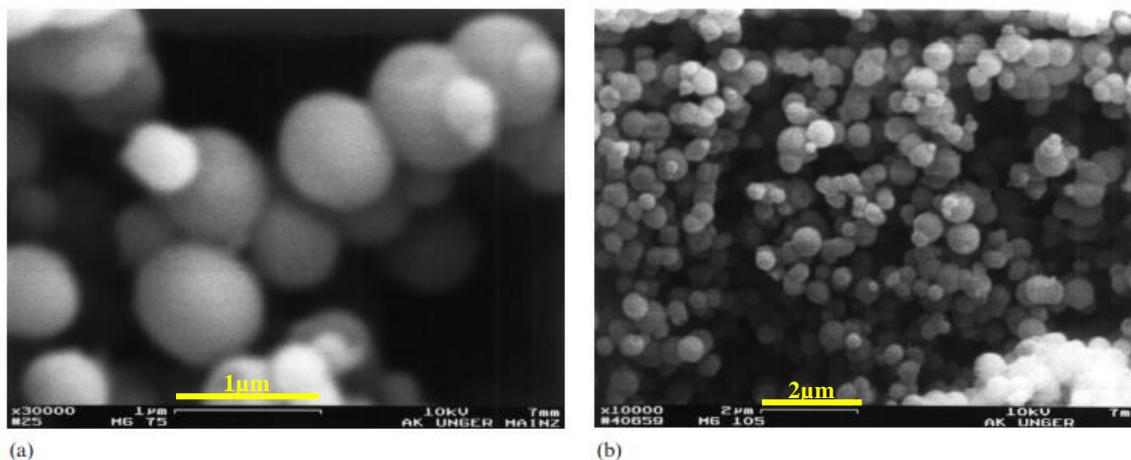
Posteriormente, Cai et al. (1999) também investigaram a influência da basicidade utilizando NaOH ou NH₄OH. Estes autores obtiveram sílicas com estrutura MCM-41 com elevado grau de organização, com a vantagem da utilização de uma baixa quantidade de surfactante catiônico (CTABr/SiO₂ = 0,125) e a temperatura ambiente. A composição molar da mistura reacional utilizada para obter esse resultado foi de: 1 TEOS: 0,125 CTABr: 69 NH₄OH: 525 H₂O. O difratograma desta sílica com estrutura MCM-41 mostra que ela é altamente organizada, com a presença de sete picos de difração (Figura 12) referentes aos planos (100), (110), (200), (210), (300), (220) e (310).

Figura 12. Difratoograma de raios X da sílica tal como sintetizada. Fonte: Cai et al. (1999).



Grün et al. (1999) verificaram a influência da adição de álcool (etanol) e da modificação do tipo de surfactante catiônico CTABr ou CPyCl (cetilpiridínio) na síntese MCM-41. A composição molar foi igual a: 1 SiO₂: 0,3 Surf.: 11 NH₃: 144 H₂O: y EtOH; onde Surf.= CTABr ou CPyCl, e y = 28 ou 58. Os resultados mostraram que, com a adição do etanol, as partículas das sílicas obtidas apresentaram-se na forma esférica. No que se refere à substituição do surfactante CTABr pelo CPyCl na síntese da sílica, foram obtidas partículas esféricas menores (tamanho médio de 620 nm e 580 nm, respectivamente) e com maior regularidade, como pode-se ver na Figura 13a e Figura 13b.

Figura 13. MEV da sílica MCM-41 preparada com: (a)CTABr; (b)CPyBr. Fonte: Grün et al. (1999).



Por sua vez, Lee, Ahm e Kim (2004) relataram a formação da MCM-41 usando etilamina ($x = EA/SiO_2$) como forma de variar a basicidade do meio reacional de síntese. Durante a síntese os autores variaram x entre 0,2 e 2,0 e o teor de surfactante ($y = CTABr/SiO_2$) entre 0,1 e 1,0. A composição de síntese utilizada foi de: 1 SiO₂: x EA: y CTABr: 100 H₂O: 7 EtOH. As sílicas sintetizadas por este método, e com tratamento hidrotérmico a 100 °C por 3 dias, apresentaram espessura de parede de aproximadamente 3 nm (Tabela 3), o mais elevado já relatado na literatura, que usualmente varia de 1 a 2 nm (GRÜN et al., 1999). A Tabela 3 mostra também que o aumento do teor de amina diminui a espessura da parede (e) enquanto que o CTABr aumenta. A sílica sintetizada com a menor quantidade de etilamina e alto teor de CTABr ($x = 0,5$) foi a que apresentou maior espessura de parede (Tabela 3) e, conseqüentemente, a menor área superficial específica. Lee, Ahm e Kim (2004) encontraram ainda que o aumento da espessura da parede (e) ocasiona um aumento da estabilidade térmica estrutural da MCM-41, a qual é mantida mesmo após calcinação a 800 °C.

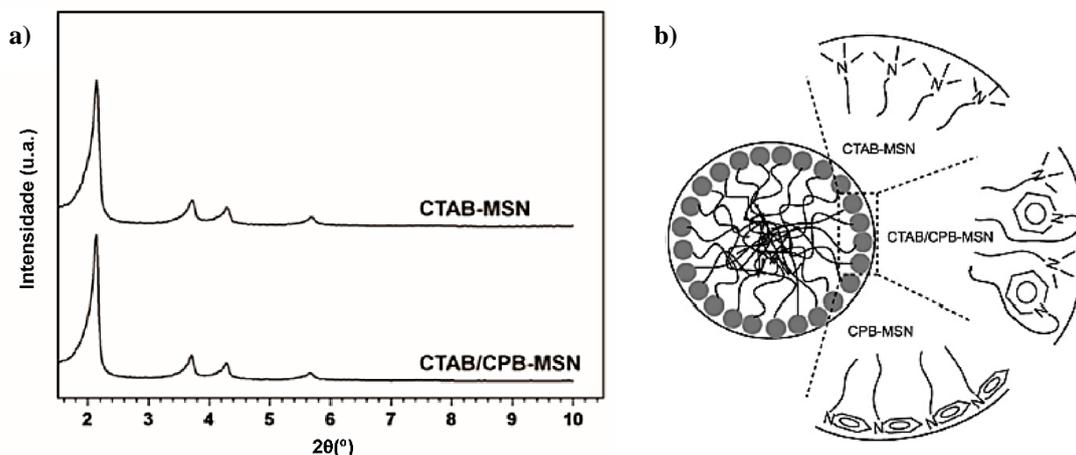
Tabela 3. Espessura da parede (e (nm)) e área superficial específica BET das sílicas calcinadas. Adaptado de: Lee; Ahm; Kim (2014).

1Si-xEA-yCTAB-100H₂O-7EtOH				
	x = 0,2	x = 0,5	x = 1,0	x = 2,0
y = 1,0	2,71 ^a (580,41) ^b	2,03 (605,29)	1,96 (657,78)	2,03 (680,80)
y = 0,5	2,86 (597,70)	2,12 (608,56)	1,93 (735,43)	1,88 (692,77)
y = 0,2	2,27 (675,56)	2,05 (696,03)	1,89 (756,29)	1,96 (712,32)
y = 0,1	2,21 (666,61)	1,90 (797,56)	1,79 (775,43)	1,71 (714,24)

^a Espessura de parede (e) (nm) = parâmetro de rede calculado com dados de SAXS – primeiro máximo da distribuição de tamanho de poros pelo método BJH. ^b Área superficial BET (m².g⁻¹).

Há também alguns trabalhos que utilizam uma mistura de surfactantes catiônicos com diferentes cabeças hidrofílicas e de mesmo comprimento de cauda ou mesma cabeça hidrofílica e diferentes comprimentos de cauda hidrofóbica na síntese das sílicas. A finalidade dessa mistura é de ajustar o diâmetro de poros alterando a proporção dos surfactantes (KHUSHALANI et al., 1996; KRUK et al. 2000)). Kobayashi et al. (2011) sintetizaram nanopartículas de sílica mesoporosa usando uma mistura de dois surfactantes (brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e o brometo de cetilpiridínio (CPyBr)) e estudaram o arranjo destes surfactantes dentro dos poros. Na síntese utilizou-se TEOS como fonte de sílica, NaOH como fonte de hidroxilas e tratamento hidrotérmico a 80 °C por 2 horas. Os difratogramas das sílicas, contendo só CTA⁺ (CTAB-MSN) e ambos cátions (CTAB/CPB -MSN), são típicos da estrutura MCM-41 (Figura 14). No entanto, a CTAB/CPB-MSN após a etapa de calcinação apresentou maior diâmetro dos poros e menor espessura de parede.

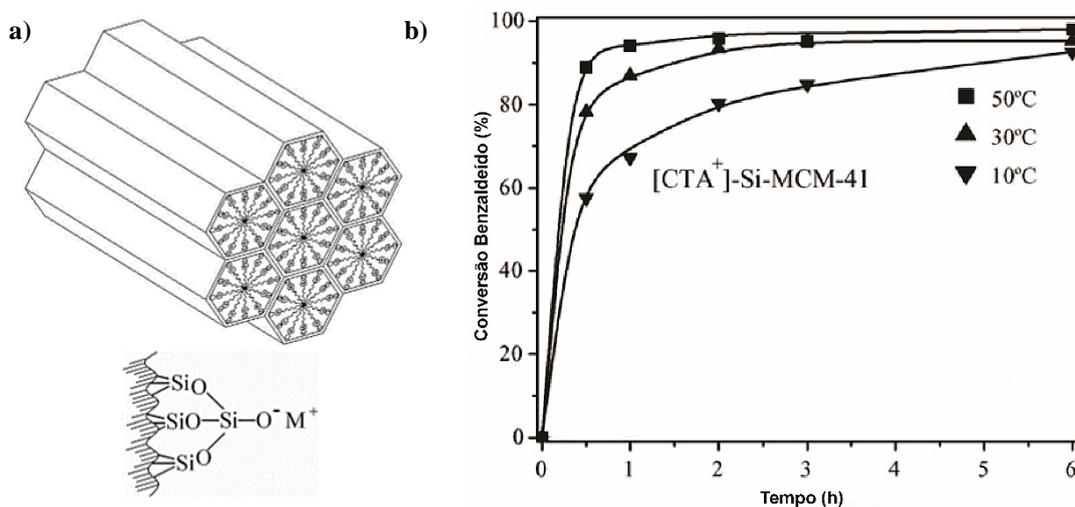
Figura 14. a) Difratogramas das sílicas e b) Representação esquemática dos cátions nos poros. Adaptado de: Kobayashi et al. (2011).



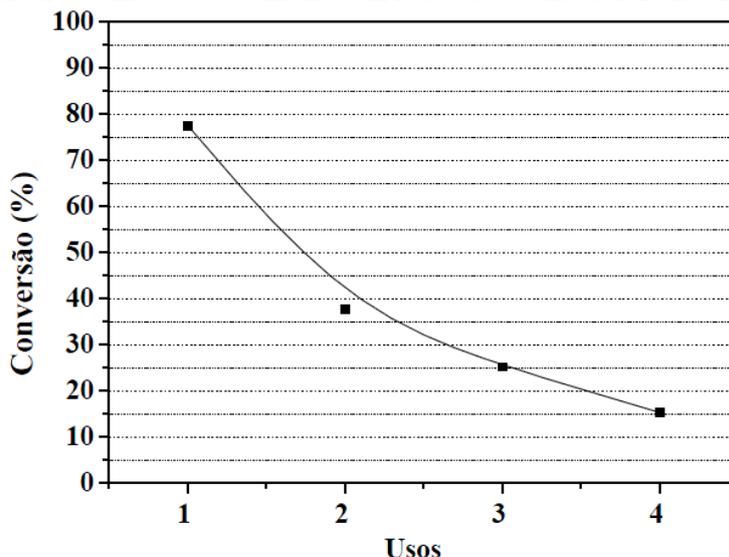
Embora alguns métodos de síntese da sílica MCM-41 com o surfactante catiônico brometo de cetilpiridínio (CPyBr) e também sua variação com cloreto (CPyCl) já tenha sido relatada na literatura (KHUSHALANI et al., 1996; YUAN et al. 2002; TESTA et al. 2004), todos realizaram uma etapa de calcinação para retirada dos cátions orgânicos e posterior utilização da sílica como suporte. Ou seja, não foram avaliadas cataliticamente na sua forma tal como sintetizada, que é um dos objetivos desse trabalho.

A sílica híbrida CTA-MCM-41, quando não submetida à etapa de calcinação, apresenta características básicas devido aos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presentes na boca dos poros e na superfície do material (Figura 15a), característica essa fundamental para a realização desse trabalho. Kubota et al. (2004) foi o primeiro a detectar essa característica, mas não apresentou estudos aprofundados nesse tema. Anos depois, Martins et al. (2006a) publicaram a utilização desse material na reação de condensação de Knoevenagel, entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. Com apenas uma hora de reação a 50 °C já foi possível obter 100% de conversão e mesmo em testes realizados a temperatura relativamente baixa (10 °C) o catalisador foi ativo, como mostra a Figura 15b.

Figura 15. a) MCM-41 com poros preenchidos com CTA⁺ (M⁺). Fonte: Martins e Cardoso (2006b); b) Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel. Adaptado de: Martins et al. (2006a).



O uso da CTA-MCM-41 na reação de transesterificação também apresentou resultados promissores, tanto na transesterificação de monoésteres quanto com óleos vegetais (FABIANO (2010a); FABIANO et al. (2010b)). A Figura 16 apresenta o resultado obtido quando Fabiano (2010a) utilizou a sílica híbrida CTA-MCM-41 na reação de transesterificação de acetato de etila e metanol, nas seguintes condições: razão molar metanol: acetato de etila 6:1, 10 % (m/m) de catalisador, temperatura de reação igual a 50 °C e tempo de reação de 2 horas.

Figura 16. Conversão em acetato de metila com reuso do catalisador. Fonte: Fabiano (2010a).

No entanto, esse catalisador apresentou perdas sucessivas de atividade ao ser reutilizado (Figura 16). Martins et al. (2006a) assim como Fabiano (2010a), sugeriram que essa perda está relacionada à lixiviação dos CTA^+ do interior dos poros da CTA-MCM-41. Para a reação de transesterificação com óleo de canola utilizando as sílicas híbridas da família M41S as condições reacionais foram (FABIANO et al., 2010b): temperatura de 79 °C, razão molar metanol: óleo de 18:1, 2,5% em massa de catalisador e 5 horas de reação. Para CTA-MCM-41 a conversão total ficou em torno de 65% e a seletividade de biodiesel em 85% desse valor (55,3% de biodiesel) (Tabela 4).

Tabela 4. Transesterificação de óleo de canola com etanol. Adaptado de: Fabiano et al. (2010b).

Catalisador	Conversão ^a (mol%)	Seletividade (mol%) ^b		
		Ester etílico	Monoglicerídeo	Diglicerídeo
[CTA]Si-MCM-41	65	85	10	5
[CTA]Si-MCM-48	96	91	7	2
[CTA]Si-MCM-50	78	89	8	3
Branco	1,4	-	-	-

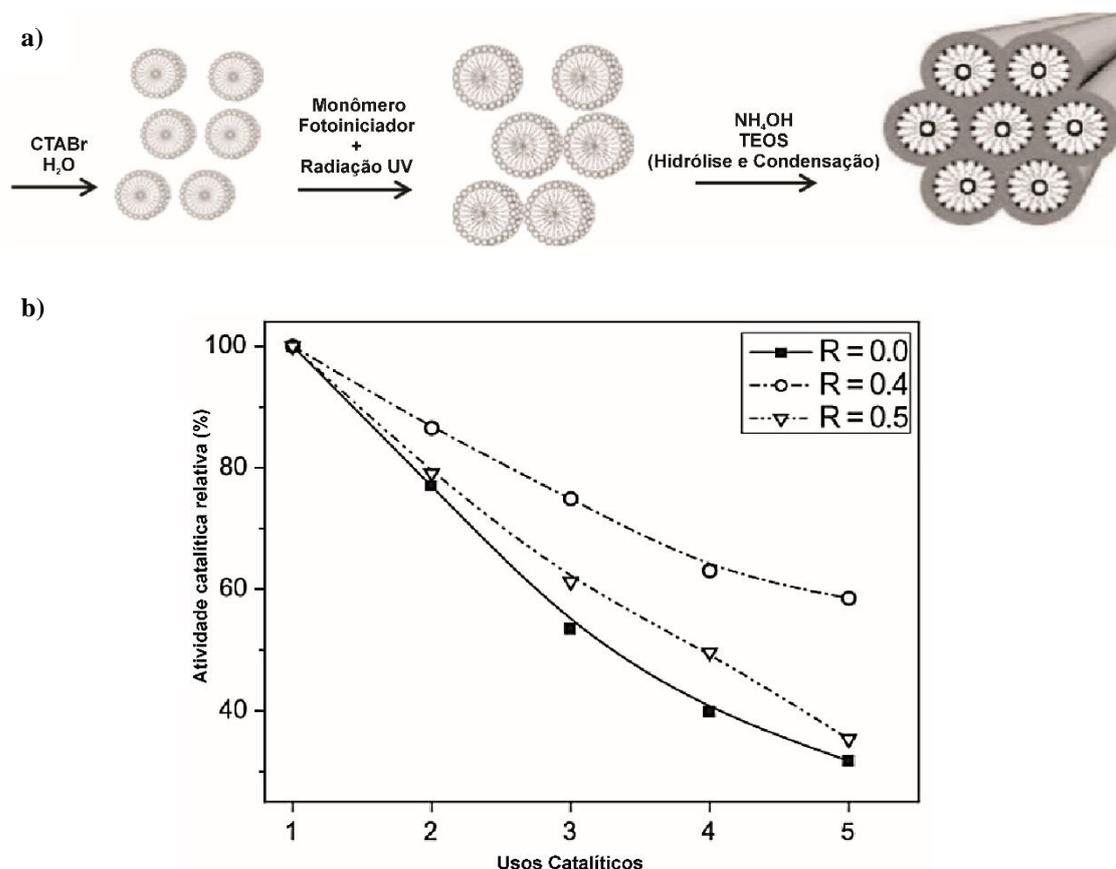
^a Conversão de Óleo = soma dos rendimentos molares em ésteres de ácidos graxos, monoglicerídeos e diglicerídeos corrigidos pela quantidade de cadeias. ^b As seletividades molares foram corrigidas pela quantidade de cadeias. ^c Pré-tratamento: 1 h sob vácuo a 400 °C.

A descoberta da atividade em ambas reações de transesterificação (monoésteres e óleo vegetal) gerou dois pedidos de patente no Brasil: PI0803611-0 intitulado “Processo catalítico a base de peneiras moleculares para reação de transesterificação” (FABIANO

et al., 2008) e PI1002575-8 A2 intitulado “Processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada” (FABIANO et al., 2012).

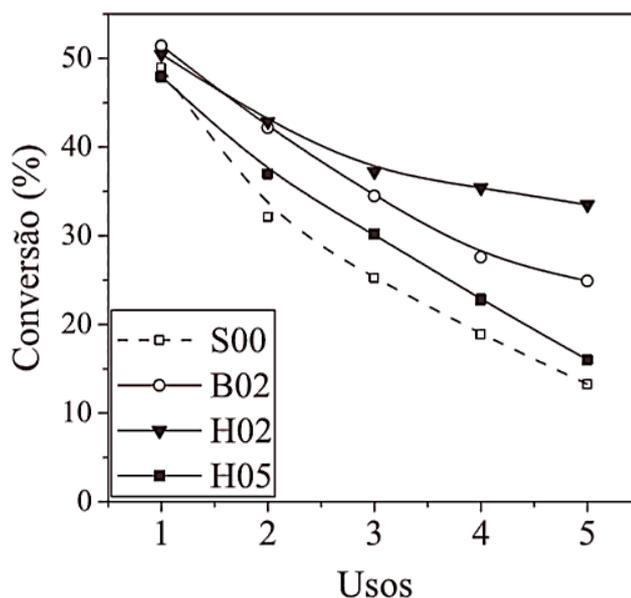
Cruz (2012) e Araújo et al. (2013) apontaram modificações na síntese da CTA-MCM-41 para melhorar a estabilidade catalítica ao longo dos sucessivos usos na reação modelo de transesterificação de monoésteres. Araújo et al. (2013) retiram os 54 mols de etanol da composição molar de síntese de Schumacher et al. (1999) (1 SiO₂: 12,5 NH₃: 0,4 CTABr: 174 H₂O: 58 EtOH) e mantendo tempo e temperatura de síntese (2 horas a 30 °C) obtiveram a CTA-MCM-41. Os monômeros do tipo ésteres metacrilatos, acrilatos e estireno, um iniciador fotoquímico e uma etapa de polimerização com UVC foram adicionados à síntese (Figura 17a). Assim, foi possível obter catalisadores mais estáveis, como por exemplo, a CTA-MCM-41 com a adição da razão estireno/CTA de 0,4 (Figura 17b). A reação modelo de transesterificação do acetato de etila com metanol foi realizada a 50 °C, usando 4% (m/m) de catalisador, tempo de reação de 30 minutos e uma razão molar álcool/éster igual a 2:1.

Figura 17. a) Etapa adicionada a síntese da sílica híbrida; b) Conversão do acetato de etila nos usos do catalisador com o aumento da razão estireno/CTA na síntese. Adaptado de: Araújo et al. (2013).



Além desta melhoria, Cruz e Cardoso (2014) continuaram realizando modificações na síntese da CTA-MCM-41, acrescentando uma razão molar ($R = \text{monômero} / \text{surfactante}$) de acrilato de 2-etilexila ou acrilato de butila menor ou igual a 0,5. A Figura 18 mostra que a CTA-MCM-41 sem a adição dos acrilatos (S00), sofre uma forte desativação durante os usos na transesterificação e os demais catalisadores contendo monômero apresentaram uma estabilidade catalítica melhorada para ambos os acrilatos, principalmente a H02. Estes resultados mostraram que após a polimerização dos acrilatos no interior da CTA-MCM-41 a lixiviação dos cátions CTA foi dificultada.

Figura 18. Atividade Catalítica da sílica CTA-MCM-41. Fonte: Cruz e Cardoso (2014).



* **H** = acrilato de 2-etilexila, **B** = acrilato de butila e **S** = sílica híbrida sem a presença do monômero.

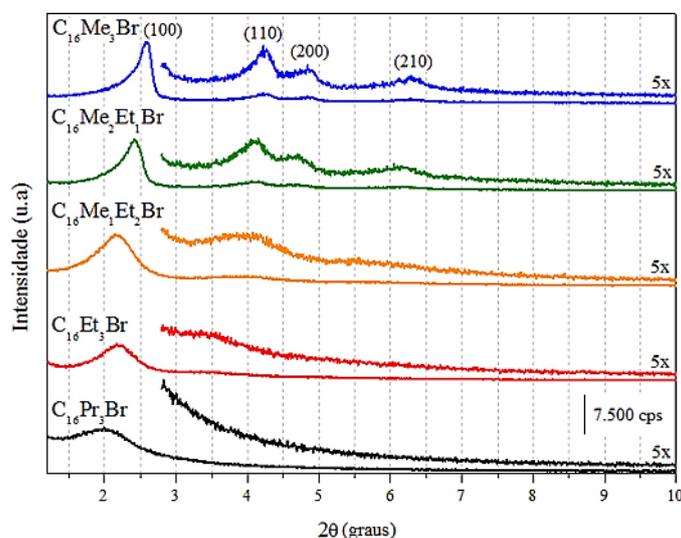
Como sequência dessas modificações, Silva (2014) iniciou testes utilizando o surfactante catiônico brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr), semelhante ao usual CTABr mas contendo um grupo polimerizável na cabeça hidrofílica. A fim de realizar a etapa de polimerização sem a adição de um monômero, como feito nos trabalhos anteriores (CRUZ, 2012; ARAÚJO et al., 2013; CRUZ; CARDOSO, 2014). As sílicas híbridas CADMA-MCM-41 foram sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013), com dispersões aquosas de CADMABr previamente submetidas a uma etapa de polimerização com diferentes doses de radiação gama. Estas sílicas mostraram-se mais estáveis estruturalmente com menor perda de organização após quatro usos sucessivos na reação modelo de transesterificação. Como não há registros anteriores da síntese da MCM-41 com este surfactante (CADMABr), outra patente brasileira foi gerada junto ao INPI: BR 10 2014 002430 1, intitulada “Processo de obtenção de peneiras moleculares

mesoporosas e uso das peneiras moleculares mesoporosas obtidas” (CARDOSO et al., 2014).

Na mesma linha de Fabiano et al. (2010b), Barbosa (2014) avaliou a CTA-MCM-41, sintetizada pelo método de Mokhonoana e Coville (2010) com 48 horas de tratamento térmico a 70 °C, na reação de transesterificação com óleo de soja. As condições reacionais foram similares a utilizada por Fabiano et al. (2010b): temperatura de 80 °C, 2% em massa de catalisador e 5 horas de reação. A maior diferença entre os testes está na menor razão molar metanol: óleo (6:1) no trabalho de Barbosa (2014). A conversão total neste caso ficou em torno de 46% e a porcentagem de biodiesel formado em 26,5%, mostrando a influência do maior excesso de metanol para formação de biodiesel.

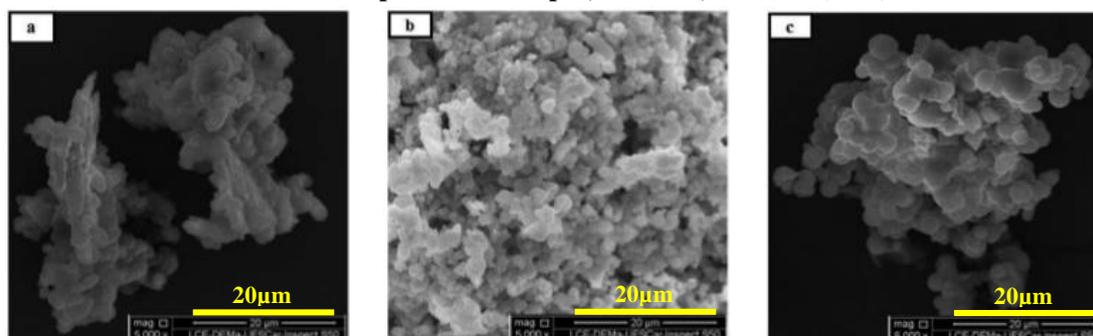
Campos, Ferreira e Cardoso (2016) sintetizaram sílicas híbridas com surfactantes diferentes do CTABr ($C_{16}Me_3Br$) baseando-se na composição de síntese de Araújo et al. (2013), porém com tempo de 24 horas na temperatura de 30 °C. Os surfactantes catiônicos brometo de cetilmetildietilamônio ($C_{16}Me_1Et_2Br$), brometo de cetiltriethylamônio ($C_{16}Et_3Br$) e o brometo de cetiltripropilamônio ($C_{16}Pr_3Br$) foram preparados por reações de quaternização. Já o brometo de cetildimetiletilamônio foi obtido comercialmente ($C_{16}Me_2Et_1Br$). Apenas a sílica híbrida contendo o cátion $C_{16}Me_2Et_1$ apresentou difratograma típico da estrutura MCM-41 com organização similar a sílica híbrida com o surfactante usual (Figura 19). Entretanto, houve atividade catalítica na reação modelo de transesterificação mesmo para as sílicas com baixa intensidade do pico principal.

Figura 19. Difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas a partir de surfactantes com cauda cetila e diferentes tamanhos de cabeça. Fonte: Campos; Ferreira; Cardoso (2016).



Campos, Ferreira e Cardoso (2016) observaram também que a atividade catalítica aumenta (Figura 20d) com a área efetiva da cabeça hidrofílica do cátion (A_0 , de $0,66 \text{ nm}^2$ para o $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$ até 1 nm^2 para o $\text{C}_{16}\text{Pr}_3^+$). Esse estudo apontou uma maior conversão (%) para a sílica contendo o cátion $\text{C}_{16}\text{Et}_3^+$ que, apesar de ter valores de A_0 e razão molar cátion:sílica intermediários aos demais cátions, apresentou a formação de partículas com menores dimensões (Figura 20b) e conseqüentemente, maior área específica. Deste modo, os autores concluíram que a melhora da atividade catalítica esteja relacionada com a maior acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos, em função do aumento de sua área específica.

Figura 20. Micrografias das sílicas contendo os cátions (a) $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$, (b) $\text{C}_{16}\text{Et}_3^+$ e (c) $\text{C}_{16}\text{Pr}_3^+$; (b) Conversão na reação modelo de transesterificação das sílicas contendo $\text{C}_{16}\text{Me}_3^+$, $\text{C}_{16}\text{Et}_3^+$ e $\text{C}_{16}\text{Pr}_3^+$. Adaptado de: Campos; Ferreira; Cardoso (2016).



d)	Sílicas híbridas	Cátion: SiO_2 (mol/mol)	Conversão (%)
	$\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$	0,23	10,6
	$\text{C}_{16}\text{Et}_3\text{Br}$	0,17	26,0
	$\text{C}_{16}\text{Pr}_3\text{Br}$	0,13	21,7

*Temperatura de reação: $30 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo: 10 min; razão molar metanol/acetato 6:1; 4% m. catalisador.

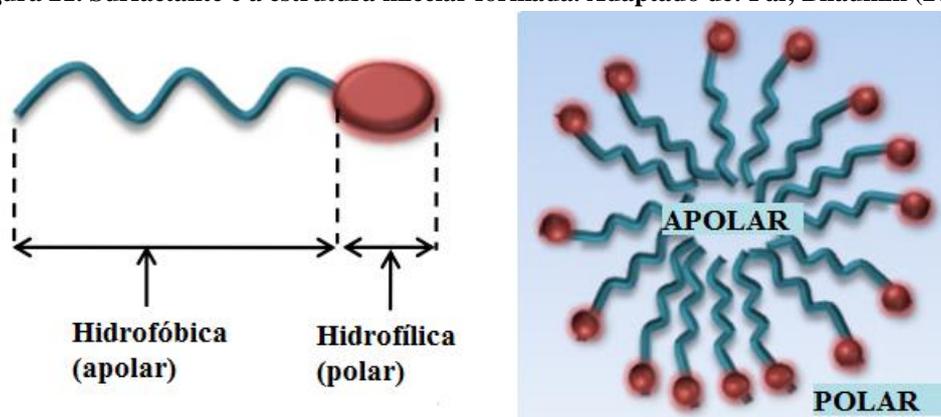
Entre as modificações que foram feitas na síntese das sílicas híbridas neste trabalho está inicialmente a substituição do surfactante usual brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) pelo brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr) ou de cetilpiridínio (CPyBr). Por esse motivo, o próximo tópico tem como objeto apresentar a definição, classificação e propriedades de surfactantes.

3.3 Surfactantes

O surfactante, ou também chamado de tensoativo, em dispersão aquosa assume a disposição mais favorável à sua característica bifuncional (compostos anfifílicos).

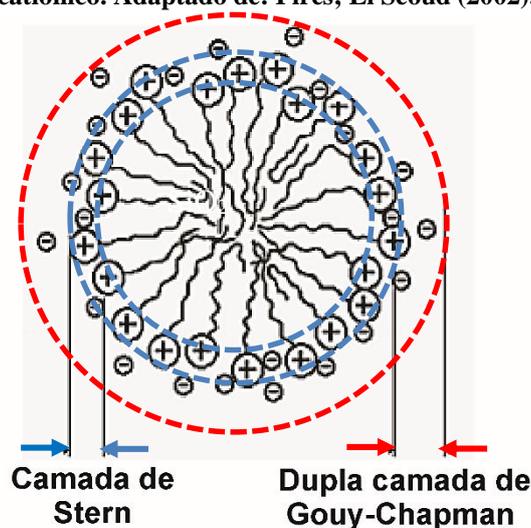
Agrupam-se de modo que as caudas hidrofóbicas (região apolar) se direcionam para o centro e as extremidades hidrofílicas (região polar) para a superfície, formando estruturas denominadas micelas. A porção hidrofóbica dos surfactantes é constituída de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, ou de ambos, ao passo que a porção hidrofílica é constituída de grupamentos polares, tais como grupos carboxilato, sulfato, sulfonato, amônio quaternário, betaínicos ($\equiv\text{N-CH}_2\text{-COO}^-$) ou cadeias polioxietilênicas, como no caso dos surfactantes não-iônicos etoxilados (MEYERS, 1988; ROSEN, 1989). Na Figura 21 é ilustrado esquematicamente um surfactante e sua estrutura micelar em meio aquoso. Esta estrutura é usualmente representada pelo modelo proposto por Hartley (1939), onde as cabeças hidrofílicas das moléculas de surfactante estão situadas na superfície.

Figura 21. Surfactante e a estrutura micelar formada. Adaptado de: Pal; Bhaumik (2013).



Há três regiões distintas na estrutura micelar (Figura 22), sendo elas: (i) um núcleo constituído pelas caudas hidrofóbicas, cujo raio depende do número de átomos de carbono que constituem estas caudas; (ii) uma região da micela onde localizam-se as cabeças hidrofílicas juntamente com seus contra-íons associados, conhecida como a camada de Stern, cuja espessura depende do tamanho da cabeça hidrofílica; (iii) uma região denominada dupla camada elétrica de Gouy-Chapman, que engloba os contra-íons associados à micela, mas que se encontram na fase líquida, ou seja, fora da camada de Stern (PIRES, EL SEOUD, 2002).

Figura 22. Representação esquemática de uma micela formada por moléculas de surfactante catiônico. Adaptado de: Pires; El Seoud (2002).



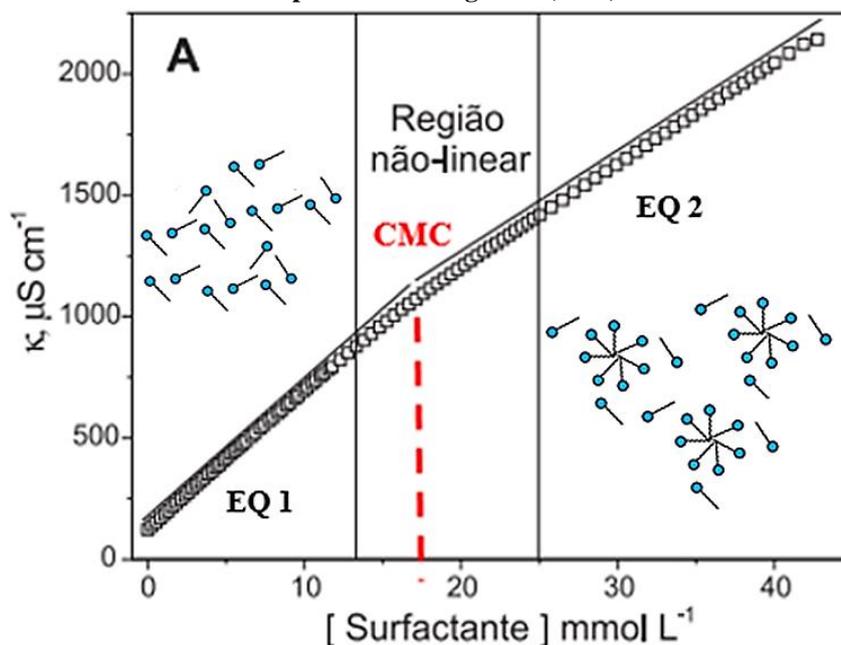
Para que ocorra a formação da estrutura micelar é preciso que o surfactante na presença de um solvente atinja uma dada concentração, chamada de concentração micelar crítica (CMC) geralmente expressa em mmol.L^{-1} . A CMC depende de diversos fatores, como a estrutura do surfactante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto, quantidade de caudas, o grupo iônico ou não iônico da cabeça e tipo de contra-íons) e das condições experimentais (tipo de solvente, força iônica e temperatura) (MANIASSO, 2001). A partir da CMC, as micelas passam a ser formadas e sua concentração cresce enquanto a concentração de moléculas livres diminui (OTZEN, 2011). Em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC), há tanto micelas quanto moléculas de surfactantes livres em um sistema dinâmico (HINZE, 1979), e essas micelas possuem diâmetro que podem variar entre 3-6 nm o que, dependendo do surfactante, representa de 30 a 200 unidades formando uma única micela (N_{agg} , número de agregação) (MANIASSO, 2001).

A CMC pode ser determinada verificando a variação de algumas propriedades físico-químicas tais como, detergência, pressão osmótica, tensão superficial e condutividade elétrica (para os surfactantes iônicos) em função da concentração de surfactante na dispersão (ELWORTHY; FLORENCE; MACFARLANE, 1998), visto que existe uma pequena faixa de concentração (CMC) em que essas propriedades se alteram bruscamente. A forma mais usual de determinar a CMC dos surfactantes iônicos (aniônicos e catiônicos) é obtendo dados experimentais de condutividade elétrica em função da concentração molar de um surfactante iônico. A condutimetria além de ser uma

técnica barata, ela é extremamente sensível e fornece informações estruturais do sistema (GALGANO; EL SEOUD, 2010).

A condutividade elétrica específica (k , em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) das dispersões iônicas é aferida porque há uma migração de íons positivos e negativos no sistema, com a aplicação de um campo eletrostático. A curva típica para o gráfico de condutividade elétrica específica (k) versus concentração molar de surfactante, apresenta uma mudança do comportamento linear na região onde ocorre a CMC, dessa forma é possível traçar duas retas que se interceptam (EQ1 e EQ2), e este ponto médio é definido como a CMC do surfactante (Figura 23) (EISING et al., 2008). Antes da CMC, a condutividade aumenta linearmente com a concentração de surfactante em dispersão, porque a quantidade de íons e contra-íons aumenta. Quando a concentração de surfactante atinge a CMC há a formação de micelas, que possuem contra-íons para ajudar na estabilização elétrica da micela. A micela possui pouca carga elétrica, e já que a concentração de íons e contra-íons livres também diminui com a formação das micelas, então a taxa de aumento da condutividade deve diminuir, explicando a mudança no comportamento linear (EVANS; WENNERSTROM, 1999). O método gráfico funciona bem para estes casos onde a região de transição de um comportamento linear para outro é bem definida.

Figura 23. Perfil de condutividade específica por concentração molar de surfactante. Adaptado de: Eising et al. (2008).



Como para os surfactantes iônicos, a formação micelar também dependerá do equilíbrio eletrostático dos monômeros constituintes da micela. Sabemos que em solução

aquosa ocorre a dissociação iônica do surfactante, um íon da cabeça polar (chamado de contra-íon) passa para a solução, enquanto a cabeça polar e a cauda formam um único íon de carga oposta à do contra-íon. Na micela, por sua vez, ocorreria repulsão elétrica entre os monômeros se não fossem os contra-íons que se colocam entre eles, ajudando na estabilização elétrica do agregado micelar. Contudo, não são todos os contra-íons que se associam à micela. Para esses define-se α como sendo o grau de ionização micelar (ou seja, número de contra-íons livres presentes na dispersão) ou seu equivalente β ($\beta = 1 - \alpha$) como sendo a fração de carga neutralizada na micela (HARRYS, 2001).

O grau de ionização micelar (α) e consequentemente a fração de carga neutralizada na micela (β) também são determinados para os surfactantes iônicos a partir dos dados experimentais de condutividade elétrica, utilizando a aproximação pelo Método de Frahm (FRAHM, DIEKMANN; HAASE, 1980). O Método de Frahm considera a contribuição da condutividade dos monômeros de surfactante antes da CMC, já após a CMC, o método assume que a contribuição das micelas para a condutividade total seja considerada igual à contribuição fornecida pelos n monômeros de surfactante que a formam, isto é, não considera a micela como um macro-íon (DAL-BÓ; LAUS; MINATTI, 2011). Assim o valor do grau de ionização micelar é aproximado utilizando a razão entre os coeficientes angulares das duas regiões lineares do gráfico (Figura 23), acima e abaixo da região não linear (ZANETTE, et al., 2006). Um valor elevado de α (β pequeno) sugere que os ânions não estão fortemente ligados a superfície da micela, ou seja, há mais contra-íons livres na dispersão. O grau de ionização diminui à medida que a densidade de carga na superfície aumenta ou à medida que a área da cabeça hidrofílica do surfactante diminui.

3.3.1 Classificação e síntese dos surfactantes

Como a diferenciação de cada uma das porções hidrofóbica e hidrofílica de um surfactante conduz a um grande número de substâncias diferentes, surge a necessidade de estabelecer uma classificação. A classificação dos surfactantes adotada pela maioria dos autores baseia-se no caráter iônico de sua porção hidrofílica (polar), permitindo sua classificação em aniônicos (surfactantes com a cabeça carregada negativamente), catiônicos (surfactantes com a cabeça carregada positivamente), não iônicos e anfóteros ou zwitteriônicos (carregados com ambas as cargas negativa e positiva) (MEYERS, 1988; ROSEN, 1989). A Tabela 5 exemplifica cada tipo de surfactante.

Tabela 5. Exemplos de surfactantes. Adaptado de: Maniasso, 2001.

Tipo	Surfactante	Fórmula
Catiônico	Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
Aniônico	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^-\text{Na}^+$
Não Iônico	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Anfótero	3-(dodecildimetilamônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetilamônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

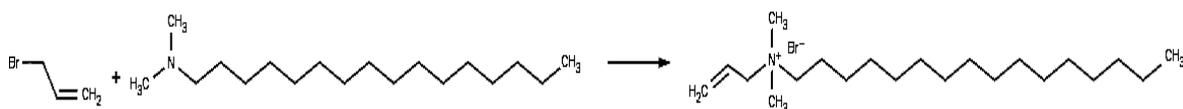
Além de importância dos surfactantes na síntese de sílicas como já visto anteriormente, eles também são muito utilizados na indústria química, como na síntese de detergentes, tintas, corantes, cosméticos, fármacos, agroquímicos, fibras e plásticos (TADROS, 2005).

Entre os tipos de surfactantes, o mais utilizado para síntese das sílicas da Família M41S e SBA-n são os surfactantes catiônicos, como o CTABr e suas variações ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{X}^-$, com $n \leq 22$ e $x = \text{Cl}$ ou Br). Geralmente, os surfactantes catiônicos são estáveis quimicamente às alterações de pH (ácido e alcalino) e tolerantes à presença de eletrólitos. No entanto, a característica mais importante destes surfactantes é sua tendência de adsorção em superfícies carregadas negativamente, podendo ser empregados como agente anticorrosivo para o aço, coletores de flotação, dispersantes para pigmentos inorgânicos, agente antiestático para plásticos e bactericidas (TADROS, 2005).

Existe uma variedade de surfactantes catiônicos comerciais ou sintetizados através de reações de quaternização. O surfactante catiônico brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr) é um surfactante não comercial, obtido através de uma reação de quaternização (Figura 24) entre a hexadecildimetilamina e 25% de excesso de brometo de alila, utilizando o acetato de etila como solvente e refluxo por 1 hora a 65°C (PALEOS; DAIS; MALLIARIS, 1984; SILVA, 2014; SILVA et al. 2017). Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a mistura de síntese contendo o surfactante precipitado, reagentes e solvente é deixada durante 1 hora em banho de gelo para

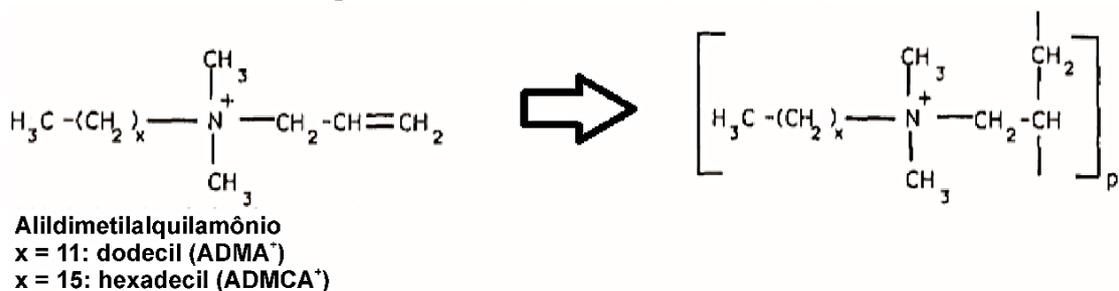
completa precipitação do surfactante e por fim ocorre a etapa de filtração, lavagem com acetato de etila e o CADMABr é finalmente seco no dessecador sob vácuo por 24 horas (SILVA, 2014). Define-se a reação de quaternização como a conversão de aminas terciárias a sais quaternários, também chamada de reação de Menshutkin. Outros autores também (MCGRATH; DRUMMOND, 1996; SOLTERO et al., 1999; TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992) relataram a formação do CADMABr, comprovada por análise química elementar (CHN) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN de ^{13}C), quando realizaram a reação de quaternização nas mesmas condições avaliadas por Paleos, Dais e Malliaris (1984).

Figura 24. Reação de quaternização para a síntese do CADMABr.



O brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr) foi utilizado em trabalhos no grupo de pesquisa (SILVA, 2014; CARDOSO et al., 2014; SILVA et al. 2017) para a síntese da sílica híbrida CADMA-MCM-41 e posterior polimerização com radiação gama do grupo alila para dificultar a lixiviação dos cátions CADMA da superfície e poros da sílica híbrida. Na literatura não há mais trabalhos que utilizam esse surfactante para a síntese de sílicas, encontram-se apenas alguns trabalhos que estudam a polimerização do brometo de cetilalildimetilamônio e do seu similar com menor cadeia carbônica, o brometo de dodecilalildimetilamônio (Figura 25) (MCGRATH; DRUMMOND, 1996; PALEOS; DAIS; MALLIARIS et al., 1984; SOLTERO et al., 1999; TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992).

Figura 25. Surfactante polimerizável e seu polímero correspondente.
Adaptado de: Tribet; Gaboriaud; Gareil (1992).



Outro exemplo de surfactante catiônico é o brometo de cetilpiridínio (CPyBr), porém esse pode ser obtido comercialmente (Sigma-Aldrich). O CPyBr possui a mesma quantidade de carbonos na cauda hidrofóbica que o CTABr e o CADMABr, e se diferencia deles pelo grupo piridina na cabeça hidrofílica. Galgano e El Seoud (2011) sintetizaram as variações do surfactante CPyBr com o contra-íons cloreto ($C_n\text{PyCl}$, com $n = 10, 12$ e 14), por meio de uma reação de quaternização de piridina (0,1 mol) com 0,11 mol do 1-cloroalcano correspondente (1-clorodecano, 1-clorododecano, e 1-clorotetradecano) em 25 mL de tolueno. Galgano e El Seoud (2011) realizaram as reações de quaternização citadas em um reator de aço inoxidável revestido de PTFE com atmosfera inerte, mantido a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas. Os voláteis foram removidos sob pressão reduzida, os precipitados foram recristalizados várias vezes a partir de acetona e seco sob pressão reduzida por 24 horas.

Campos, Ferreira e Cardoso (2016) e Campos (2015) também estudaram reações de quaternização para obter diferentes surfactantes catiônicos (Tabela 6). O brometo de cetildietilmetilamônio ($C_{16}\text{Me}_1\text{Et}_2\text{Br}$) e brometo de cetiltrietilamônio ($C_{16}\text{Et}_3\text{Br}$) foram preparados através da reação de quaternização entre o brometo de hexadecila (1-bromohexadecano, Aldrich) e a amina correspondente (metildietilamina e trietilamina, Aldrich). Da mesma forma, os surfactantes alquiltripropilamônio, ($C_n\text{Pr}_3\text{Br}$, $n = 14-22$), foram preparados através da reação entre os brometos de alquila com diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica ($C_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$, $n = 14-22$) e a tripropilamina (Aldrich). Em todos os casos, Campos, Ferreira e Cardoso (2016) e Campos (2015) utilizaram 0,02 mols da amina misturadas com 10 % de excesso molar do brometo de alquila correspondente, ao qual foi adicionado um volume do solvente acetonitrila correspondente a 25% do volume total de reagentes (brometo + amina). As reações foram conduzidas em autoclave de teflon encamisadas com aço inox, em regime isotérmico e estático com atmosfera inerte (N_2). Após o resfriamento da autoclave, realizaram a remoção da acetonitrila no rotaevaporador e recristalizaram o precipitado até três vezes com acetato de etila para a retirada da coloração levemente amarela. Os autores mostraram que, independente da amina e do brometo de alquila, o máximo rendimento da quaternização ocorreu após 48 horas de reação com temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 6. Surfactantes obtidos por reação de quaternização. Adaptado de: Campos (2015).

Surfactantes		Fórmula
Brometo de cetildietilmetilamônio	$C_{16}Me_1Et_2Br$	$CH_3(CH_2)_{15}N^+CH_3(C_2H_5)_2Br^-$
Brometo de cetiltrietilamônio	$C_{16}Et_3Br$	$CH_3(CH_2)_{15}N^+(C_2H_5)_3Br^-$
Brometo de tetradeciltripropilamônio	$C_{14}Pr_3Br$	$CH_3(CH_2)_{13}N^+(C_3H_7)_3Br^-$
Brometo de cetiltripropilamônio	$C_{16}Pr_3Br$	$CH_3(CH_2)_{15}N^+(C_3H_7)_3Br^-$
Brometo de octadeciltripropilamônio	$C_{18}Pr_3Br$	$CH_3(CH_2)_{17}N^+(C_3H_7)_3Br^-$
Brometo de eicosanotripilamônio	$C_{20}Pr_3Br$	$CH_3(CH_2)_{19}N^+(C_3H_7)_3Br^-$
Brometo de docosanotripilamônio	$C_{22}Pr_3Br$	$CH_3(CH_2)_{21}N^+(C_3H_7)_3Br^-$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

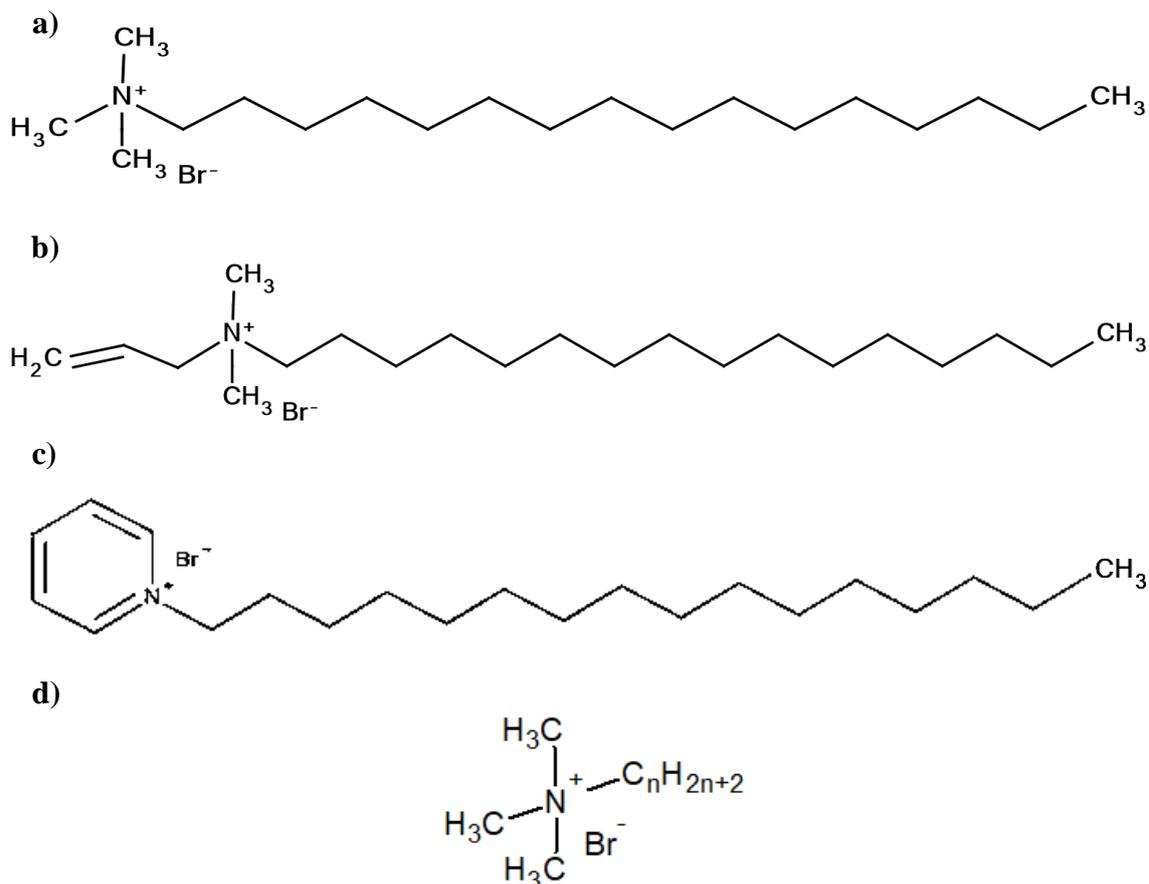
Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na preparação das sílicas híbridas, utilizando diferentes surfactantes catiônicos, assim como informações sobre as técnicas de caracterização realizadas e metodologia para avaliação catalítica. As planilhas utilizadas para a síntese das sílicas, lista de reagentes utilizados nesse trabalho, além dos cromatogramas típicos e as equações para o cálculo da conversão encontram-se nos apêndices A, B e D, respectivamente.

4.1 Síntese de sílicas híbridas mesoporosas

As sínteses das sílicas híbridas foram realizadas a partir das metodologias descritas por Araújo et al. (2013) e Burkett, Sims e Mann (1996), incluindo algumas modificações. Uma das modificações foi baseada em trabalhos do grupo de pesquisa, como o de Campos, Ferreira e Cardoso (2016) que obtiveram maiores conversões na reação modelo de transesterificação para as sílicas híbridas sintetizadas com surfactantes catiônicos do tipo cetiltrialquilamônio contendo 16 átomos de carbono na cauda e maiores cabeças hidrofílicas. Com o aumento do tamanho do cátion há uma diminuição da sua densidade de carga (ALMEIDA et al., 2010), tornando-os menos eletronegativos e assim aumentando a basicidade dos ânions silóxi. A partir desses resultados, as metodologias citadas para a síntese das sílicas foram modificadas a fim de observar o efeito da substituição do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) por surfactantes catiônicos com maiores cabeças hidrofílicas e posteriormente, também com maiores caudas hidrofóbicas.

Neste trabalho são apresentados os testes realizados com a substituição do surfactante usual CTABr pelo brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr), o de cetilpiridínio (CPyBr) ou surfactantes catiônicos com a cabeça do surfactante usual (trimetilamônio) e tamanhos de cauda hidrofóbica variáveis (C_n TABr, com $n = 10, 12, 14$ ou 18). A Figura 26 contém a estrutura desses surfactantes e permite visualizar a modificação na cabeça hidrofílica ou cauda em relação ao CTABr. Também foram avaliadas as modificações na proporção molar desses surfactantes e da fonte de hidroxilas (NaOH) nas sínteses das sílicas híbridas.

Figura 26. Surfactantes utilizados na síntese das sílicas híbridas: (a) Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr); b) Brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr); c) Brometo de cetilpiridínio (CPyBr); d) Brometo de alquiltrimetilamônio (C_nTABr, com n= 10, 12, 14 ou 18).



O Brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr) (Figura 26b) é um surfactante não comercial, obtido através de uma reação de quaternização (PALEOS; DAIS; MALLIARIS, 1984) e recentemente utilizado em trabalhos deste grupo de pesquisa (SILVA, 2014; CARDOSO et al., 2014) para a síntese da sílica híbrida CADMA-MCM-41. Os demais surfactantes utilizados (Figura 26) são comerciais (Sigma-Aldrich ou TCI), como listado no Apêndice A.

O rendimento mássico de SiO₂, em percentagem (R(%)), de todas as sínteses de sílicas híbridas realizadas foi calculado e encontra-se no Apêndice C. A Equação 1 foi utilizada para esse cálculo e relaciona a massa de sílica (SiO₂) precipitada, calculada a partir da análise termogravimétrica, e a massa de sílica (SiO₂) presente na quantidade de ortossilicato de tetraetila (TEOS) utilizada na síntese de cada uma das sílicas híbridas.

$$R(\%) = \frac{(M_{SiO_2})_{sólido}(g)}{(M_{SiO_2})_{MR}(g)} \times 100$$

Equação 1

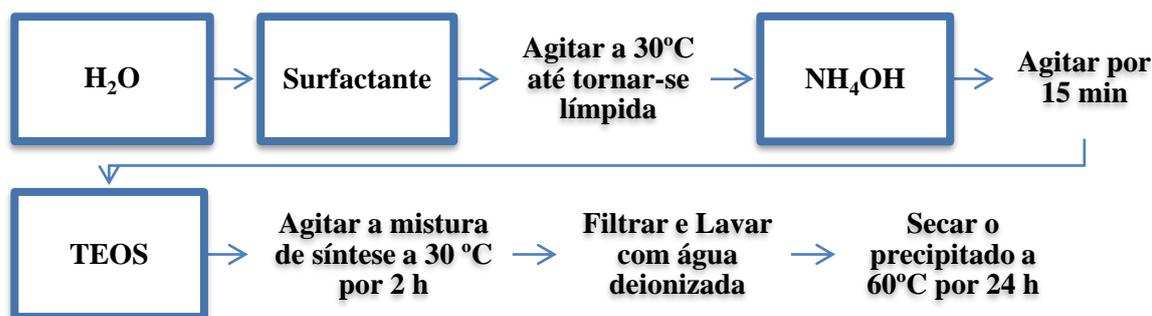
4.1.1 Método de Araújo et al. (2013) modificado

Para síntese das sílicas híbridas com os surfactantes CTABr, CADMABr, CPyBr e C_n TABr ($n = 10, 12, 14$ ou 18) utilizou-se o método de Araújo et al. (2013) com modificações. A composição molar de síntese descrita neste método é: $1 \text{ SiO}_2: 12,5 \text{ NH}_4\text{OH}: 0,4 \text{ CTABr}: 174 \text{ H}_2\text{O}: 4 \text{ EtOH}$. As quatro moléculas de álcool referem-se ao álcool resultante da hidrólise do ortossilicato de tetraetila (TEOS), fonte de sílica utilizada neste método. O método originalmente resulta na formação da sílica CTA-MCM-41, que foi sintetizada e utilizada nesse trabalho como amostra padrão, por esse motivo algumas amostras podem ter organização superior a essa amostra e consequentemente, maior valor de Intensidade relativa (IR(%)).

O surfactante usual CTABr foi substituído pelo CADMABr ou CPyBr na mesma composição molar e também variando-se a proporção de Surf.: 1SiO_2 , visando o estudo das modificações na estrutura da sílica híbrida obtida com a composição molar de: $1 \text{ SiO}_2:12,5 \text{ NH}_4\text{OH}: x \text{ Surf.} :174 \text{ H}_2\text{O} :4 \text{ EtOH}$, com Surf. = CTABr, CADMABr ou CPyBr e $x = 0,5; 0,4; 0,2$ ou $0,1$. Já para o estudo da variação na cauda hidrofóbica do surfactante C_n TABr ($n = 10, 12, 14$ ou 18) utilizou-se apenas a composição molar padrão.

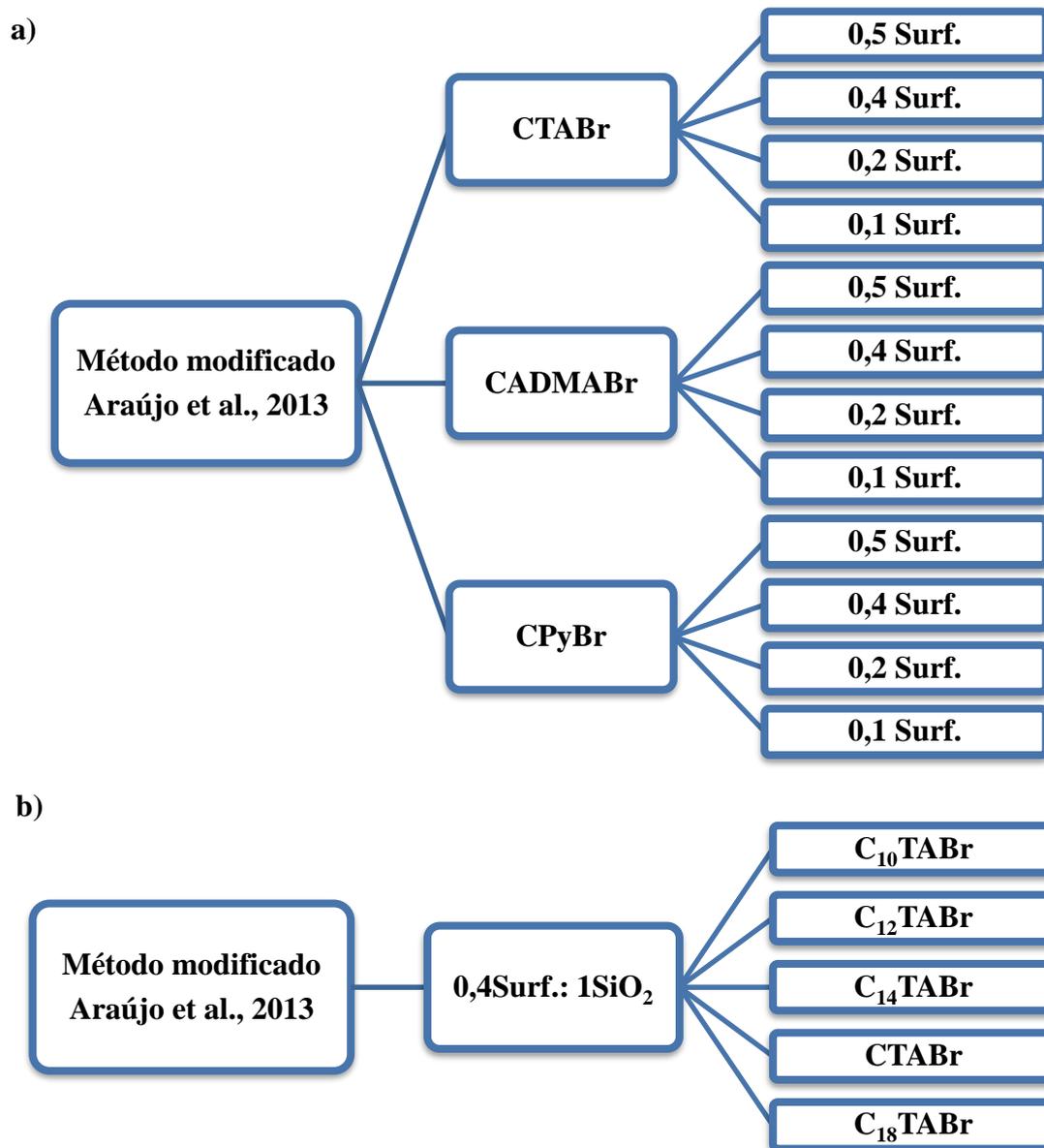
O esquema presente na Figura 27 representa o resumo do procedimento experimental deste método, cujas etapas são: (i) dissolver o CTABr, CADMABr, CPyBr ou C_n TABr ($n = 10,12,14$ ou 18) na proporção molar de síntese em água deionizada na temperatura de 30°C e manter em agitação até que a dispersão torne-se límpida; (ii) em seguida adicionar o hidróxido de amônio, mantendo a dispersão em agitação constante por 15 minutos, (iii) após esse tempo, adicionar a fonte de sílica (TEOS); (iv) deixar a mistura de síntese agitando durante 2 horas a 30°C ; (v) finalizado esse período, realizar a etapa de filtração e lavagem do material até que o pH esteja em aproximadamente 7,0; e (vi) secar o precipitado a 60°C por 24 horas em estufa.

Figura 27. Fluxograma de síntese das sílicas híbridas pelo Método de Araújo et al. (2013).



A Figura 28a resume os experimentos que foram realizados com este método apresentado para variação da proporção de x Surf.: 1 SiO₂ (Surf. = CTABr, CADMABr ou CPyBr) e Figura 28b a variação da cauda hidrofóbica (C_nTABr) para a proporção 0,4 Surf.: 1 SiO₂.

Figura 28. Resumo das sínteses das sílicas híbridas para o método de Araújo et al. (2013): a) x Surf.: 1SiO₂ (Surf. = CTABr, CADMABr ou CPyBr); b) 0,4 Surf.: 1SiO₂ (Surf. = C_nTABr).



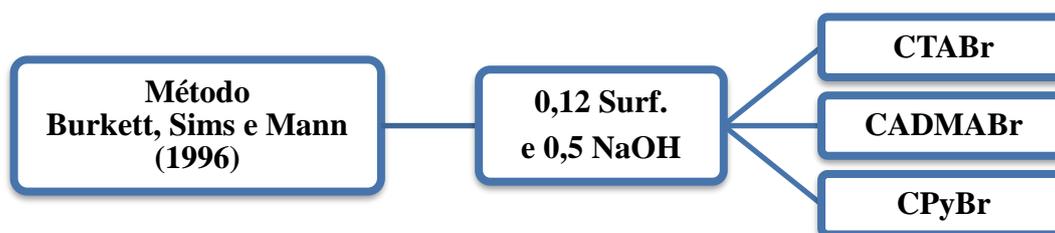
4.1.2 Método de Burkett, Sims e Mann (1996) modificado

O método de síntese descrito por Burkett, Sims e Mann (1996) refere-se à síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41 a 30 °C, utilizando hidróxido de sódio como fonte de

hidroxilas, TEOS e o Feniltrietoxisilano (PTES) ou TEOS e n-octiltrietoxisilano (OTES) como fonte de sílica e o CTABr como surfactante catiônico. O tempo de síntese original é de 48 horas e tempo de secagem de 10 horas a 100 °C. Porém neste trabalho iremos avaliar este método de síntese com algumas modificações, como: usar apenas o TEOS como fonte de sílica; manter o tempo de síntese em 2 horas; substituir o surfactante padrão CTABr pelo CADMABr ou CPyBr; e utilizar as condições de secagem tal como o método de Araújo et al. (2013) (60 °C por 24 horas). A composição molar de síntese utilizada foi: 1 SiO₂: 0,12 Surf.: 0,50 NaOH : 130 H₂O: 4 EtOH, com Surf. = CTABr, CADMABr ou CPyBr. Neste método também não houve adição de álcool, as quatro moléculas da composição de síntese referem-se ao álcool resultante da hidrólise do ortossilicato de tetraetila (TEOS).

O procedimento de síntese com as modificações realizadas segue as seguintes etapas: (i) dissolver o surfactante (CTABr, CADMABr ou CPyBr) em água deionizada a 30 °C e manter em agitação até que a dispersão torne-se límpida; (ii) adicionar o hidróxido de sódio à dispersão e agitar constantemente por 15 minutos; (iii) adicionar a fonte de sílica (TEOS); (iv) deixar a mistura de síntese agitando durante 2 horas a 30 °C; (v) filtrar e lavar com água deionizada até que o pH esteja em aproximadamente 7; (vi) realizar a etapa de secagem do precipitado a 60 °C por 24 horas em estufa. A Figura 29 resume os experimentos que foram realizados para este método apresentado.

Figura 29. Resumo das sínteses das sílicas híbridas para o método de Burkett, Sims e Mann (1996).



Realizou-se as sínteses das sílicas híbridas por este método para avaliar a proporção de hidróxido de sódio por mol de sílica. Após comprovar a formação das sílicas híbridas por difratometria de raios X, pode-se modificar a fonte de hidroxilas no método de síntese de Araújo et al. (2013), como descrito no item 4.1.3.

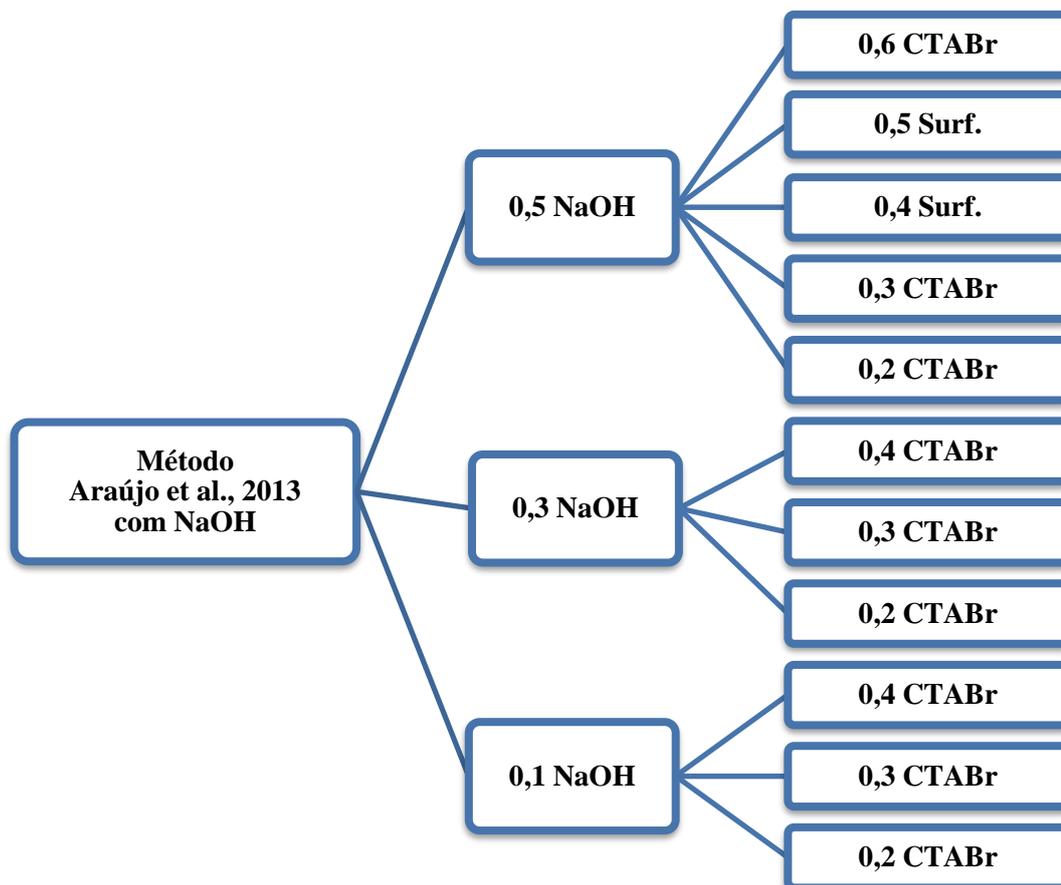
4.1.3 Método de Araújo et al. (2013) substituindo NH₄OH por NaOH

Este método foi baseado na composição de síntese de Araújo et al. (2013) e também na proporção molar de NaOH de Burkett, Sims e Mann (1996), com objetivo de

substituir o NH_4OH do primeiro método por NaOH . Avaliou-se inicialmente a modificação na quantidade de NaOH e de CTABr (surfactante usual) para verificar as novas condições de síntese e posteriormente modificar também o CTABr por CADMABr ou CPyBr. Portanto, a seguinte composição molar de síntese das sílicas híbridas foi avaliada: $1 \text{ SiO}_2 : x \text{ Surf.} : y \text{ NaOH} : 174 \text{ H}_2\text{O} : 4 \text{ EtOH}$, com Surf. = CTABr, CADMABr ou CPyBr; $x = 0,5; 0,4; 0,3$ ou $0,2$; e $y = 0,5; 0,3$ ou $0,1$.

A síntese das sílicas híbridas modificando NH_4OH por NaOH apresenta as mesmas etapas (Figura 27) descritas para o método de Araújo et al. (2013), apenas com a modificação na fonte de hidroxilas no item (ii). O resumo dos experimentos realizados para este método com NaOH estão apresentados de forma esquemática na Figura 30, sendo que Surf. representa CTABr, CADMABr ou CPyBr.

Figura 30. Sínteses das sílicas híbridas para o Método de Araújo et al. (2013) com NaOH .



4.2 Técnicas de caracterização

Neste tópico são descritas as caracterizações realizadas, equipamentos utilizados, condições e considerações, além das equações utilizadas em cada técnica.

4.2.1 Condutividade Elétrica de dispersões aquosas

A determinação da concentração micelar crítica (CMC) e do grau de ionização micelar (α) dos surfactantes foi realizada por meio de medidas de condutividade elétrica das dispersões contendo concentrações conhecidas dos surfactantes CTABr, CADMABr ou CPyBr a 25 °C. Os testes foram realizados no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) – UFSCar.

Para a realização deste experimento utilizou-se um reator batelada encamisado (o mesmo utilizado nos testes catalíticos) mantido a uma temperatura constante de 25 °C por um banho termostático, um agitador magnético para manter as dispersões em constante agitação, uma bureta de 10 mL e o condutivímetro portátil de célula tipo imersão (Marca Quimis, modelo Q795P). O condutivímetro possui um eletrodo de platina de constante da cela igual a 1,0. Antes de cada teste o condutivímetro foi calibrado utilizando a solução de calibração fornecida pelo fabricante do equipamento (condutividade a 25 °C de $74 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

As dispersões estoques (20 mL) de cada surfactante foram preparadas pela sua dissolução em água, para obter uma concentração de $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. A água utilizada nestes experimentos de condutividade elétrica foi purificada em um aparelho de Osmose Reversa da marca QUIMIS, $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ com Lâmpada UV e modelo 0342-210 (condutividade da água = $2,17 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Para obter as medidas de condutividade foram realizadas as seguintes etapas: (i) a dispersão estoque previamente preparada foi colocada em uma bureta; (ii) adicionou-se 0,3 mL da dispersão estoque do surfactante (CTABr, CADMABr ou CPyBr) sobre um volume de 20 mL de água pura contida no reator batelada; (iii) agitou-se a mistura por alguns segundos; (iv) realizou-se a medida utilizando o condutivímetro portátil já calibrado. A cada adição da dispersão estoque, fez-se a leitura da condutividade do volume total de dispersão no reator. Em média, obteve-se 38 valores de condutividade específica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) para diversas concentrações da dispersão dos surfactantes ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Estes testes foram realizados em triplicata.

Para determinar as CMC dos surfactantes catiônicos CTABr, CADMABr ou CPyBr com os dados obtidos, representou-se graficamente os valores de condutividade elétrica versus concentração de surfactante. O perfil típico obtido para as dispersões aquosas desses surfactantes catiônicos está apresentado na Figura 23. Determinou-se a equação das duas retas conectadas por uma região de transição (relacionada à formação

dos agregados micelares) e igualou-se as duas equações (EQ1 = EQ2) para obter o valor da concentração micelar crítica (CMC).

Além da CMC, o grau de ionização micelar (α) também pôde ser determinado para cada surfactante, utilizando a aproximação pelo Método de Frahm (FRAHM, DIEKMANN; HAASE, 1980). Este parâmetro foi calculado utilizando a Equação 2, que corresponde a razão entre os coeficientes angulares das duas regiões lineares do gráfico (Figura 23), acima (CA_2) e abaixo (CA_1) da região de transição (ZANETTE, et al., 2006).

$$\alpha = \frac{CA_2}{CA_1} \quad \text{Equação 2}$$

Como a micela formada por surfactantes iônicos são parcialmente carregadas, calculou-se também a fração de carga micelar neutralizada (β) baseado no valor do grau de ionização micelar.

$$\beta = 1 - \alpha \quad \text{Equação 3}$$

4.2.2 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) foi realizada na linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. As medidas de ângulo de espalhamento variaram de 0,1 a 10°, sendo os limites dependentes da distância entre o detector e a amostra. As condições utilizadas no experimento foram:

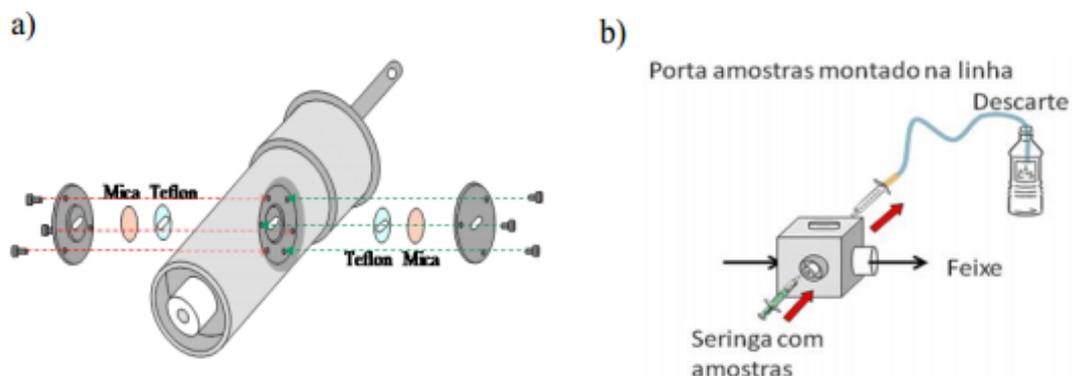
- Comprimento de onda, $\lambda = 0,15498$ nm;
- Curta distância amostra-detector: 562,5359 mm;
- Taxa de aquisição para as amostras líquidas: 300 s.

Preparou-se dispersões aquosas para cada surfactante (CTABr, CADMABr ou CPyBr), em diferentes concentrações molares: 0,032; 0,064; 0,096; 0,128; 0,160 mol.L⁻¹, sendo que essas foram concentrações utilizadas nas sínteses das sílicas híbridas. Assim, pôde-se avaliar os espectros gerados em relação ao efeito da concentração e da mudança da cabeça hidrofílica dos surfactantes.

Para realização da análise de SAXS das dispersões aquosas foi necessário 0,3 mL de cada amostra, injetadas com o auxílio de uma seringa para o preenchimento do porta amostras. O esquema representado na Figura 31, mostra a montagem do equipamento na

qual formou-se um ambiente para a dispersão, colocando nos dois lados do porta amostras os itens em ordem: 1º teflon; 2º mica; 3º flange metálico.

Figura 31. Montagem do equipamento para análise de amostras líquidas.



As curvas obtidas pelo SAXS são função da variação da intensidade de espalhamento $I(q)$ e do vetor espalhamento q . Com a equação de espalhamento (q) (Equação 4) e a equação de Bragg (Equação 5) determinou-se a distância intermicelar ($d_{intermicelar}$) (Equação 6) das dispersões aquosas com diferentes concentrações. Sendo 2θ o ângulo de espalhamento em relação à direção da radiação incidente e λ o comprimento da radiação utilizada:

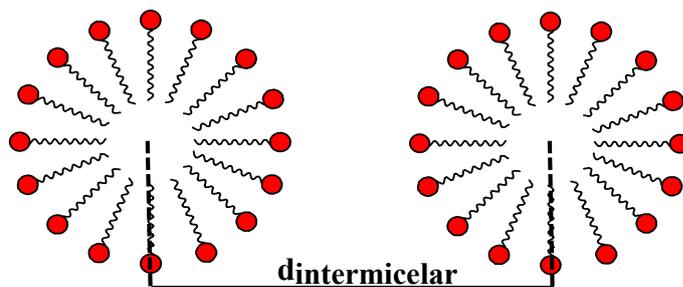
$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Equação 4}$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Equação 5}$$

$$d_{intermicelar} = \frac{2 \cdot \pi}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 6}$$

O valor da $d_{intermicelar}$ (nm) consiste na distância média entre os centros de duas micelas catiônicas vizinhas (Figura 32).

Figura 32. Representação da distância média entre as micelas ($d_{intermicelar}$).



4.2.3 Difratomia de raios X

Realizou-se a técnica de difratometria de raios X (DRX) para verificar a formação das sílicas híbridas sintetizadas pelos diferentes métodos e estabelecer uma comparação entre essas sílicas contendo os cátions CTA⁺, CADMA⁺, CPy⁺, C₁₀TA⁺, C₁₂TA⁺, C₁₄TA⁺ ou C₁₈TA⁺. Para essa análise utilizou-se um difratômetro Rigaku modelo Miniflex 600 com radiação K α do Cu (30 kV, 10 mA), velocidade do goniômetro de 10°.min⁻¹ e faixa de varredura de 1,0 < 2 θ < 10°, instalado no Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). Utilizou-se o método do pó, compactado em porta amostra padrão.

A difração produz um máximo de interferência de ordem “n” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg (Equação 7). A Lei de Bragg considera apenas a distância interplanar entre planos (hkl) os quais perfazem um ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao ângulo do feixe refratado (CULLITY, 1967).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{Equação 7}$$

Por definição: λ é o comprimento de onda ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418$ nm); d é a distância interplanar (plano hkl); θ é o ângulo de Bragg (em radianos); e n é uma constante ($n = 1$).

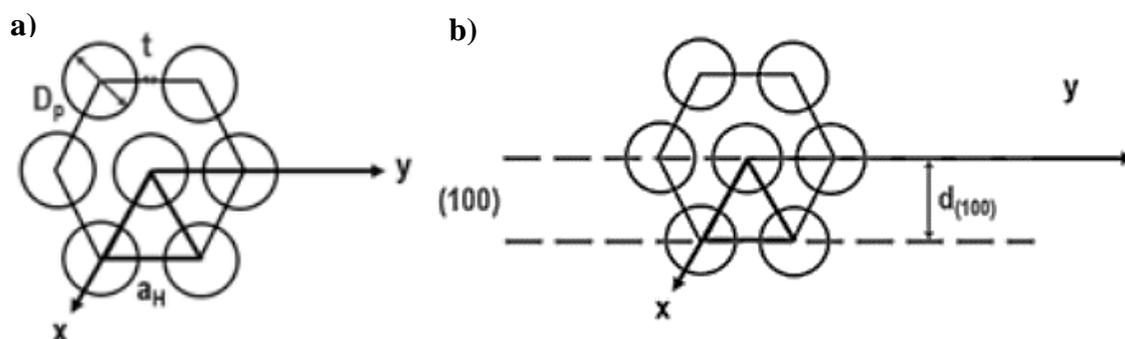
A partir da Equação 7 obteve-se as equações para a distância interplanar relativa ao plano (100) (d_{100}) e por relação de triângulos (partindo da representação estrutural da Figura 33) tem-se o parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) das sílicas híbridas, em nanômetros (nm) (Equação 8 e 9).

$$d_{100} = \frac{0,15418}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad \text{Equação 8}$$

$$a_H = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 9}$$

Os parâmetros estruturais do arranjo de poros organizado hexagonalmente (d_{100} e a_H), nas sílicas mesoporosas são representados na Figura 33. Nota-se nesta representação da estrutura, que o valor do parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) representa a distância entre dois centros de poros, separados por uma parede de sílica de espessura e .

Figura 33. Representação do arranjo hexagonal dos poros e parâmetros estruturais nas sílicas híbridas MCM-41: a) D_p , e , a_H ; b) d_{100} . Adaptado de: Cardoso; Silva; Zapelini (2018).



Com a técnica de difratometria de raios X (DRX) também obteve-se a intensidade relativa (IR%) das diversas sílicas híbridas sintetizadas antes e após serem utilizadas na avaliação catalítica. Para este cálculo, utilizou-se a Equação 10:

$$IR(\%) = \left(\frac{H_{AMOSTRA}}{H_{PADRÃO}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 10}$$

Sendo que:

- **H_{AMOSTRA}**: refere-se à altura do pico de maior intensidade (plano (100)) da amostra de sílica;
- **H_{PADRÃO}**: altura do pico referente ao plano (100) da amostra padrão. A amostra escolhida como padrão para os cálculos de IR (%) foi a CT0.4-NH12.5, por ser sintetizada com o surfactante mais estudado na literatura (CTABr) e ter estrutura MCM-41 utilizando o método de Araújo et al. (2013).

4.2.4 Termogravimetria

Realizou-se a termogravimetria de algumas sílicas híbridas sintetizadas com CTABr, CADMABr ou CPyBr, tal como sintetizada e após o quarto uso na reação catalítica, com o intuito de quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos poros e na superfície. A análise foi feita em um equipamento da TA Instruments modelo SDT-Q600 instalado no Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). Pesou-se aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina e aqueceu-se da temperatura ambiente até 850 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera oxidante (ar sintético) a 40 mL.min⁻¹.

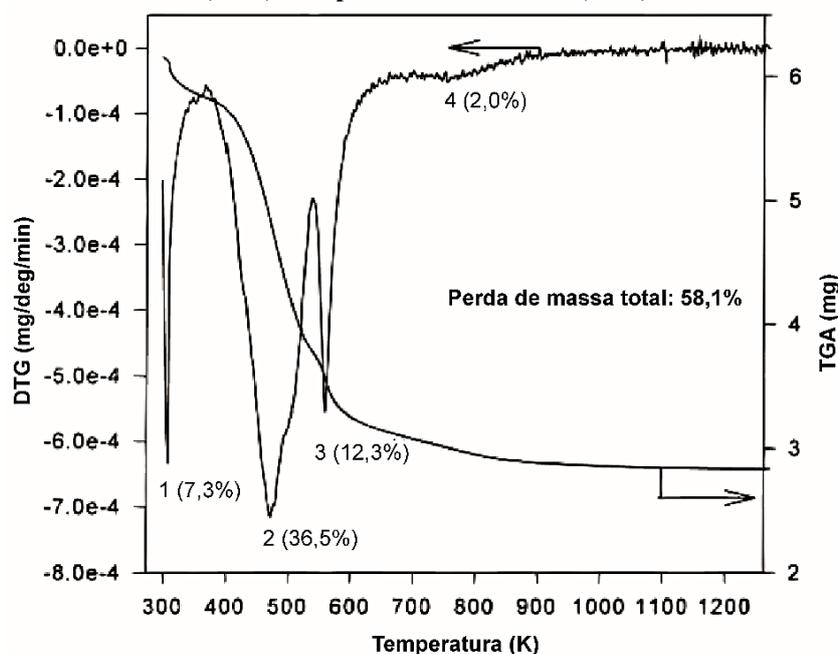
Esta técnica permite monitorar a perda de massa ao longo do tempo e/ou temperatura sob uma atmosfera específica. Duas curvas são obtidas, a curva termogravimétrica e a curva correspondente à sua primeira derivada. Essa curva indica a faixa de temperatura de cada região de decomposição do material auxiliando no tratamento dos dados. O termograma da Figura 34 é um exemplo típico para a sílica CTA-MCM-41 e apresenta quatro máximos na taxa de perdas de massa (ZHAO et al., 1997), determinados como:

- Pico 1 em 50 °C: associado à água fisicamente adsorvida, constituindo cerca de 7,3% de perda de massa;
- Pico 2 em aproximadamente 200 °C: relacionado à decomposição do surfactante, ou seja, a Decomposição de Hoffman, com cerca de 36,5% de perda de massa;



- Pico 3 em 290 °C: atribuído a oxidação dos compostos orgânicos remanescentes (carbono residual e/ou depositado), contribui com perda de massa igual a 12,3%;
- Pico 4 em 480 °C: devido a desidroxilação dos grupos silanóis (SiOH), com perda de aproximadamente 2,0%.

Figura 34. TGD e TG da sílica CTA-MCM-41 sintetizada pelo método descrito por Zhao et al. (1996). Adaptado de: Zhao et al. (1997).



Com base no artigo de Zhao et al. (1997), calculou-se a perda de massa em cada região (R1, R2, R3 e R4) definida anteriormente para todos os termogramas obtidos. Os dados foram apresentados em tabelas, incluindo a perda de material orgânico (R2 + R3) e a porcentagem de sílica contida em cada amostra (SiO₂ %). Esse último valor foi obtido subtraindo a perda de massa das quatro regiões da massa inicial ((R1+R2+R3+R4) - 100%). Obteve-se também a razão molar de cátions por sílica ($N_{\text{cátions}}/N_{\text{sílica}}$) para cada material (cátions = CTA⁺, CADMA⁺, CPy⁺, C₁₀TA⁺, C₁₂TA⁺, C₁₄TA⁺ ou C₁₈TA⁺), dividindo o valor molar da perda de material orgânico pela quantidade molar de sílica [(R2+R3)/SiO₂].

4.2.5 Fisissorção de nitrogênio

Outra técnica de caracterização das sílicas sintetizadas com os diferentes surfactantes catiônicos foi a fisissorção de nitrogênio (adsorção). Esta técnica contribuiu para determinar as propriedades destas sílicas após a calcinação, como a área superficial específica BET (A_{BET}), o diâmetro (D_p) e o volume de poros (V_p). A partir desses resultados foi possível calcular também a espessura de parede (e) (Equação 11), relacionando o parâmetro do arranjo hexagonal (a_H), calculado a partir da difratometria de raios X das sílicas calcinadas, e o diâmetro médio de poros (D_p) obtido na análise de fisissorção de nitrogênio utilizando o método BJH (BARRETT et al., 1951).

$$e = a_H - D_p \quad \text{Equação 11}$$

As sílicas caracterizadas por esta técnica foram previamente calcinadas em mufla, para a completa retirada de material orgânico da estrutura. Utilizou-se uma taxa de aquecimento igual 5 °C. min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 100 °C (permanecendo nesta temperatura por 1 hora), em seguida a 5 °C. min⁻¹ até atingir 300 °C (permanecendo a 300 °C por 1 hora) e na última etapa utilizou-se a taxa de 10 °C. min⁻¹ até 500 °C (mantendo nesta temperatura por 5 horas).

As análises foram realizadas no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics localizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) na Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Para iniciar a análise, a água fisissorvida foi removida realizando um pré-tratamento a 200 °C em vácuo de 100 µmHg por 2 horas, análise na temperatura de -195 a 821 °C. A área superficial específica (A_{BET}) foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando para o cálculo a região de pressão relativa

(p/p_0) entre 0 e 0,2 (BRUNAUER et al., 1938). Já o volume dos poros foi obtido considerando o volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa (p/p_0) igual a 0,98.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com a realização da microscopia eletrônica de varredura foi possível visualizar e comparar a forma das partículas de sílicas híbridas sintetizadas com diferentes surfactantes catiônicos. Além disso, foi possível verificar possíveis alterações na forma das partículas de sílica sintetizadas com os diferentes métodos. A análise foi realizada no microscópio da marca FEI Company modelo Magellan 400 L, operando a 25 Kv localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Para a preparação das amostras, uma pequena quantidade das mesmas foi suspensa em acetona e submetida ao banho de ultrassom por uma hora. Feito isso, gotas de cada suspensão foram depositadas nos porta-amostras polido de alumínio e permaneceram no dessecador por 24 horas a temperatura ambiente previamente à análise. As micrografias foram coletadas variando a distância entre feixe e a amostra (2,2 a 3,7 mm) e com ampliações de 20 a 100 mil vezes.

4.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS O 1s)

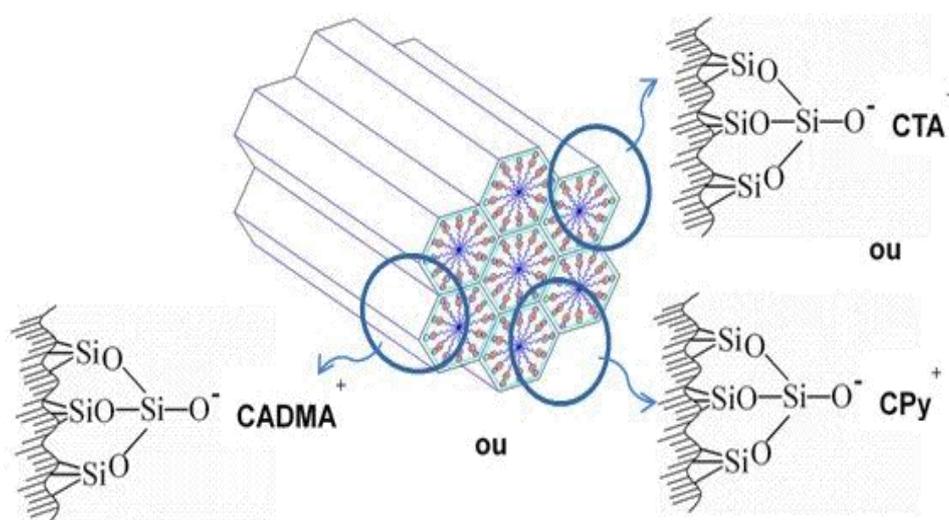
A técnica de espectroscopia fotoelétrons excitados por raios X foi empregada para estimar a basicidade dos sítios silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) em sílicas híbridas, tal como sintetizadas, contendo diferentes cátions (CTA^+ , CADMA^+ ou CPy^+). Os espectros de XPS O 1s em alta resolução foram realizados no equipamento ScientaOmicron ESCA+ com analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000), instalado no Instituto de Física (CCMC/IFSC/USP), utilizando radiação monocromática de Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de excitação. A pressão de operação na câmara de vácuo ultra-alto (UHV) durante a análise foi de 10^{-9} Pa. Os espectros foram obtidos com uma energia de passagem constante de 20 eV com 0,05 eV por passo. A decomposição do pico no espectro de XPS O 1s foi realizada utilizando gaussianas depois da retirada de um background tipo Shirley e refere-se aos grupos químicos $\equiv\text{SiO}^-$, $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ e $\equiv\text{SiOH}$.

4.3 Avaliação Catalítica

4.3.1 Reação modelo de transesterificação com monoéster

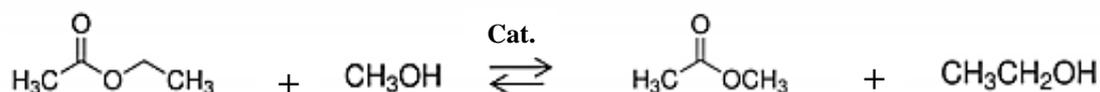
As sílicas híbridas obtidas, independentemente do método de síntese utilizado, contêm os cátions CTA^+ , CADMA^+ , CPy^+ , C_{10}TA^+ , C_{12}TA^+ , C_{14}TA^+ ou C_{18}TA^+ associados aos sítios básicos silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$), como mostra a representação esquemática da Figura 35 para alguns dos cátions citados.

Figura 35. Sílica híbrida com estrutura MCM-41 com cátions CTA^+ , CADMA^+ ou CPy^+ associados ao sítio silóxi. Adaptado de: Martins; Cardoso (2006b).



Após a síntese e caracterização das sílicas híbridas contendo algum desses cátions, realizou-se a avaliação da atividade e estabilidade catalítica dessas sílicas na reação modelo de transesterificação. Esta reação ocorre entre um monoéster simples (acetato de etila) e o metanol (Figura 36):

Figura 36. Reação modelo de transesterificação de monoéster.



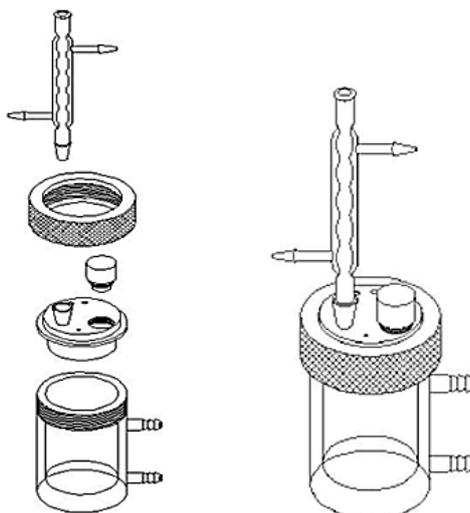
Para esta avaliação catalítica utilizou-se um reator batelada encamisado para circulação de água na temperatura de reação (30 °C) e com capacidade volumétrica de 100 mL. Na parte superior do reator acoplou-se um condensador de vidro resfriado (~17 °C) para recuperação de vapores como pode-se ver na Figura 37. Para cada sílica híbrida foram realizados quatro usos consecutivos (em duplicata) com intuito de verificar

a estabilidade catalítica. A cada uso retirou-se uma alíquota da mistura líquida para análise cromatográfica, sendo o catalisador filtrado e seco a 50 °C. Posteriormente, uma amostra do catalisador foi separada para caracterização e assim foi possível avaliar as mudanças estruturais que ocorreram após os quatro usos na reação modelo.

As condições reacionais utilizadas foram:

- Temperatura: 30 °C;
- Razão molar metanol /acetato de etila: 6/1;
- Percentagem mássica de catalisador: 4,0 %;
- Tempo de reação: 10 minutos;
- Quantidade de usos consecutivos: 4.

Figura 37. Reator utilizado para avaliação catalítica. Fonte: Martins (2008).



Realizou-se também a cinética para as sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Araújo et al. (2013) com NH_4OH ou NaOH nas proporções: 0,4 Surf.: 12,5 NH_4OH (com Surf.= CTABr, CADMABr ou CPyBr); 0,2 CTABr: 12,5 NH_4OH ; x CTABr: 0,5 NaOH (x = 0,2; 0,4 e 0,5). As condições reacionais para o teste cinético foram:

- Temperatura: 30 °C;
- Razão molar metanol /acetato de etila: 6/1;
- Percentagem mássica de catalisador: 4,0 %;
- Tempo total de reação: 60 minutos;

Retirou-se alíquotas nos tempos iguais a 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos. Cada alíquota (aproximadamente 0,1 mL) foi separada do catalisador

utilizando microfiltros (Chromafil XTrA 45 µm/25 mm de diâmetro) com membrana de Politetrafluoretileno (PTFE) e seguiu para análise cromatográfica.

A análise dos produtos da reação sob estudo foi realizada por cromatografia gasosa, em um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 equipado com detector de ionização de chama (FID) e uma coluna cromatográfica capilar RTX (30m x 0,25m x 0,25µm: fase estacionária polietilenoglicol) Restek. O cromatógrafo foi operado por computador contendo o programa GC Solution, que permitiu processar a análise de picos cromatográficos. A mistura foi injetada com uma seringa contendo 1 µL de amostra e vaporizada (injetor split) na coluna cromatográfica cujas condições se encontram na Tabela 7.

Tabela 7. Condições de configuração no cromatógrafo gasoso.

Temperatura da Coluna	65 °C
Temperatura do Injetor	150 °C
Temperatura do Detector	170 °C
Injeção (Split)	150
Gás de arraste	Hélio
Vazão volumétrica da coluna	2,4 mL.min ⁻¹
Vazão volumétrica total	360 mL.min ⁻¹

No Apêndice D encontra-se o desenvolvimento matemático utilizado para o cálculo da conversão do acetato de etila.

4.3.1.1 Cálculo do TOF (*turnover frequency*)

As avaliações cinéticas, na reação modelo de transesterificação, foram realizadas em triplicata para cada uma das sílicas híbridas. O conjunto de dados experimentais dos valores médios de conversão em função do tempo foi ajustado pela Equação 12. Obteve-se também a taxa de reação em $t = 0$ minutos $((dx/dt)_{t=0})$ derivando cada curva obtida no ajuste para ser utilizada nos cálculos de TOF (*turnover frequency*).

$$y = \frac{ax}{x+b} \quad \text{Equação 12}$$

O TOF (*turnover frequency*) da reação relaciona a atividade catalítica por quantidade de sítios do catalisador. Neste trabalho, o TOF foi o calculado no início da

reação ($t = 0$ minutos) e foi chamado TOF_0 . A Equação 13 relaciona a taxa de reação em $t = 0$ minutos ($(dx/dt)_{t=0}$) e o número de mol de sítios por grama de catalisador ($mol_{sítios}$) para o cálculo de TOF_0 .

$$TOF_0 \left(\frac{mol_{acetato\ de\ etila}}{min \cdot mol_{sítios}} \right) = \frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} \cdot C_{A0} \cdot V_{MR}}{mol_{sítios} \cdot m_{catalisador}} \quad \text{Equação 13}$$

Para todas as avaliações cinéticas a concentração inicial de acetato de etila (C_{A0}) foi de $2,94\ mol.L^{-1}$, massa de catalisador ($m_{catalisador}$) de $0,7017\ g$ e volume de mistura reacional constante (V_{MR}) de $0,0213\ L$.

Visto que cada sítio básico silóxi ($\equiv SiO^-$) é compensado por um cátion CTA^+ , $CADMA^+$ ou CPy^+ , considerou-se que o número de sítios catalíticos é igual à quantidade de cátions em cada sílica híbrida tal como sintetizada, ou seja, $mol_{sítios} = mol_{silóxi} = mol_{cátions}$ e assumindo que todos os sítios catalíticos são acessíveis aos reagentes. Com essa hipótese, o TOF_0 calculado pode ser considerado um valor teórico máximo e poderá ser utilizado para comparar as sílicas quanto a variação dos cátions e outras modificações nas sínteses.

Feita essa hipótese, a quantidade de mol de cátions em cada sílica híbrida foi obtida considerando a porcentagem de material orgânico ($R2(\%) + R3(\%)$) determinados na análise termogravimétrica (TG). A partir desse resultado, calculou-se o número de mol de cátions ($mol_{cátion}$) e consequentemente, o número de mol de sítios ($mol_{sítios}$) (Equação 14), utilizando a devida massa molar de cada cátion ($MM_{CTA^+} = 284,54\ g.mol^{-1}$, $MM_{CADMA^+} = 310,58\ g.mol^{-1}$ e $MM_{CPy^+} = 304,54\ g.mol^{-1}$).

$$mol_{cátions} (mol_{cátion} / g_{catalisador}) = \frac{\left(\frac{R2 + R3}{100} \right) (g_{cátion} / g_{catalisador})}{MM_{cátion} (g_{cátion} / mol_{cátion})} \quad \text{Equação 14}$$

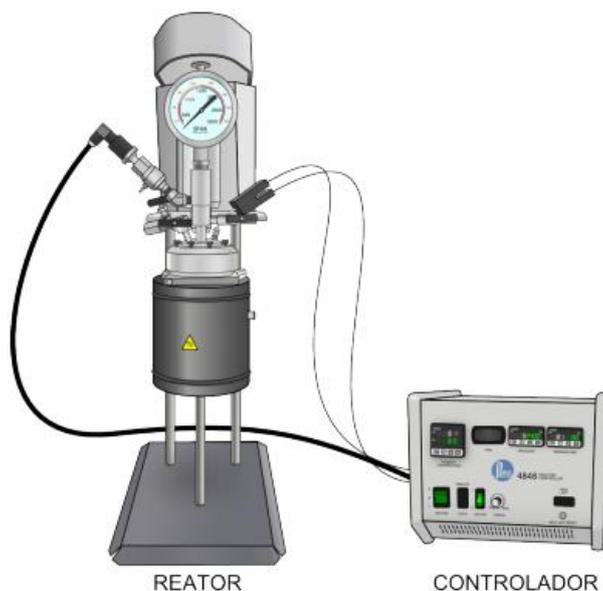
4.3.2 Reação de Transesterificação com óleo vegetal

As sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Araújo et al. (2013) modificado com a proporção 0,4 Surfactante: 1 SiO_2 (Surf. = CTABr, CADMABr ou CPyBr) também foram avaliadas como catalisadores na reação de transesterificação com óleo vegetal (óleo de soja da marca Soya e $\overline{MM} = 872\ g.mol^{-1}$) e metanol. Esta reação foi executada nos

laboratórios do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), durante o estágio em nível de doutorado do projeto de cooperação acadêmica (PROCAD-CAPES).

O primeiro procedimento realizado foi adicionar sulfato de magnésio anidro (agente dessecante) no metanol, para garantir a ausência de água. Após 24 horas este reagente estava pronto para o uso. A reação ocorreu em um reator Parr de bancada modelo 4590 selado com um anel contendo 6 parafusos, com capacidade volumétrica de 100 mL sob pressão autógena, contendo controle de agitação mecânica e uma camisa de aquecimento (Figura 38). Esse reator contém conexões para resfriamento do mecanismo de agitação e 3 válvulas: 1º) para alívio da pressão; 2º) para retirada de alíquotas; e 3º) para injeção de reagentes. O controle de temperatura e pressão do reator Parr foi realizado por um controlador PID da Parr modelo 4848 (Figura 38).

Figura 38. Esquema do reator Parr e controlador utilizado na reação de transesterificação com óleo vegetal. Fonte: Barbosa (2014).



As condições utilizadas para obter a curva cinética foram baseadas em trabalhos dos pesquisadores do Laboratório de Catálise - LabCat (UFSCar) (FABIANO et al., 2010b; BARBOSA, 2014):

- Temperatura da reação: 80 °C
- Percentagem mássica de catalisador: 2%
- Razão molar óleo/metanol: 1:6
- Tempo de reação total: 5 horas

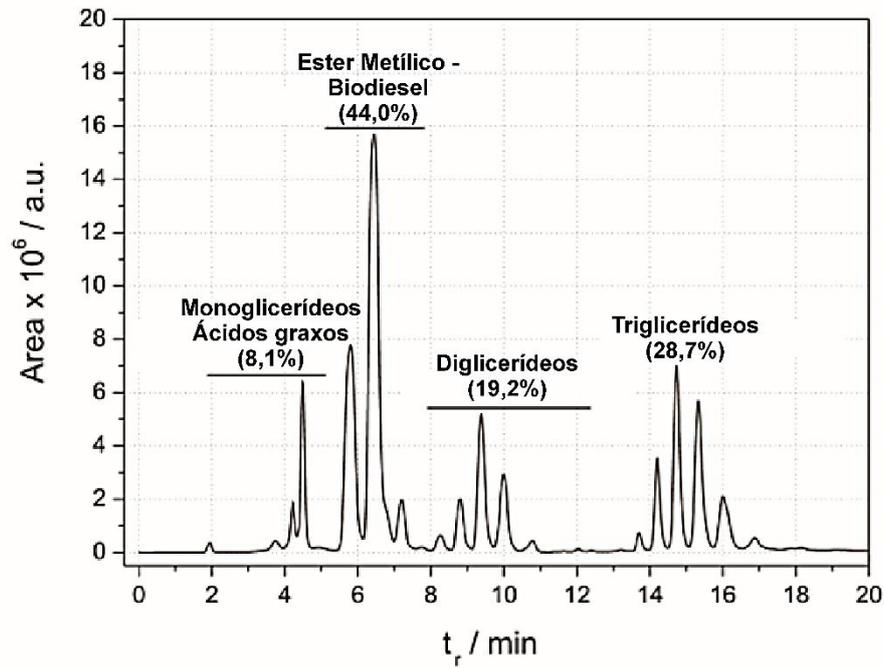
Os tempos para retirada dessas alíquotas foram: 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos.

Após a retirada de cada alíquota, a mistura permaneceu em banho de gelo durante 3 minutos para inibir a continuidade da reação. Posteriormente, realizou-se a centrifugação a 4000 rpm durante 3 minutos para separar o catalisador da fase líquida (produtos e reagentes). A fase líquida foi transferida para um funil de separação, adicionou-se hexano e em seguida a solução supersaturada de NaCl, agitou-se o funil e duas fases foram formadas. A fase densa (solução supersaturada de NaCl, álcool e glicerol) foi descartada. A fase menos densa (hexano, biodiesel, óleo de soja e os glicerídeos) foi levada por 10 minutos ao rotaevaporador ligado a uma bomba a vácuo para retirar todo o solvente. O produto resultante foi acondicionado adequadamente e em seguida levado para análise.

Preparou-se as amostras para injeção utilizando 25 µL do produto resultante dissolvido em 2 mL de isopropanol-hexano 5:4 (v/v) e utilizou-se um volume de injeção igual a 10 µL. Realizou-se as análises em um cromatógrafo da marca Varian modelo ProStar 230 com detector de radiação ultravioleta e coluna de fase reversa C-18 modelo Shim-pack VP-ODS (4,6 mm x 25 cm e diâmetro de partícula de 5 µm). O método analítico por cromatografia líquida de alto rendimento com detecção ultravioleta (HPLC-UV) desenvolvido por Carvalho et al. (2012) foi utilizado neste trabalho para determinação simultânea dos valores totais de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres metílicos de ácidos graxos presentes nas alíquotas (Figura 39). As análises foram realizadas a 40 °C por 20 minutos usando gradiente de metanol e isopropanol-hexano 5:4 (v/v):100% de metanol em 0 minutos, 50% de metanol e 50% de isopropanol-hexano em 10 minutos mantido com análise isocrática por 10 minutos.

O procedimento utilizado para cálculo da conversão do triglicerídeo em monoglicerídeos, diglicerídeos e biodiesel encontra-se no Apêndice D, assim como um cromatograma típico da reação de transesterificação de triglicerídeos entre o óleo de Soja e metanol.

Figura 39. Picos referentes aos produtos e reagentes da reação de transesterificação com metanol e óleo de soja na análise por HPLC. Adaptado de: Carvalho et al. (2012).



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos: caracterizações dos surfactantes, sínteses e caracterizações das sílicas híbridas e avaliação catalítica.

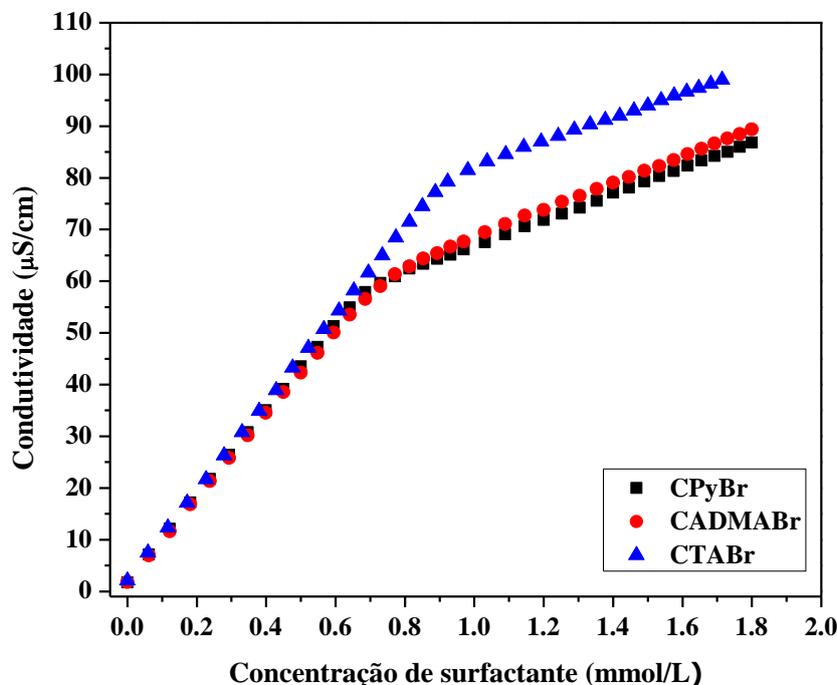
5.1 Caracterizações dos surfactantes catiônicos: CTABr, CADMABr e CPyBr

Antes das sínteses das sílicas híbridas, realizou-se a caracterização de alguns dos surfactantes utilizados neste trabalho (CTABr, CADMABr e CPyBr) por condutividade elétrica e por espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS). Os resultados encontram-se nas seções subsequentes.

5.1.1 Condutividade Elétrica de dispersões aquosas

A Figura 40 mostra as mudanças da condutividade específica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) das dispersões aquosas de CTABr, CADMABr e CPyBr para diferentes concentrações ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Figura 40. Curvas de condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) por concentração molar dos surfactantes ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).



O gráfico de condutividade elétrica por concentração molar de surfactante (Figura 40) apresenta o perfil típico para os surfactantes catiônicos (EISING et al., 2008). Houve

uma visível mudança do comportamento linear da curva para CTABr, CADMABr e CPyBr), com uma região de inflexão indicando a mudança dos surfactantes do estado monomérico para o micelar (CARPENA et al., 2002). Os experimentos foram feitos em triplicata e os valores médios foram ajustados por equações lineares (Tabela 8).

Tabela 8. Ajustes lineares para as duas regiões das curvas de condutividade dos surfactantes.

	Equação 1 (EQ1)	Equação 2 (EQ2)
CTABr	$y = 84,767x + 2,6337$	$y = 23,296x + 59,096$
CPyBr	$y = 82,611x + 2,093$	$y = 25,006x + 41,889$
CADMABr	$y = 80,225x + 2,1845$	$y = 26,327x + 42,103$

Com os dados experimentais obteve-se bons ajustes, com coeficiente de determinação $R^2 \geq 0,999$. Independente do surfactante (CTABr, CADMABr ou CPyBr), o ajuste linear para os dados posteriores a região de inflexão apresenta menor inclinação. Isso acontece porque, após a formação das micelas há um menor número de espécies disponíveis em dispersão para o transporte de corrente elétrica e consequentemente ocorre o aumento menos pronunciado da condutividade. Nesta região, uma quantidade considerável de íons Br^- se inserem no meio micelar (camada de Stern, Figura 22- pág. 30) e tornam-se parte importante para a estabilização das micelas formadas.

A partir da EQ1 (antes da CMC) e da EQ2 (depois da CMC) (Tabela 8) obtida para cada surfactante (CTABr, CADMABr e CPyBr), determinaram-se os valores de CMC_{exp} , o grau de ionização micelar (α) (Equação 2, pág. 44) e a fração de carga micelar neutralizada (β) (Equação 3, pág. 44). A Tabela 9 mostra esses parâmetros calculados assim como a concentração micelar crítica relatada na literatura na temperatura de 25 °C ($\text{CMC}_{\text{lit.}}$).

Tabela 9. Valores de concentração micelar crítica obtida da literatura ($\text{CMC}_{\text{lit.}}$), a experimental ($\text{CMC}_{\text{exp.}}$), o grau de ionização micelar (α) e a fração de carga micelar neutralizada (β).

Surfactante	MM (g.mol⁻¹)	$\text{CMC}_{\text{lit.}}$* (mmol.L⁻¹)	$\text{CMC}_{\text{exp.}}$ (mmol.L⁻¹)	Grau de ionização micelar (α)	Fração de carga micelar neutralizada (β)
CTABr	364,45	0,92	0,92	0,27	0,73
CPyBr	384,44	0,76	0,69	0,30	0,70
CADMABr	390,48	0,80	0,74	0,33	0,67

*CTABr (Fabricante: Sigma-Aldrich); CPyBr (JALALI; SHAEGHI RAD, 2008); CADMABr (TRIBET; GABORIAUD; GAREIL,1992)

Nota-se na Tabela 9 que o valor obtido para a CMC do CTABr foi idêntico ao valor fornecido pelo fabricante ($0,92 \text{ mmol.L}^{-1}$). Já para os demais surfactantes CADMABr e o CPyBr o valor experimental encontra-se abaixo dos valores relatados na literatura (JALALI; SHAEGHI RAD, 2008; TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992), porém seguem a tendência com menor valor da CMC para o CPyBr. Esta comparação mostra-se pouco representativa, pois não há muitos trabalhos na literatura que apresentam os valores da concentração micelar crítica para esses surfactantes.

De modo geral, os valores da CMC diminuem com o aumento do volume da cabeça hidrofílica dos surfactantes, ou seja, o CPyBr em dispersão aquosa tem a formação dos agregados micelares em menores concentrações do que o surfactante usual CTABr. A substituição de um grupo metila da cabeça do surfactante CTABr por um grupo alila levou a uma redução de ~20% no valor da CMC. Enquanto que para a substituição dos três grupos metila por um grupo piridina esta redução foi de ~25%. Este resultado está de acordo com o apresentado em alguns trabalhos (MYERS, 1999; ROSEN, KUNJAPPU, 2012), afirmando que os surfactantes com a mesma cadeia hidrofóbica e mudança do grupo hidrofílico não têm variações tão pronunciadas no valor da CMC.

O grau de ionização micelar calculado (Tabela 9) foi maior para o CADMABr ($\alpha = 0,33$). Quanto maior o valor de α maior a capacidade do surfactante de ser ionizável (DAL-BÓ; LAUS; MINATTI, 2011), ou seja, o CADMABr é mais ionizável que o CTABr e o CPyBr. Como consequência, o CTABr possui a maior fração de carga micelar neutralizada ($\beta = 0,73$; Equação 3) e o CADMABr a menor, pois os ânions Br^- possuem menor interação com o cátion CADMA^+ , devido a deslocalização da carga positiva no grupo polimerizável (Figura 26).

5.1.2 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)

O Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) foi realizado com o intuito de comparar os surfactantes catiônicos (CTABr, CADMABr e CPyBr) em fase líquida e em diferentes concentrações molares, incluindo as concentrações utilizadas nas sínteses das sílicas híbridas. As concentrações molares estudadas foram: $0,032$; $0,064$; $0,096$; $0,128$; $0,160 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo que foram exatamente as concentrações molares utilizadas nas sínteses de sílicas híbridas, com exceção da proporção $0,12 \text{ Surf.: } 130 \text{ H}_2\text{O}$

e 0,6 Surf.: 174 H₂O (Tabela 10). Vale ressaltar que estas concentrações são até 150 vezes maiores que a CMC dos surfactantes.

Tabela 10. Concentrações molares das respectivas proporções de síntese das sílicas híbridas.

Proporção molar de síntese	Concentração molar (mol.L ⁻¹)
0,6 Surf.: 174 H ₂ O	0,192
0,5 Surf.: 174 H ₂ O	0,160
0,4 Surf.: 174 H ₂ O	0,128
0,3 Surf.: 174 H ₂ O	0,096
0,2 Surf.: 174 H ₂ O	0,064
0,12 Surf.: 130 H ₂ O	0,051
0,1 Surf.: 174 H ₂ O	0,032

Os resultados obtidos para o efeito da concentração nas curvas de SAXS das dispersões, com diferentes composições molares desses surfactantes, encontram-se na Figura 41 e Figura 42.

Figura 41. Curvas de SAXS das dispersões aquosas com diferentes concentrações molares (0,032 até 0,160 mol.L⁻¹) de CTABr.

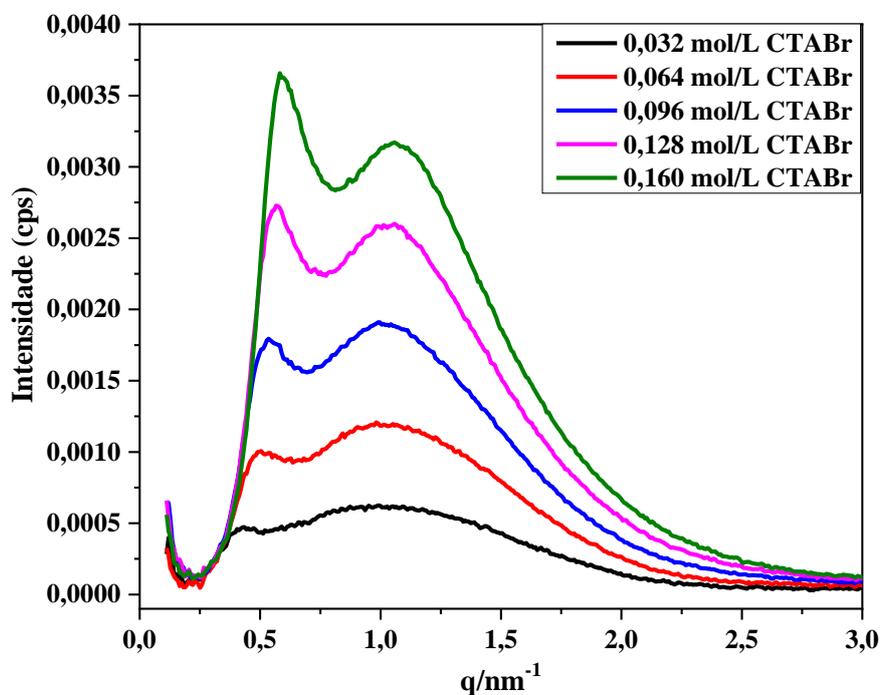
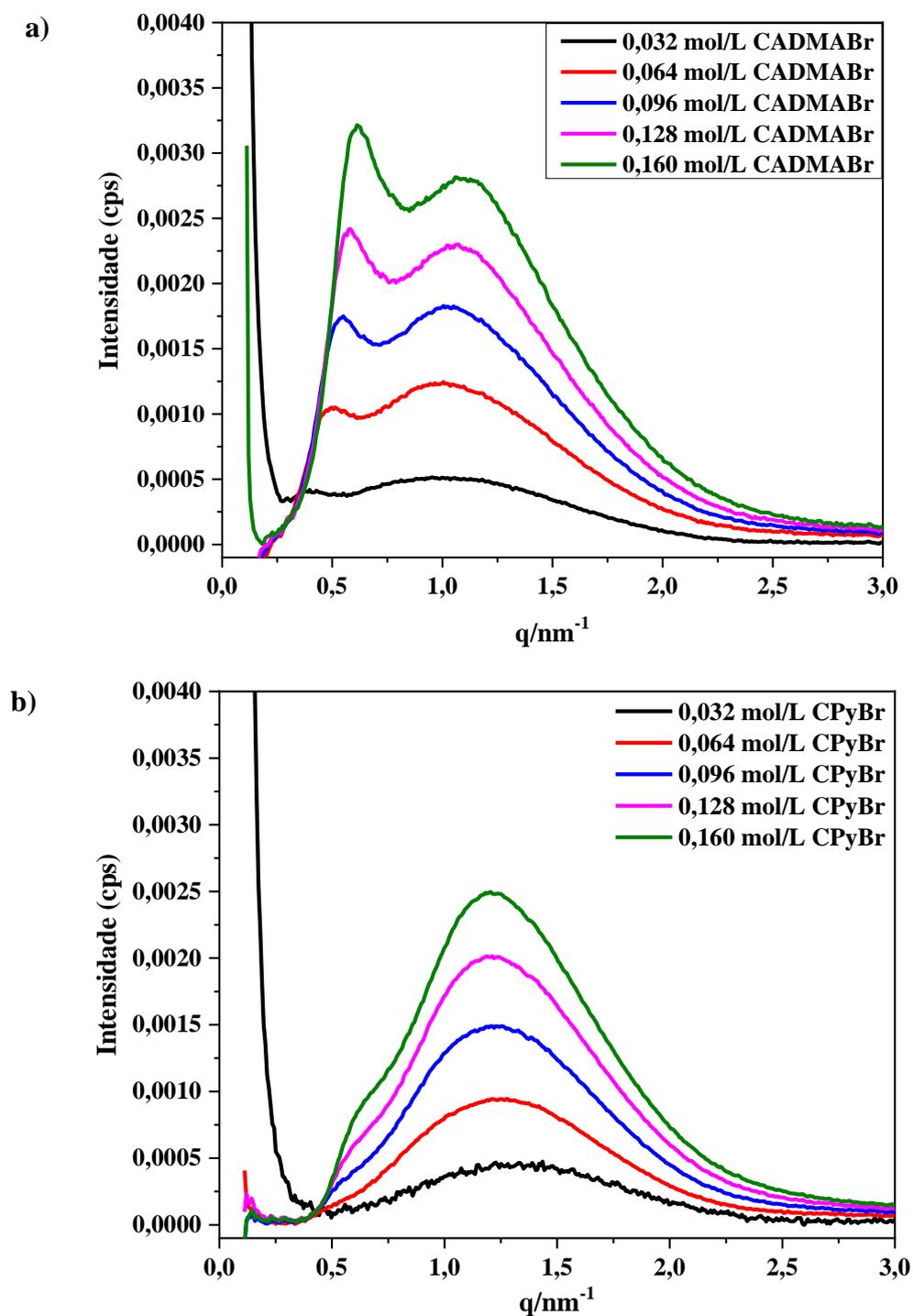


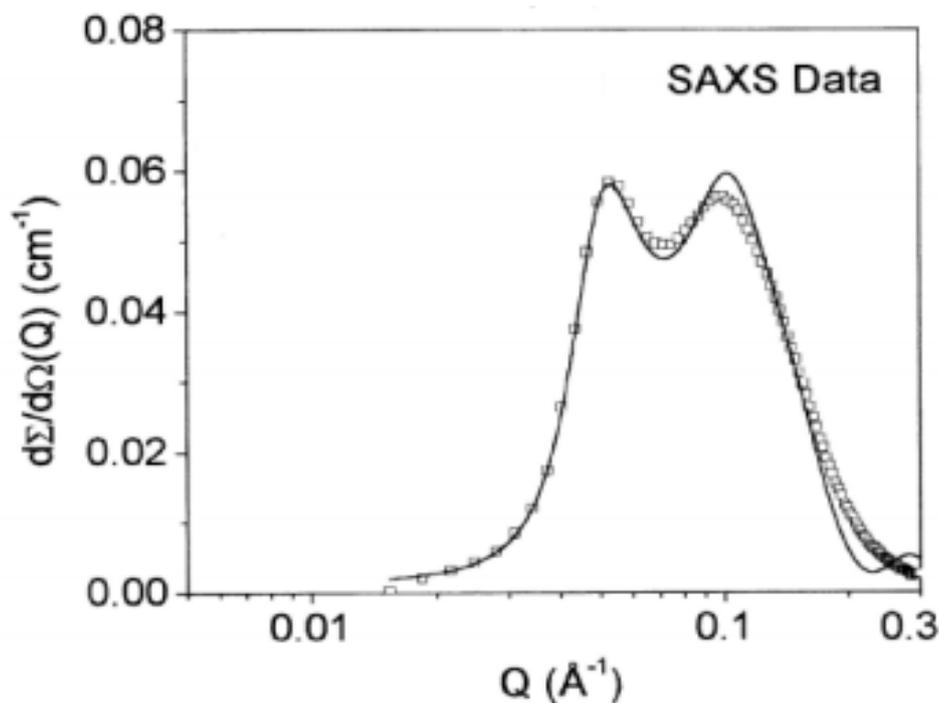
Figura 42. Curvas de SAXS das dispersões aquosas com diferentes concentrações molares de: a) CADMABr; b) CPyBr.



Verificou-se o perfil típico para formação de micelas catiônicas para o CTABr (Figura 41) e CADMABr (Figura 42a), de acordo com a curva de SAXS presente no trabalho de Aswal et al. (2004) (Figura 43), o que não foi evidente para o CPyBr (Figura 42b). Segundo Aswal et al. (2004), o primeiro pico da curva (em menores valores de q) refere-se ao espalhamento de raios X devido à presença das micelas na dispersão aquosa,

enquanto o segundo pico refere-se ao espalhamento dos ânions brometo, condensados ao redor das micelas. A curva de SAXS para uma dispersão aquosa de CTABr com concentração de 100mM (~36% p/p) encontra-se na Figura 43.

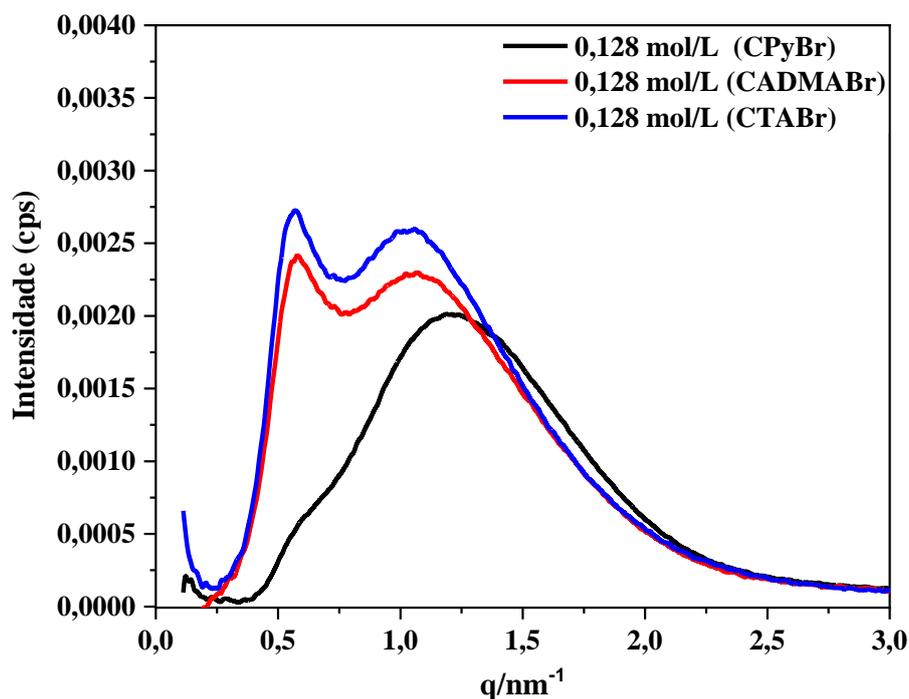
Figura 43. Curva de espalhamento de raios X de uma dispersão aquosa de CTABr.
Fonte: Aswal et al. (2004).



Nota-se que as curvas de SAXS das dispersões aquosas de CTABr (Figura 41) e CADMABr (Figura 42a) são praticamente idênticas (intensidade e espalhamento máximo) para as menores concentrações molares avaliadas (0,032; 0,064 e 0,096 mol.L⁻¹). Neste sentido, esses resultados para concentrações molares até 0,096 mol.L⁻¹ de CTABr ou CADMABr sugerem que há mínima variação na organização micelar e na distância intermicelar (Tabela 11).

A Figura 44 mostra a comparação dos espectros para a concentração molar igual a 0,128 mol.L⁻¹ de CTABr, CADMABr e CPyBr (concentração equivalente às sínteses utilizando 0,4 Surfactante:1 SiO₂).

Figura 44. Comparação das curvas de SAXS das dispersões aquosas com concentração molar igual a $0,128 \text{ mol.L}^{-1}$ de CTABr, CADMABr e CPyBr.



A partir da concentração molar igual a $0,128 \text{ mol.L}^{-1}$, como pode-se notar na comparação feita na Figura 44, as curvas das dispersões aquosas de CTABr possuem maior intensidade para o pico referente às micelas quando comparados ao das dispersões de CADMABr e CPyBr na mesma concentração molar. Essa menor intensidade para o CADMABr e CPyBr indica o aumento da desorganização do sistema micelar com o aumento do volume da cabeça hidrofílica do surfactante (CTABr < CADMABr < CPyBr). O aumento da desorganização foi mais pronunciado para as dispersões de CPyBr, apresentando o início da formação do primeiro pico referente às micelas apenas com a concentração molar igual a $0,128 \text{ mol.L}^{-1}$. Segundo Lin et al. (1997) e Sastry, Vaghela e Aswal (2012) o aumento da desorganização com o tamanho da cabeça do surfactante é decorrente de impedimentos estéricos durante a micelização.

Além disso, ao analisar isoladamente o conjunto das curvas de SAXS para cada surfactante (CTABr ou CADMABr) observa-se um deslocamento para vetores de espalhamento maiores à medida que se aumenta a concentração das dispersões. Com os valores de espalhamento máximo do primeiro pico, referente às micelas, calculou-se distância intermicelar (ASWAL et al. 2004) para os surfactantes CTABr e CADMABr (Equação 6, pág. 45). Para o CPyBr foi possível calcular a distância intermicelar

realizando o ajuste das curvas de SAXS por gaussianas (Apêndice E) para as concentrações de 0,096 até 0,160 mol.L⁻¹, que apresentam indícios da formação do pico referente às micelas. A Tabela 11 apresenta esses valores de $d_{\text{intermicelar}}$ em função da concentração molar das dispersões para cada surfactante.

Tabela 11. Distâncias intermicelares calculadas utilizando os dados obtidos por SAXS.

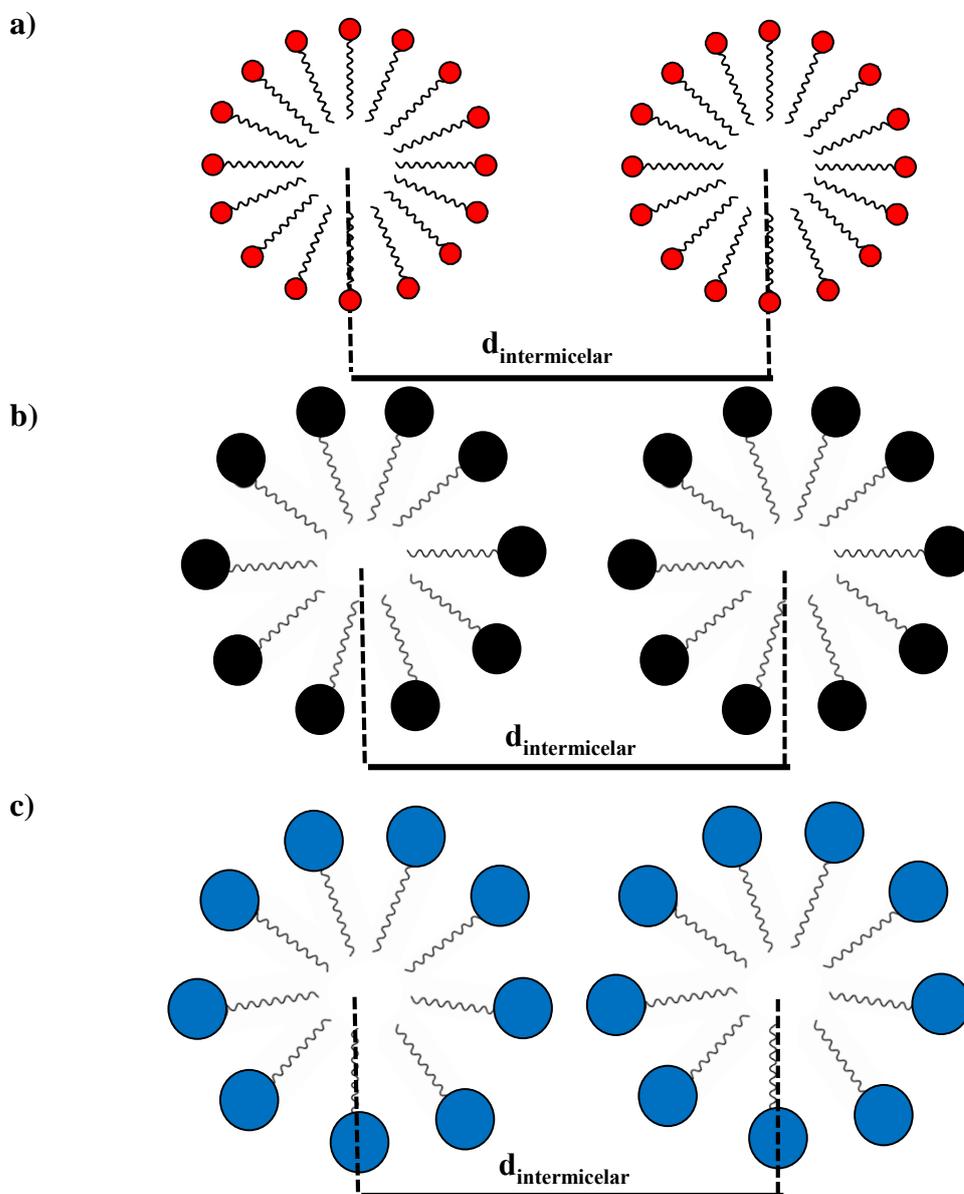
Concentrações das dispersões (mol.L ⁻¹)	$d_{\text{intermicelar}}$ (nm)		
	CTABr	CADMABr	CPyBr
0,032	14,69	15,83	-
0,064	12,45	12,65	-
0,096	11,74	11,41	11,41
0,128	10,95	10,81	10,75
0,160	10,53	10,26	10,19

Nota-se na Tabela 11 que a $d_{\text{intermicelar}}$ diminui à medida que a concentração molar dos surfactantes CTABr, CADMABr e CPyBr em dispersão aquosa aumenta. Ao aumentar a concentração molar de 0,032 para 0,064 mol.L⁻¹ provavelmente houve a formação de uma maior quantidade de micelas diminuindo em 2,24 nm para o CTABr e 3,18 nm para o CADMABr a distância média entre os centros das micelas. Para as maiores concentrações, houve um aumento menos pronunciado das micelas tornando menor a diferença entre as $d_{\text{intermicelar}}$ (0,42 nm para o CTABr; 0,55 nm para CADMABr e 0,56 nm para CPyBr). Para as concentração de 0,128 mol.L⁻¹ e 0,160 mol.L⁻¹ com o CPyBr observa-se uma pequena variação da $d_{\text{intermicelar}}$ quando comparada com o valor obtido para o CTABr e CADMABr, indicando que as micelas de CPyBr estão levemente mais próximas devido ao maior volume da sua cabeça hidrofílica.

A Figura 45 representa esquematicamente a interpretação do resultado de SAXS para as micelas dos surfactantes catiônicos CTABr, CADMABr e CPyBr. Visto que para esses surfactantes há um aumento da cabeça hidrofílica (CTABr < CADMABr < CPyBr) e pelos resultados de SAXS apresentaram a mesma distância intermicelar, considerando uma concentração molar fixa, o que resultaria em diferentes diâmetros de micelas. A variação do diâmetro das micelas influenciará diretamente no diâmetro de poros das sílicas com estrutura MCM-41. Essa interpretação pode ser confirmada, ao verificar o diâmetro de poros pela técnica de Fisissorção de N₂ e a quantidade de cátions nas sílicas

por termogravimetria, que está relacionada a quantidade de cátions que formam uma micela desses surfactantes.

Figura 45. Esquema representando as micelas de: a) CTABr; b) CADMABr; e c) CPyBr.



5.2 Síntese das sílicas híbridas mesoporosas

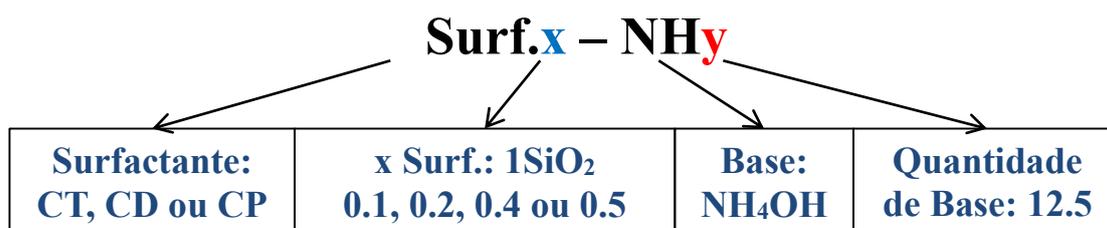
As sílicas híbridas foram inicialmente sintetizadas como descrito nos métodos de síntese já apresentados (ARAÚJO et al., 2013; BURKETT; SIMS; MANN, 1996), e a partir desses resultados foram testadas algumas modificações para avaliar as propriedades estruturais e catalíticas das sílicas híbridas obtidas. Como modificações foram avaliadas

a substituição do surfactante usual mencionado nos artigos (CTABr) por outros surfactantes catiônicos (CADMABr, CPyBr e C_n TABr, $n = 10, 12, 14$ ou 18), além da variação na proporção de surfactante e fonte de hidroxilas nas sínteses.

5.2.1 Método de Araújo et al. (2013) modificado: variação da cabeça hidrofílica do surfactante

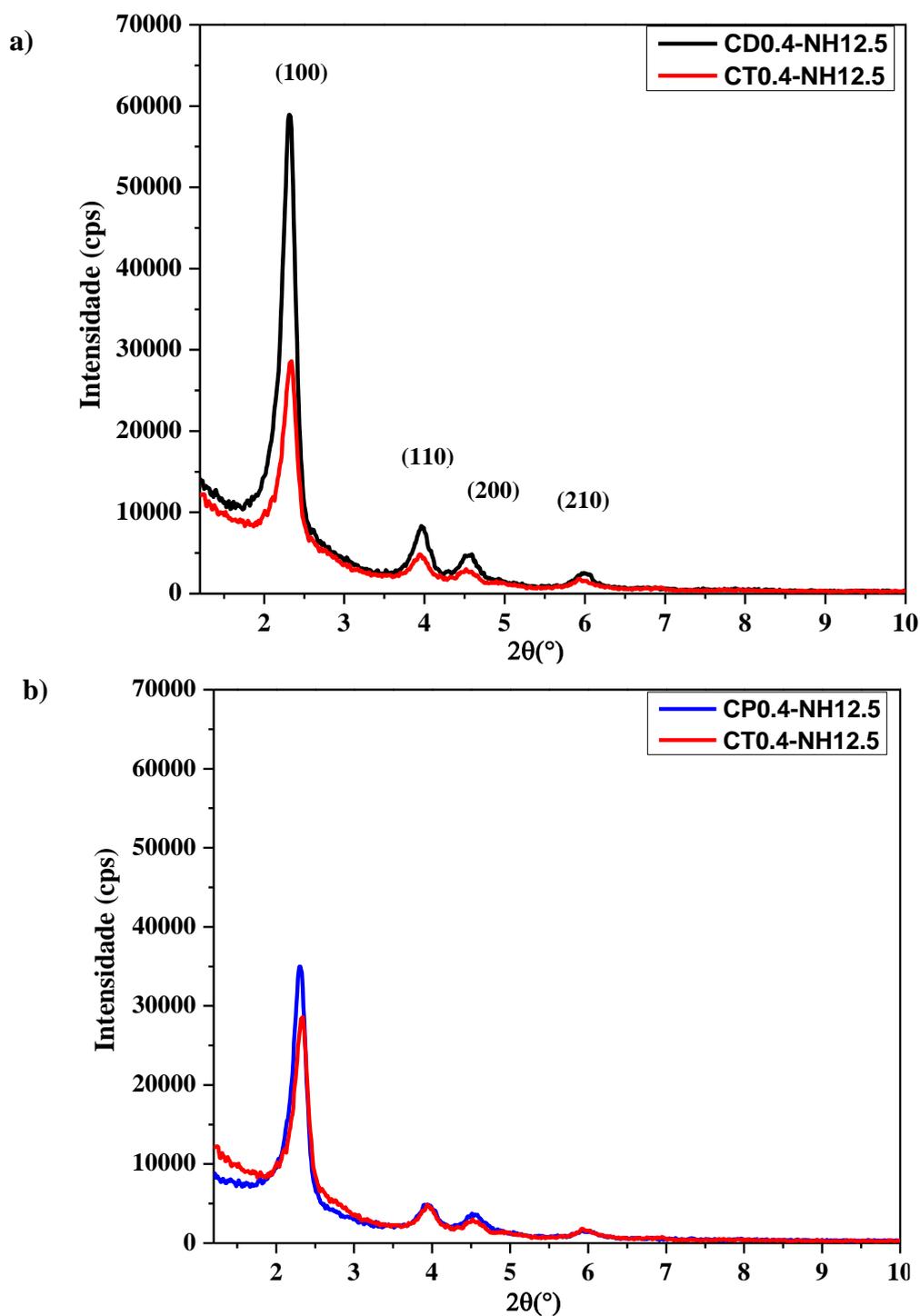
Iniciou-se o estudo das sínteses das sílicas híbridas pelo método de Araújo et al. (2013), com o surfactante CTABr e também modificando o método com o uso do CADMABr ou CPyBr na mesma proporção molar de surfactante proposta (0,4 Surfactante: $1SiO_2$). Além dessa composição molar, foi realizada também sínteses com proporções de surfactante inferior e superior ao valor padrão (x Surfactante: $1SiO_2$, com $x = 0,1; 0,2$ ou $0,5$). A nomenclatura adotada para descrever as amostras sintetizadas por esse método segue o exemplo apresentado na Figura 46, sendo que CT representa as sínteses com CTABr, CD as com CADMABr e CP as sínteses com CPyBr. Após a realização dos testes catalíticos será acrescentado na nomenclatura das sílicas -4U ou -60min, para indicar que aquela sílica foi submetida a quatro usos na reação modelo ou a 60 minutos de reação para obter a curva cinética, respectivamente. As sílicas após a etapa de calcinação receberam -C ao final da nomenclatura apresentada.

Figura 46. Nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Araújo et al. (2013) utilizando CTABr, CADMABr ou CPyBr ($x=0,1; 0,2; 0,4$ ou $0,5$).



O difratograma de raios X da MCM-41 com elevada organização ou com elevado valor de intensidade relativa (IR%) apresenta os quatro picos característicos referentes aos planos (100), (110), (200) e (210). A Figura 47 apresenta os difratogramas obtidos para as sínteses usando CTABr, CADMABr ou CPyBr como surfactante na proporção padrão (0,4 Surfactante: $1 SiO_2$).

Figura 47. Difratogramas das sílicas híbridas obtidas com 0,4 de CTABr, CADMABr ou CPyBr.



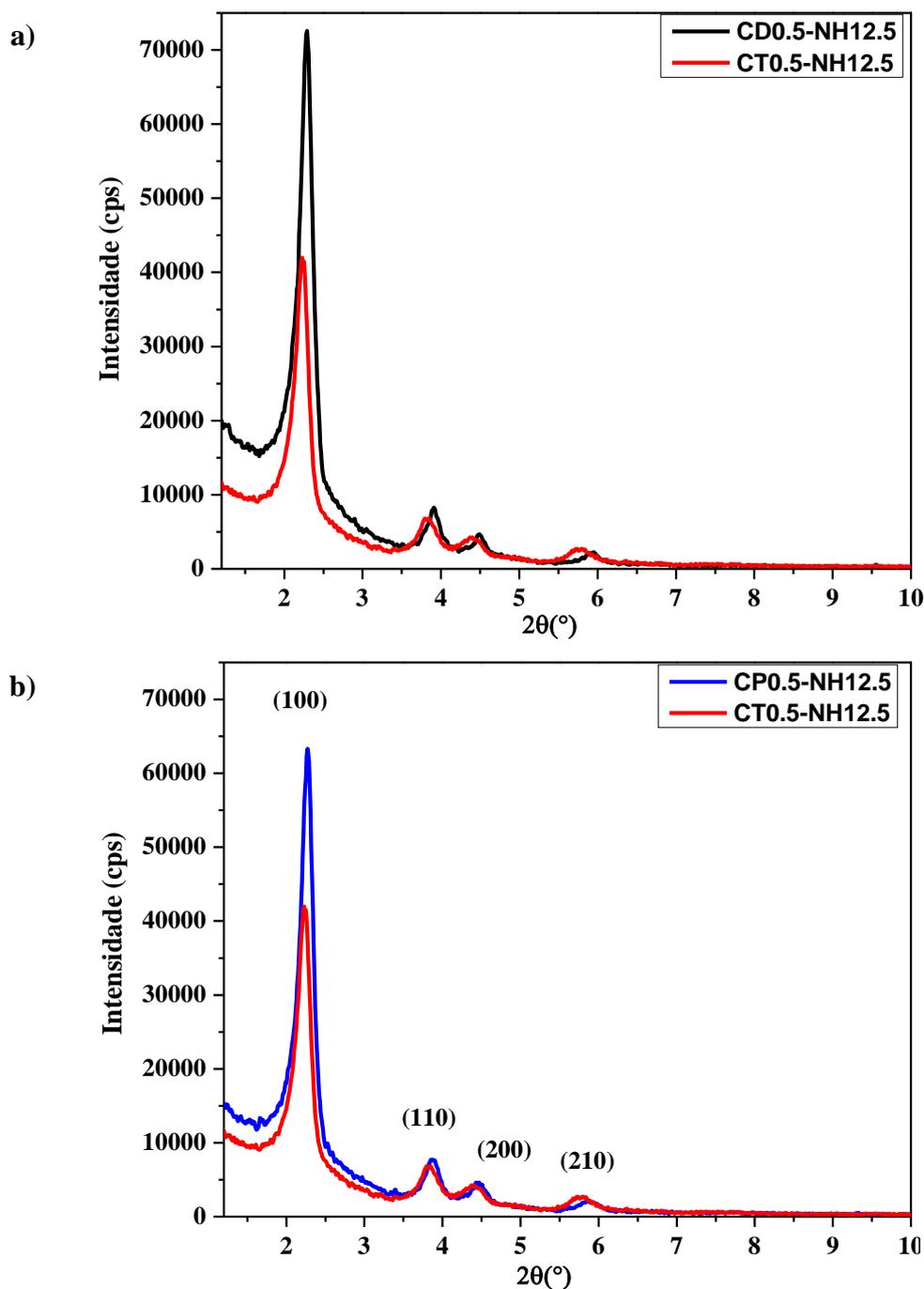
Como pode-se observar na Figura 47a e Figura 47b, os difratogramas de raios X a ângulos pequenos das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes CADMABr ou CPyBr foram típicos da estrutura MCM-41, assim como o da síntese padrão com CTABr (Figura 8). Nota-se também que o aumento da cabeça hidrofílica do surfactante usual na síntese proporcionou um aumento de intensidade do pico principal (plano (100)),

indicando maior intensidade relativa (IR%). Estes resultados comparados às curvas de SAXS para as dispersões de CPyBr (Figura 42b), mostram a maior influência do mecanismo cooperativo (Figura 10) na síntese da sílica com estrutura MCM-41. Visto que houve a formação da estrutura MCM-41 com CPyBr apesar das curvas de SAXS desse surfactante ter evidenciado uma menor organização do sistema micelar quando comparadas as do CADMABr ou CTABr (Figura 44), para a concentração molar equivalente à utilizada na síntese ($0,128 \text{ mol.L}^{-1}$). Além disso, esse resultado possivelmente foi favorecido também pela maior facilidade de formação da primeira micela em meio aquoso, ou seja, menor concentração micelar crítica (CMC) para esses surfactantes em relação ao CTABr (Tabela 9).

Realizou-se a síntese com maior proporção de surfactante para saber se seria possível aumentar a organização e também reter uma maior quantidade de cátions nas sílicas híbridas, já que essa maior quantidade está diretamente relacionada a um maior número de sítios catalíticos. A Figura 48 apresenta os difratogramas destas sínteses usando os surfactantes CTABr, CADMABr ou CPyBr e uma proporção de 0,5 Surfactante: 1 SiO₂.

Nos difratogramas de raios X da Figura 48a e Figura 48b observa-se que houve a formação de sílicas híbridas com estrutura MCM-41 ao utilizar a proporção de síntese de 0,5 Surfactante: 1 SiO₂ independente do surfactante utilizado na síntese. Além disso, houve um aumento de intensidade do pico principal em relação as sílicas sintetizadas com a proporção padrão (0,4 Surfactante: 1 SiO₂) e entre essas sílicas a com CADMA⁺ também apresentou a maior intensidade, seguida pela sílica com CPy⁺. A maior quantidade de cátions na dispersão aquosa de síntese favoreceu a maior organização da estrutura das sílicas.

Figura 48. Difratogramas das sílicas híbridas obtidas com: a) 0,5 CTABr e 0,5 CADMABr; b) 0,5 CTABr e 0,5 CPyBr.



Outra condição de síntese avaliada foi a redução da proporção padrão de surfactante por sílica de 0,4 para 0,2 e 0,1, com o objetivo de avaliar se suas propriedades estruturais foram alteradas com essa modificação e posteriormente, quais as consequências na avaliação catalítica. A Figura 49 e Figura 50 apresentam os difratogramas de raios X obtidos para as sínteses usando a proporção

0,2 Surfactante: 1 SiO₂ e 0,1 Surfactante: 1 SiO₂, sendo o surfactante: CTABr, CADMABr ou CPyBr.

Figura 49. Difratogramas das sílicas híbridas obtidas com 0,2 de surfactante: a) CT0.2-NH12.5 e CD0.2-NH12.5; b) CT0.2-NH12.5 e CP0.2-NH12.5.

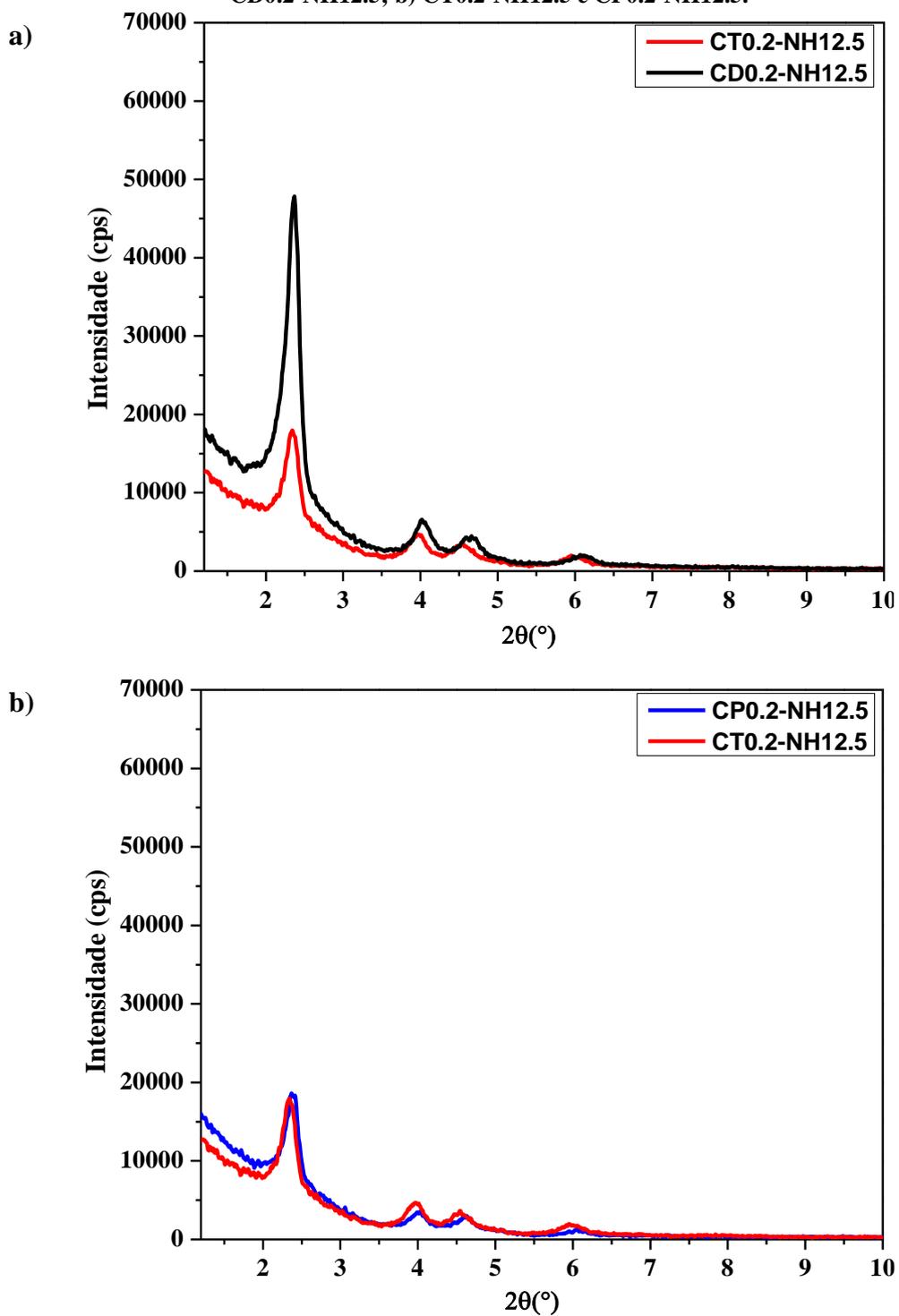
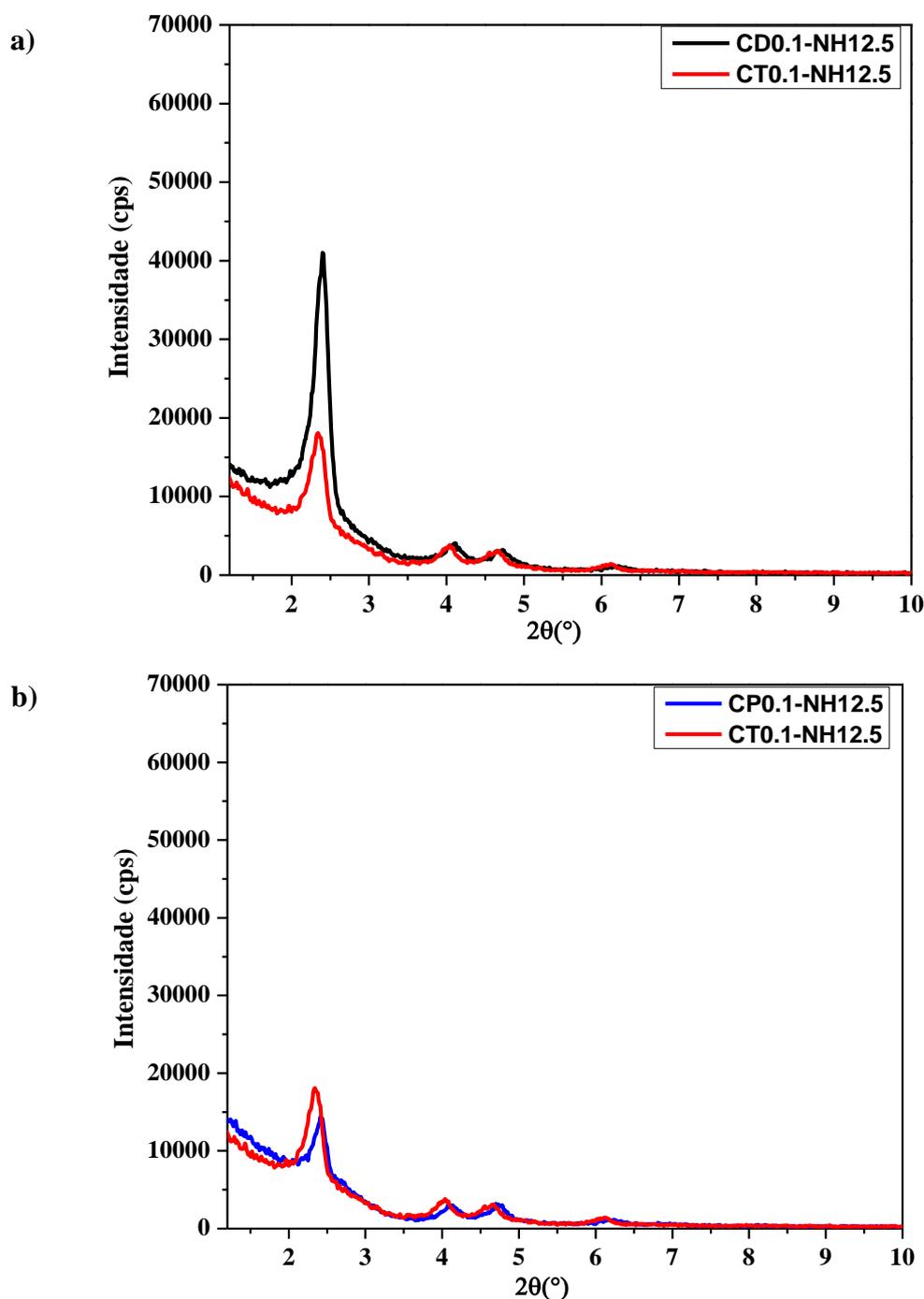


Figura 50. Difratogramas das sílicas híbridas obtidas com 0,1 de surfactante: a) CT0.1-NH12.5 e CD0.1-NH12.5; b) CT0.1-NH12.5 e CP0.1-NH12.5



Na Figura 49 e Figura 50, os difratogramas de raios X comparando as sílicas híbridas mostraram que mesmo reduzindo a proporção molar de surfactante em 50% ou 75% houve a formação da estrutura MCM-41 com todos os quatro picos característicos. A intensidade do pico principal (100) diminuiu acompanhando essa redução de surfactante na síntese, ou seja, com menos cátions na dispersão de síntese houve uma menor organização dos canais de forma hexagonal a longo alcance. Por outro lado, as

sílicas contendo os cátions CADMA (CD0.2-NH12.5 ou CD0.1-NH12.5) tiveram sempre a maior intensidade do pico principal em relação as sílicas com CTA⁺ nas mesmas proporções molares Surfactante: 1SiO₂.

A proporção de síntese de 0,1 e 0,2 Surfactante: 1 SiO₂ equivale a concentração molar das dispersões aquosas, analisadas por SAXS, de 0,064 e 0,032 mol.L⁻¹ respectivamente. Diante dos resultados de SAXS nestas concentrações, CADMABr e CTABr não apresentaram grandes variações quanto à organização do sistema micelar ou distância intermicelar (Figura 41 e Figura 42a). Entretanto, como a sílica CD0.2-NH12.5 teve maior organização que a CP0.2-NH12.5 e CT0.2-NH12.5, pode-se supor que durante a formação da estrutura hexagonal houve maior interação dos silicatos na organização das micelas ou tubos micelares de CADMABr. Já a curva de SAXS para o surfactante CPyBr (Figura 42b) não indicou a formação de micelas nestas concentrações. Contudo, assim como sugerido anteriormente para a sílica CP0.4-NH12.5, as interações que ocorrem durante o mecanismo cooperativo possibilitaram obter a sílica híbrida MCM-41 (CP0.2-NH12.5) mais organizada que a sílica sintetizada com CTABr (CT0.2-NH12.5). Apenas com 0,1 CPyBr: 1 SiO₂, a sílica híbrida obtida tem a menor intensidade do pico referente ao plano (100) (Figura 50b) entre o conjunto de sílicas obtidas com a mesma proporção.

Com os difratogramas de raios X das sílicas híbridas (Figura 47, Figura 48, Figura 49 e Figura 50), obtidas com diferentes proporções de surfactante (0,5; 0,4; 0,2 ou 0,1 Surfactante: 1 SiO₂), foi possível calcular e comparar alguns parâmetros estruturais tais como a distância interplanar (d_{100}) para o plano (100) (Equação 8) e o grau de intensidade relativa (IR%) (Equação 10), como pode-se observar na Tabela 12.

Observa-se na Tabela 12 que a substituição do cátion CTA por CADMA ou CPy, mantendo a proporção molar de síntese fixa (por exemplo: 0,4 Surfactante: 1 SiO₂), provocou pequeno deslocamento dos picos para ângulos menores e conseqüentemente não resultou em uma variação significativa na distância interplanar (d_{100}) dessas sílicas híbridas. Ao comparar os valores de 2θ (Tabela 12) das sílicas CTx-NH12.5, nota-se que com a redução proporção de surfactante (x de 0,5 para 0,1) na síntese ocorreu um deslocamento do pico principal referente ao plano (100) para ângulos 2θ maiores, indicando uma possível contração dos poros. O mesmo foi verificado para as sílicas sintetizadas com CADMABr (CDx-NH12.5) e CPyBr (CPx-NH12.5), porém de forma mais gradativa.

Tabela 12. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de difração de raios X.

Sílicas	2 θ (°)	d ₁₀₀ (nm)	IR(%)
CT_x-NH12.5			
0,5	2,23	3,96	147
0,4*	2,34	3,78	100
0,2	2,34	3,78	62,9
0,1	2,34	3,78	63,3
CD_x-NH12.5			
0,5	2,29	3,86	254
0,4	2,31	3,82	206
0,2	2,37	3,73	167
0,1	2,40	3,68	144
CP_x-NH12.5			
0,5	2,27	3,89	222
0,4	2,31	3,82	122
0,2	2,37	3,73	65,1
0,1	2,43	3,64	49,6

*Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5

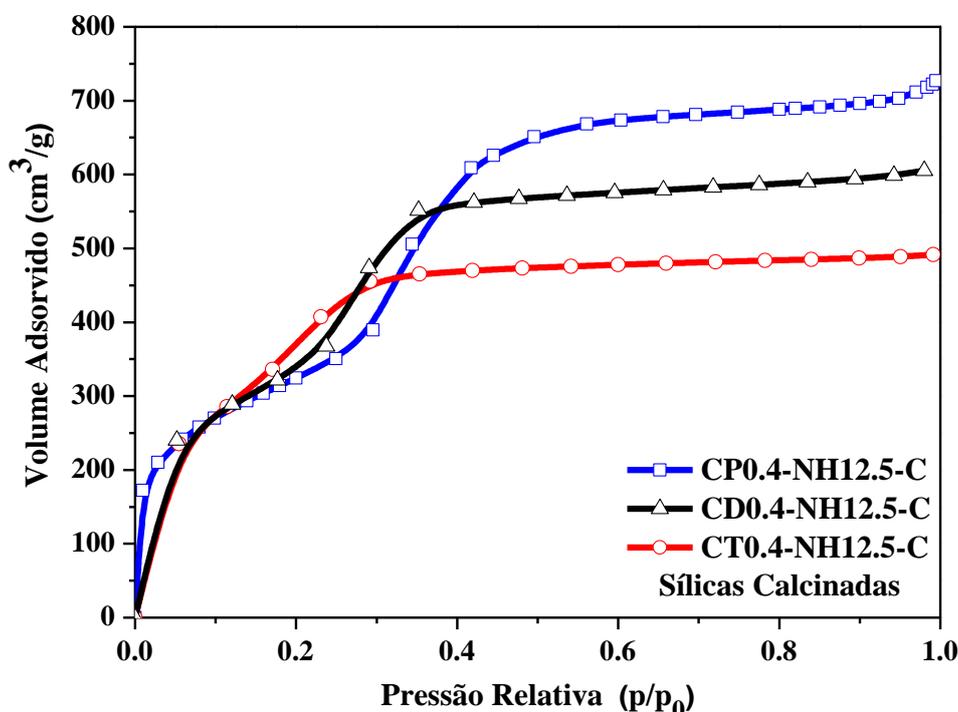
A variação da cabeça hidrofílica do surfactante utilizado na síntese teve maior influência na organização da estrutura, como pode-se ver pelos valores de intensidade relativa (IR(%)) de cada sílica (Tabela 12). Entre o conjunto de sílicas híbridas apresentadas nesta tabela, a CD0.5-NH12.5 apresentou a maior intensidade relativa, cerca de 154% maior que a amostra padrão (CT0.4-NH12.5), 107% maior que a CT0.5-NH12.5 e apenas 32% maior que a CP0.5-NH12.5. Todas as sílicas híbridas com CADMA⁺ têm intensidade relativa superior à amostra padrão, mesmo aquela sintetizada com a menor proporção de CADMABr (0,1 CADMABr: 1SiO₂) foi 44% maior que a amostra citada. A diminuição na proporção molar de surfactante na síntese ocasionou uma diminuição no valor de IR(%) em 84% para a sílica com CTA⁺ (considerando a CT0.5-NH12.5 e CT0.1-NH12.5), 110% para a com CADMA⁺ e 172% para a sílica com CPy⁺. A variação da proporção molar de CPyBr de 0,5 para 0,1 Surf.: 1 SiO₂ resultou na formação da sílica

menos organizada (aproximadamente 50%) pelo Método de Araújo et al. (2013) modificado.

O rendimento mássico (R(%)) em SiO_2 de todas essas sínteses com variação do tipo e da proporção molar de surfactante catiônico foram calculados utilizando a Equação 1 e são apresentados no Apêndice C. Os rendimentos obtidos também tiveram a influência da diminuição da proporção molar de surfactante de 0,5 para 0,1 Surfactante: 1 SiO_2 . As sílicas híbridas sintetizadas com 0,5; 0,4 ou 0,2 de surfactante (CTABr, CADMABr ou CPyBr) apresentaram rendimentos de aproximadamente 92%. Enquanto a síntese utilizando a proporção 0,1 Surfactante: 1 SiO_2 apresentou diminuição do rendimento mássico de 33,5%. Esse resultado sugere que em dispersão aquosa essa menor quantidade de surfactante levou à formação de menor quantidade de micelas e consequentemente, menor quantidade de sílica híbrida precipitada.

A Figura 51 apresenta as isotermas de fisissorção de N_2 das sílicas sintetizadas com a proporção 0,4 Surfactante: 1 SiO_2 e após a calcinação de acordo com o procedimento apresentado no tópico Materiais e Métodos.

Figura 51. Isotermas de Fisissorção de N_2 das sílicas calcinadas e sintetizadas com 0,4 Surfactante: 1 SiO_2 .



As isotermas apresentadas na Figura 51 foram obtidas para as sílicas calcinadas (CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5) e podem ser classificadas como

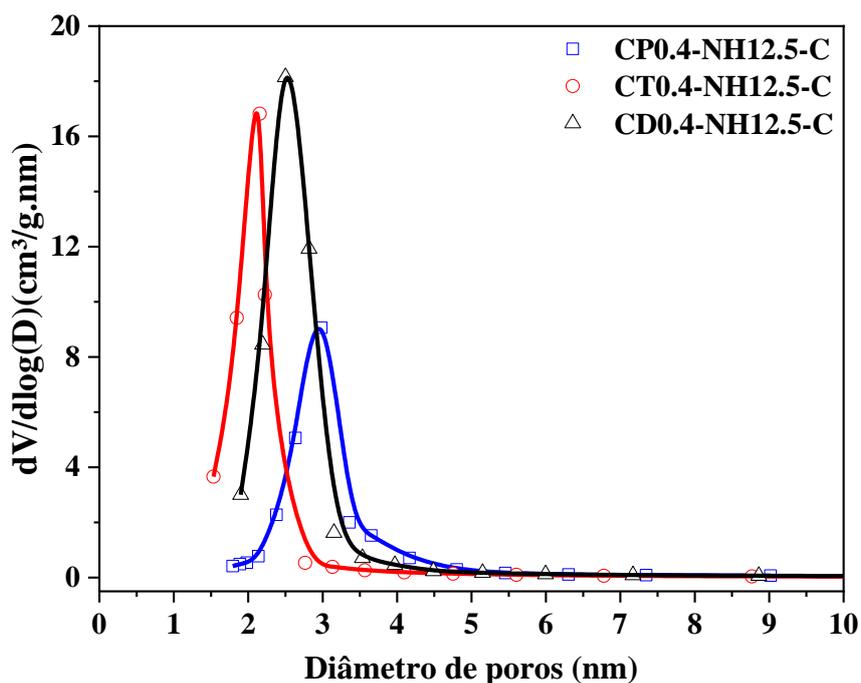
tipo IV, típica de materiais mesoporosos (CHENG et al., 1997). A isoterma do tipo IV apresenta quatro regiões:

- 1) Ocorre adsorção das moléculas de nitrogênio sob baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,02$) em razão da formação da monocamada;
- 2) Em sequência, há um aumento no volume adsorvido decorrente da adsorção na monocamada e multicamadas sobre a superfície do material, incluindo a superfície dos mesoporos;
- 3) Observa-se um aumento no volume adsorvido sob pressões relativas intermediárias ($0,2 < p/p_0 < 0,5$) e a presença de um ponto de inflexão devido ao fenômeno de condensação capilar de N_2 nos mesoporos. Nesse instante, aumenta o volume de gás adsorvido com mínima variação de pressão, devido à condensação das moléculas de N_2 abaixo de sua pressão de vapor.
- 4) O adsorbato líquido preenche os mesoporos até que a inclinação da curva diminui e segue praticamente constante ao longo do aumento de pressão.

Segundo Ajaikumar e Pandurangan (2008), esse comportamento é característico de materiais mesoporos da família M41S (MCM-41 e MCM-48).

Observa-se nas isotermas da Figura 51 que com o aumento da cabeça hidrofílica dos surfactantes (CTABr < CADMABr < CPyBr) ocorreu um aumento do volume máximo de nitrogênio adsorvido e um deslocamento da rampa de preenchimento dos mesoporos para maiores valores de pressão relativa (p/p_0). Uma possível explicação para esses resultados seria o aumento do diâmetro dos poros das sílicas, como observa-se na distribuição de diâmetro de poros (Figura 52). A distribuição foi calculada a partir das isotermas de adsorção de N_2 e observa-se na Figura 52 que é unimodal independente do surfactante utilizado na síntese.

Figura 52. Distribuição do diâmetro de poros das sílicas calcinadas.



Segundo Namba et al. (1998), o processo de calcinação pode causar redução dos canais da sílica devido à condensação dos grupos silanóis. No entanto, como todas as sílicas foram submetidas simultaneamente ao processo de calcinação, foi possível compará-las quanto à modificação do surfactante. As várias propriedades obtidas por difratometria de raios X e fisissorção de N_2 das sílicas calcinadas, como o diâmetro médio de poro (D_p), volume total de poro (V_p), área específica BET (A_{BET}), distância interplanar (d_{100}) (Equação 8), parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) (Equação 9) e espessura de parede (e) (Equação 11), podem ser observadas na Tabela 13.

Tabela 13. Propriedades das sílicas sintetizadas com 0,4 de CTABr, CADMABr ou CPyBr após a calcinação.

Sílicas Calcinadas	D_p^* (nm)	V_p^* ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	A_{BET}^{**} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	d_{100} (nm)	a_H (nm)	e (nm)
CT0.4-NH12.5-C	2,15	0,85	1533	3,09	3,57	1,42
CD0.4-NH12.5-C	2,50	1,02	1492	3,22	3,72	1,22
CP0.4-NH12.5-C	3,00	1,21	1187	3,49	4,03	1,03

* Método BJH; ** Calculada na região de $p/p_0 < 0,2$.

Com o aumento do tamanho da cabeça hidrofílica dos surfactantes utilizados nas sínteses das sílicas, nota-se um aumento da distância interplanar (d_{100}) e do diâmetro

médio de poros (D_p). O valor de D_p para a sílica sintetizada com CPyBr (3 nm) foi similar ao obtido por Grün et al. (1999) com o CPyCl (3,14 nm), apesar das diferenças no método de síntese mencionado no capítulo de Revisão Bibliográfica. O aumento do diâmetro de poro foi acompanhado pela diminuição da espessura média de parede (e), de 1,42 para 1,03 nm. Segundo Lee, Ahn e Kim (2004), a maior espessura da parede está diretamente relacionada com a maior estabilidade estrutural, portanto a CT0.4-NH12.5 possui a maior estabilidade estrutural e a sílica CP0.4-NH12.5 possui a menor. Esse resultado pôde ser comprovado experimentalmente avaliando as sílicas híbridas após o uso catalítico e será melhor descrito no tópico Avaliação Catalítica. Observa-se também que o aumento do tamanho dos poros influenciou em uma perda de $346 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de área específica e um aumento de 42% no volume de poro total para a sílica sintetizada com CPyBr. Além disso, o aumento do diâmetro de poros está de acordo com o resultado apresentado por SAXS na Figura 45, evidenciando que o aumento da cabeça hidrofílica do surfactante levou ao aumento do diâmetro da micela, mas sem modificar a distância intermicelar.

Realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) das sílicas híbridas sintetizadas com 0,4 Surfactante: 1 SiO₂ (CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5) com o objetivo de verificar a influência da modificação do surfactante na forma das partículas e comparar com a CTA-MCM-41 (Figura 53) obtida por Araújo, et al. (2013). Obteve-se também a microscopia da amostra sintetizada com 0,2 CTABr: 1 SiO₂ (CT0.2-NH12.5) e 0,5 Surfactante: 1 SiO₂ (CT0.5-NH12.5, CD0.5-NH12.5) para analisar o efeito da variação da proporção de surfactante CTABr e CADMABr na forma e tamanho das partículas. A Figura 54 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5.

Figura 53. Micrografia eletrônica de varredura da CTA-MCM-41. Fonte: Araújo et al. (2013).

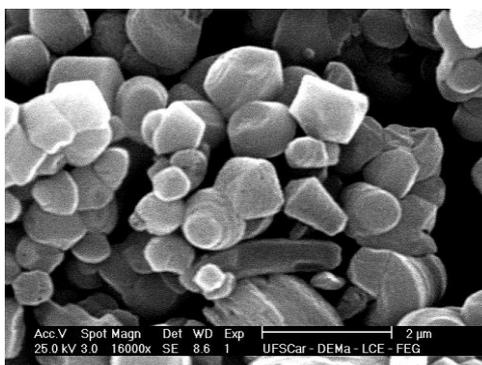
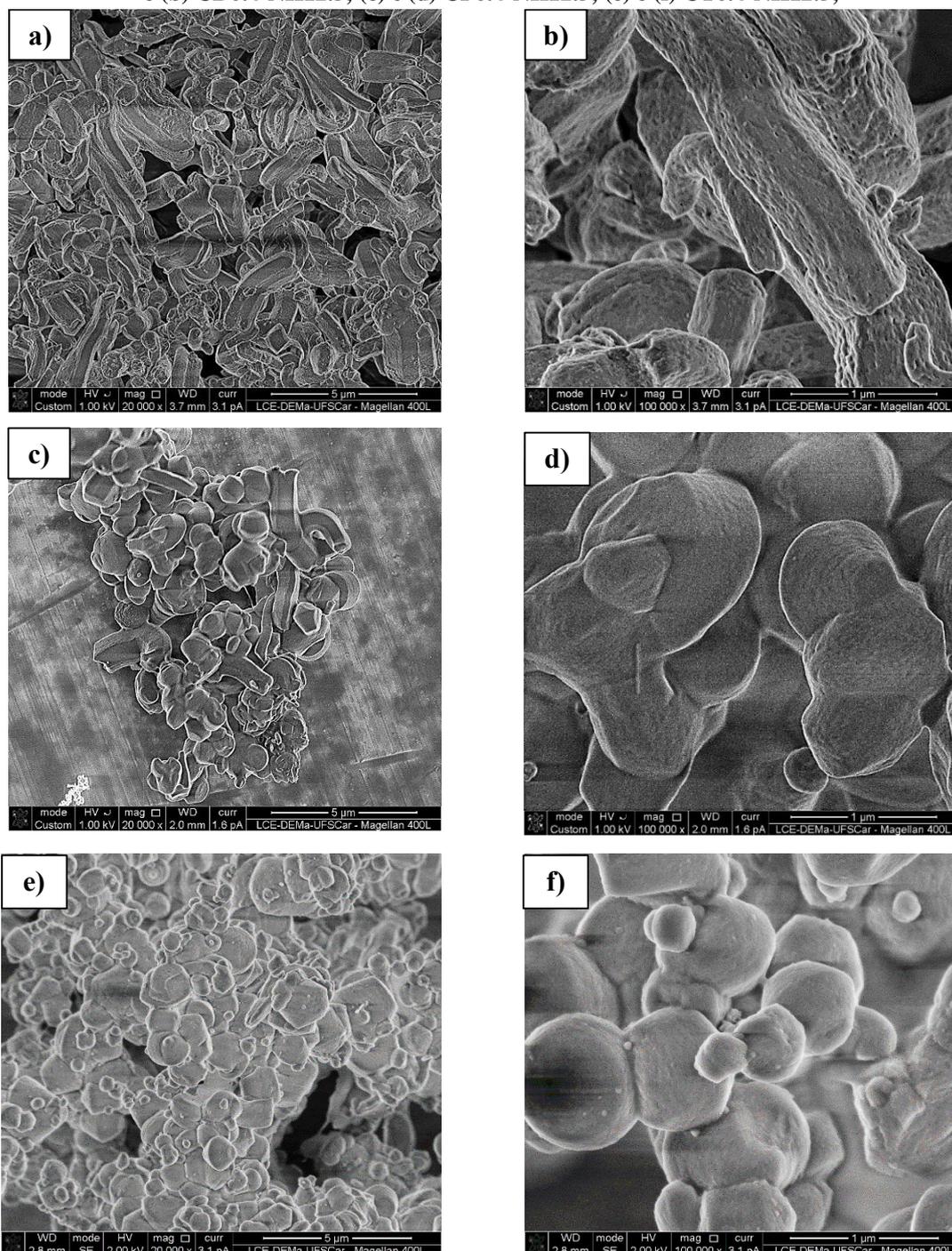


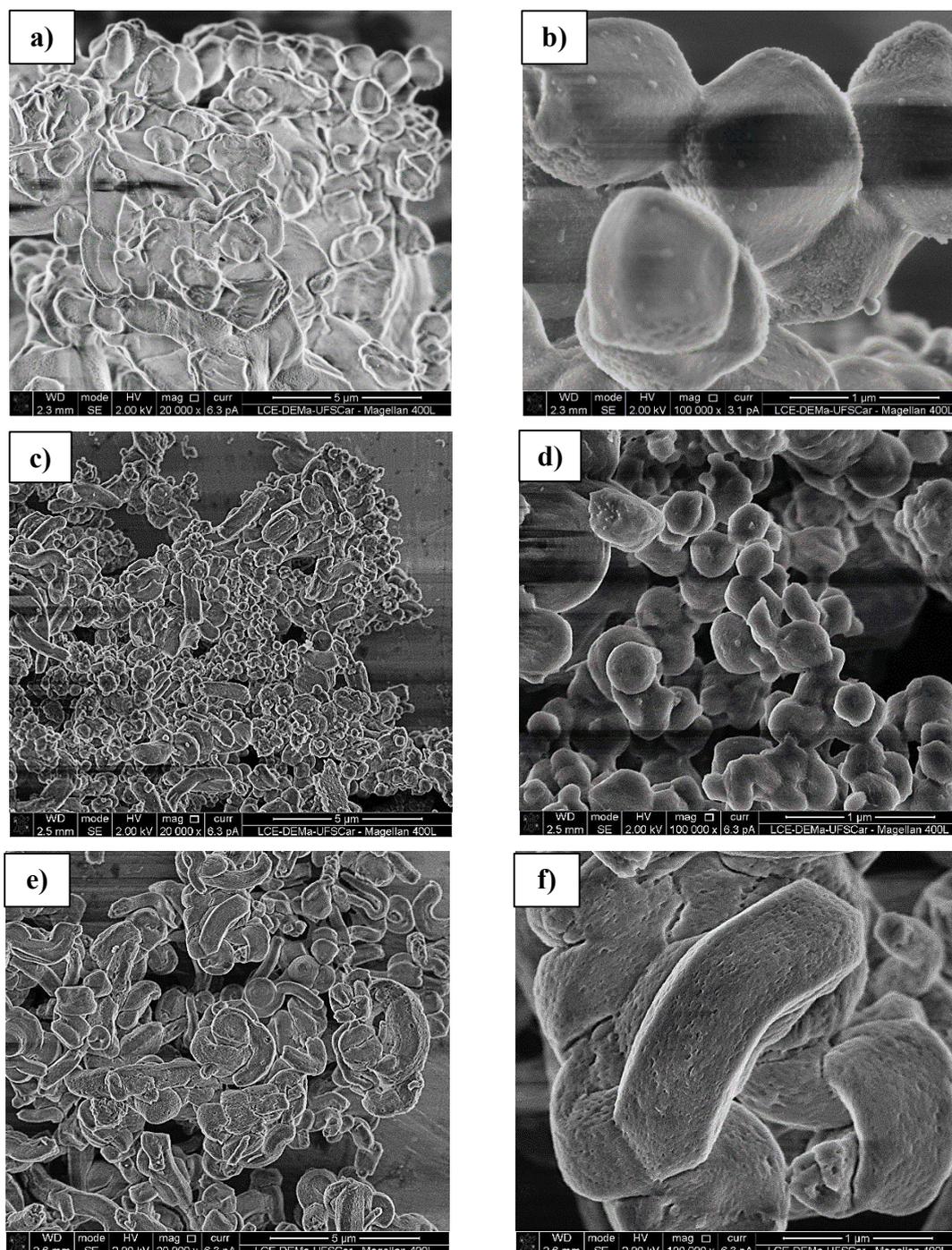
Figura 54. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas com aumento de 20000x e 100000x: (a) e (b) CD0.4-NH12.5; (c) e (d) CP0.4-NH12.5; (e) e (f) CT0.4-NH12.5;



As micrografias da Figura 54a e Figura 54c podem ser comparadas com a obtida por Araújo et al., (2013) (Figura 53). Nelas nota-se que ocorreu alteração na forma das partículas das sílicas com a modificação da cabeça hidrofílica do surfactante usual CTABr. A micrografia da CTA-MCM-41 (ARAÚJO et al., 2013) revelou partículas com forma pouco definida e não homogênea, mas pode-se dizer que são semelhantes a pequenas esferas. Assim como as micrografias da sílica híbrida CT0.4-NH12.5 (Figura

54e Figura 54f), porém esta última com menor diâmetro de partícula. A sílica híbrida CD0.4-NH12.5 (Figura 54a e Figura 54b) apresentou partículas em forma de tubos irregulares que se entrelaçam. Já a forma da CP0.4-NH12.5 (Figura 54c e Figura 54d) foi a que mais se aproximou da CTA-MCM-41 (Figura 53) e CT0.4-NH12.5 (Figura 54f).

Figura 55. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas com aumento de 20000x e 100000x: (a) e (b) CT0.2-NH12.5; (c) e (d) CT0.5-NH12.5; (e) e (f) CD0.5-NH12.5.



Ao analisar o efeito da redução da proporção de CTABr (0,4 para 0,2 CTABr: 1 SiO₂) na síntese das sílicas híbridas observa-se que a CT0.2-NH12.5 (Figura 55a e Figura 55b) apresenta uma forma menos definida e maior tamanho das partículas. Por outro lado, a maior proporção de CTABr (Figura 55c e Figura 55d) favoreceu a formação de partículas menores, que pode contribuir para a melhor atividade catalítica por aumentar a superfície de contato entre catalisador e reagentes. Ao comparar as sílicas híbridas sintetizadas com 0,4 CADMABr: 1 SiO₂ (Figura 54a e Figura 54b) e 0,5 CADMABr: 1 SiO₂ (Figura 55e e Figura 55f), não observa-se alteração no tamanho de partícula.

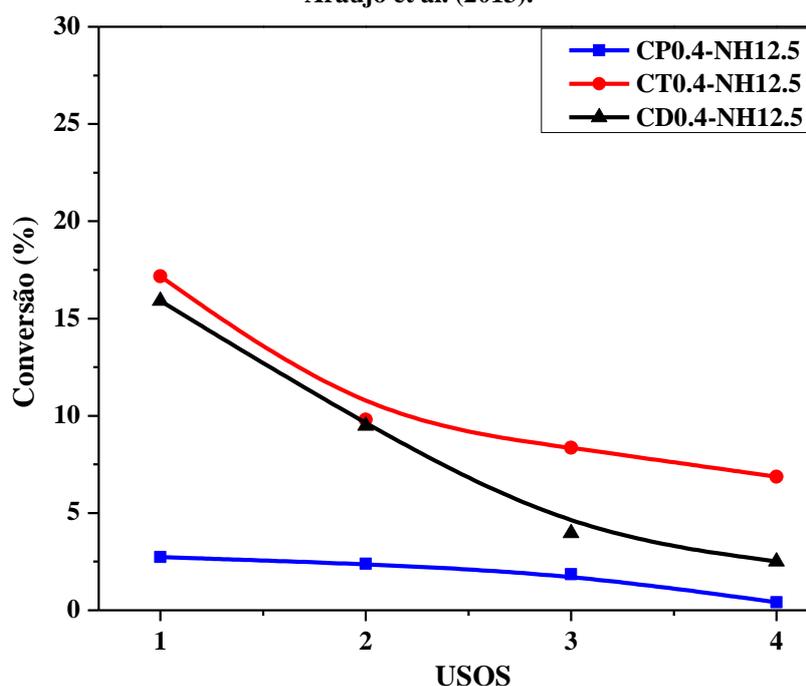
5.2.1.1 Avaliação Catalítica

As sílicas híbridas sintetizadas pelo método de Araújo et al. (2013) modificado foram avaliadas cataliticamente na reação modelo de transesterificação de monoésteres e na reação de transesterificação de óleo vegetal. Avaliou-se a influência da troca do surfactante CTABr pelo CADMABr ou CPyBr, além da variação na proporção molar de síntese (x Surfactante: 1 SiO₂, com x = 0,1; 0,2; 0,4 ou 0,5).

Para avaliar as modificações nas sínteses utilizou-se inicialmente a reação modelo de transesterificação de monoéster em condições brandas, com uma baixa concentração mássica de catalisador (4 % m/m), baixa temperatura reacional (30 °C) e tempo de reação de 10 minutos. A Figura 56 apresenta as curvas de conversão de acetato de etila em acetato de metila em quatro usos sucessivos para as sílicas híbridas sintetizadas com a proporção 0,4 Surfactante: 1 SiO₂. As reações sucessivas das sílicas CT0.4-NH12.5 e CD0.4-NH12.5 foram realizadas em triplicata e os desvios padrão obtidos foram menores ou iguais a 2%. Já para a sílica CP0.4-NH12.5 o desvio foi menor ou igual a 0,3%.

Para melhor comparação das percentagens obtidas durante cada um dos quatro usos sucessivos, todos os valores médios de conversão (%) apresentados na forma de gráfico neste tópico foram colocadas no Apêndice F (Tabela 39).

Figura 56. Conversões obtidas para as sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013).

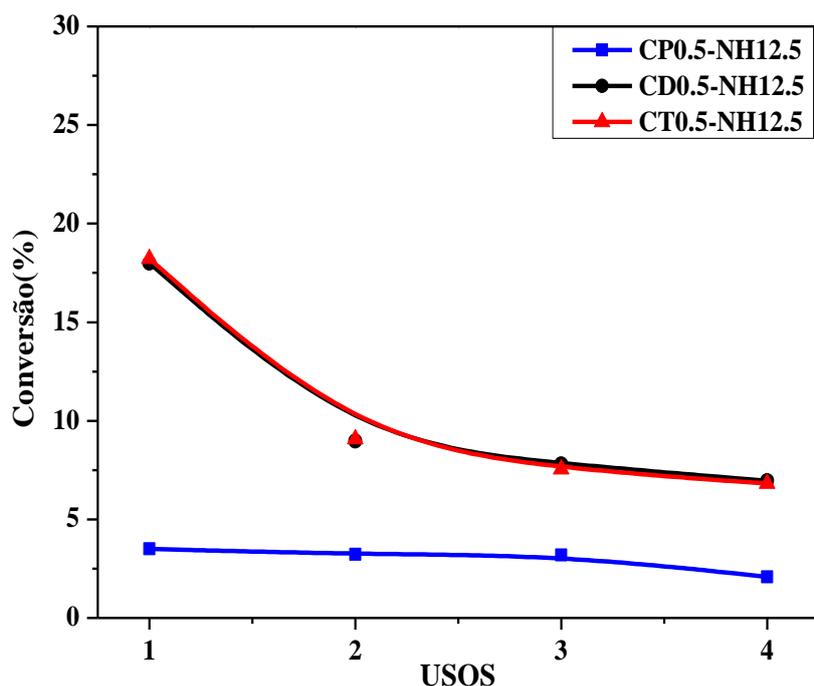


Nota-se na Figura 56 que a atividade catalítica da sílica híbrida sintetizada com o surfactante CADMABr (CD0.4-NH12.5) foi praticamente idêntica para o primeiro (16%) e o segundo uso (9,5%), comparada à sílica padrão sintetizada com CTABr (CT0.4-NH12.5). De acordo com Almeida et al. (2010), o aumento do tamanho do cátion tornaria os ânions silóxi mais básicos, pois haveria uma diminuição da densidade de carga dos cátions, deixando-os menos eletronegativos. No entanto, observou-se que não houve melhoria na atividade catalítica com a substituição do surfactante padrão CTABr pelo CADMABr ou CPyBr, embora a substituição tenha favorecido um aumento de 106% ou 22%, respectivamente, no valor de intensidade relativa (IR (%)) das sílicas (Tabela 12). A baixa atividade catalítica obtida para a CP0.4-NH12.5 (~3%) possivelmente deve-se à menor quantidade de material orgânico presente nesta sílica, e conseqüentemente uma menor quantidade de sítios silóxi, ou apresentou maior lixiviação dos cátions CPy⁺, e/ou esses sítios estão inacessíveis para a reação. Posteriormente, serão apresentados os resultados da análise termogravimétrica destas sílicas que permitirá relacionar a percentagem de material orgânico e a menor atividade catalítica da CP0.4-NH12.5. Quanto à estabilidade catalítica na reação modelo, as sílicas híbridas CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5 (Figura 56), constata-se que a medida que ocorre os sucessivos usos houve perda da estabilidade catalítica devido a lixiviação dos cátions CTA⁺ (MARTINS et al., 2006a), CADMA⁺ ou CPy⁺, respectivamente. Entre essas sílicas,

aquela contendo CADMA⁺ mostrou menor estabilidade catalítica com a diferença de 13% entre o primeiro e o quarto uso.

O resultado da avaliação catalítica das sílicas híbridas com maior proporção molar de surfactante (0,5 Surfactante: 1 SiO₂) é apresentada na Figura 57. Os desvios padrão obtidos foram menores ou iguais a 1,2% para as sílicas CT0.5-NH12.5 e CD0.5-NH12.5, já para a sílica CP0.5-NH12.5 o desvio foi menor ou igual a 0,4%.

Figura 57. Conversões obtidas para as sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) com 0,5 Surfactante: 1 SiO₂.



A atividade catalítica (Figura 57) no primeiro uso das sílicas híbridas CT0.5-NH12.5 e CD0.5-NH12.5 foi de aproximadamente 18%, ligeiramente superior as sintetizadas com 0,4 Surfactante: 1 SiO₂. Neste caso, pode-se observar que o aumento da proporção de surfactante na síntese possivelmente não resultou em sílicas híbridas com maior quantidade de material orgânico e conseqüentemente, mais sítios catalíticos silóxi. As sílicas CT0.5-NH12.5 e CD0.5-NH12.5 também apresentaram o mesmo perfil de estabilidade catalítica após quatro usos consecutivos. A lixiviação dos cátions CTA (MARTINS et al., 2006a), CADMA ou CPy após os usos na reação modelo também ocorreu e posteriormente será discutida de forma quantitativa com os resultados da análise termogravimétrica dessas amostras. Entre as sílicas CD0.5-NH12.5 (Figura 57) e CD0.4-NH12.5 (Figura 56), que contêm cátions CADMA, houve uma pequena melhora na estabilidade catalítica com o decréscimo da diferença de conversão entre o primeiro e

o quarto uso de 13% para 11%. Esta pequena melhora pode ser devido à maior quantidade ou acessibilidade dos sítios catalíticos. A atividade catalítica da sílica híbrida sintetizada com maior proporção molar de CPy^+ (CP0.5-NH12.5) continuou insatisfatória (~3%). Duas hipóteses podem explicar essa baixa atividade catalítica das sílicas contendo CPy^+ : se comprovada a presença de material orgânico em quantidade semelhante às demais sílicas, esses sítios podem estar inacessíveis ou os sítios $\equiv\text{SiO}^-\text{CPy}^+$ formados tem menor basicidade. Essas hipóteses serão retomadas com a discussão dos resultados de avaliação cinética e também dos espectros de XPS O1s.

A Figura 58 e Figura 59 apresenta as curvas de conversão em acetato de metila para os 4 usos sucessivos das sílicas híbridas sintetizadas com a proporção 0,2 Surfactante: 1 SiO_2 e 0,1 Surfactante: 1 SiO_2 . As conversões obtidas para as sílicas CT0.2-NH12.5 e CD0.2-NH12.5 tiveram desvios padrão menores ou iguais a 1%, e para as sílicas CT0.1-NH12.5, CD0.2-NH12.5 ou $\text{CP}_x\text{-NH12.5}$ ($x = 0,1$ ou $0,2$) esse desvio foi menor ou igual a 0,3%.

Figura 58. Conversões obtidas para as sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) com 0,2 Surfactante: 1 SiO_2 .

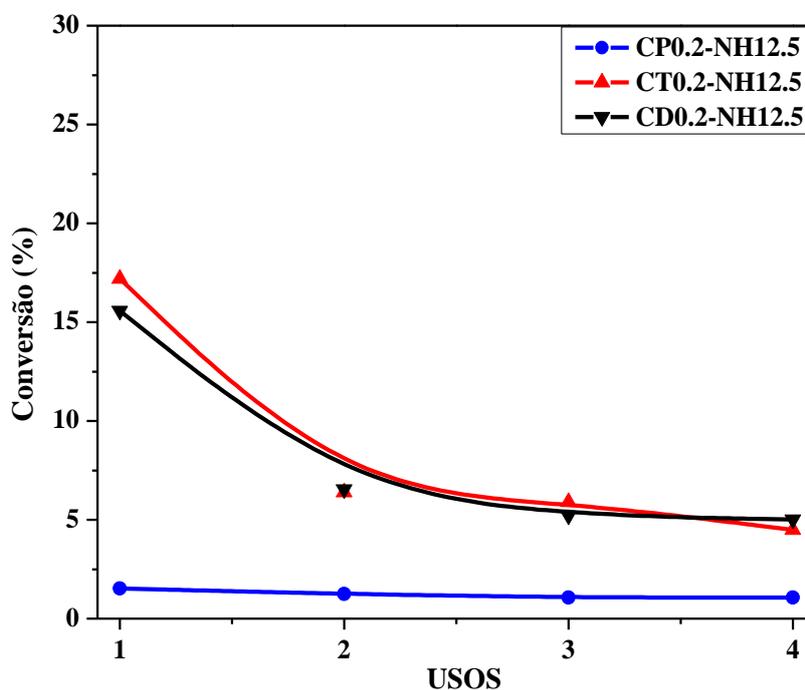
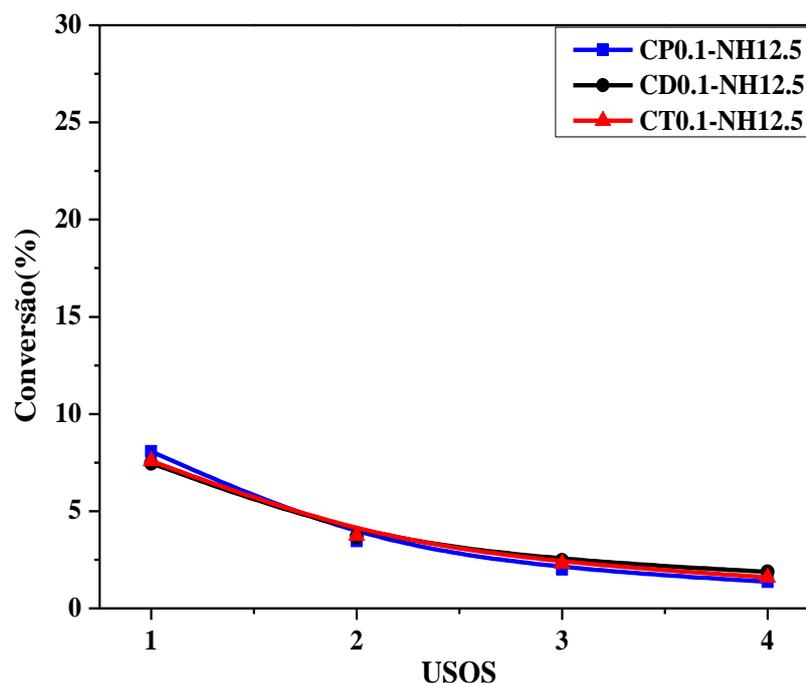


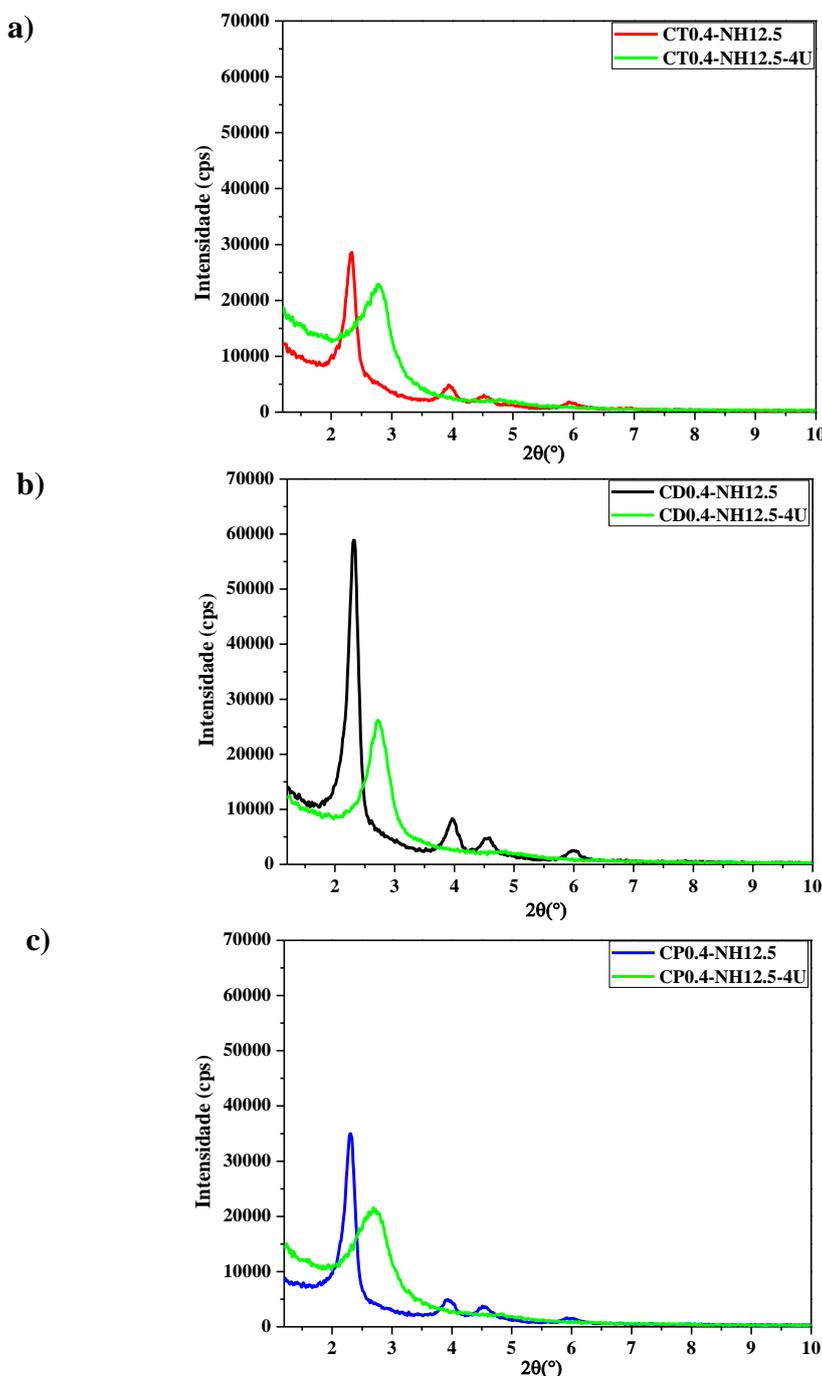
Figura 59. Conversões obtidas para as sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) com 0,1 Surfactante: 1 SiO₂.



A diminuição da proporção de surfactante na síntese das sílicas híbridas de 0,4 para 0,2 Surfactante: 1 SiO₂ não resultou em variação da atividade inicial das sílicas CT0.2-NH12.5, CD0.2-NH12.5 e CP0.2-NH12.5. Além disso, a sílica sintetizada com CTABr ou CADMA apresentou estabilidade catalítica idêntica na reação modelo de transesterificação (Figura 58). A sílica contendo os cátions CADMA teve perda de 11% de conversão entre o primeiro e o quarto uso, enquanto a sílica com CTA⁺ perdeu aproximadamente 13%. A sílica híbrida CP0.2-NH12.5 foi a menos ativa cataliticamente, assim como as demais sílicas CP_x-NH12.5 (x = 0,4 ou 0,5) já citadas. Nota-se na Figura 59 que apenas com a menor proporção de surfactante na síntese (CT0.1-NH12.5 e CD0.1-NH12.5) houve uma diminuição pronunciada da atividade catalítica inicial (aproximadamente em 10%). A baixa concentração de surfactante (CTABr ou CADMABr) na mistura de síntese pode ter levado a menor incorporação de cátions na estrutura das sílicas MCM-41 e conseqüentemente, uma redução considerável da quantidade de sítios básicos silóxi. As sílicas híbridas com CPy⁺, com exceção da CP0.1-NH12.5, foram as que apresentaram a menor atividade catalítica para todas as proporções molares de síntese avaliadas (0,5; 0,4 ou 0,2), apesar das semelhanças estruturais (Tabela 12) com as sílicas contendo CTA⁺.

A Figura 60 apresenta a comparação dos difratogramas obtidos para as sílicas híbridas CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5 antes e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação, cujo gráfico de estabilidade catalítica está na Figura 56.

Figura 60. Difratogramas das sílicas híbridas (0,4 Surfactante: 1 SiO₂) tal como sintetizada e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação: a) CTABr; b) CADMABr; c) CPyBr.

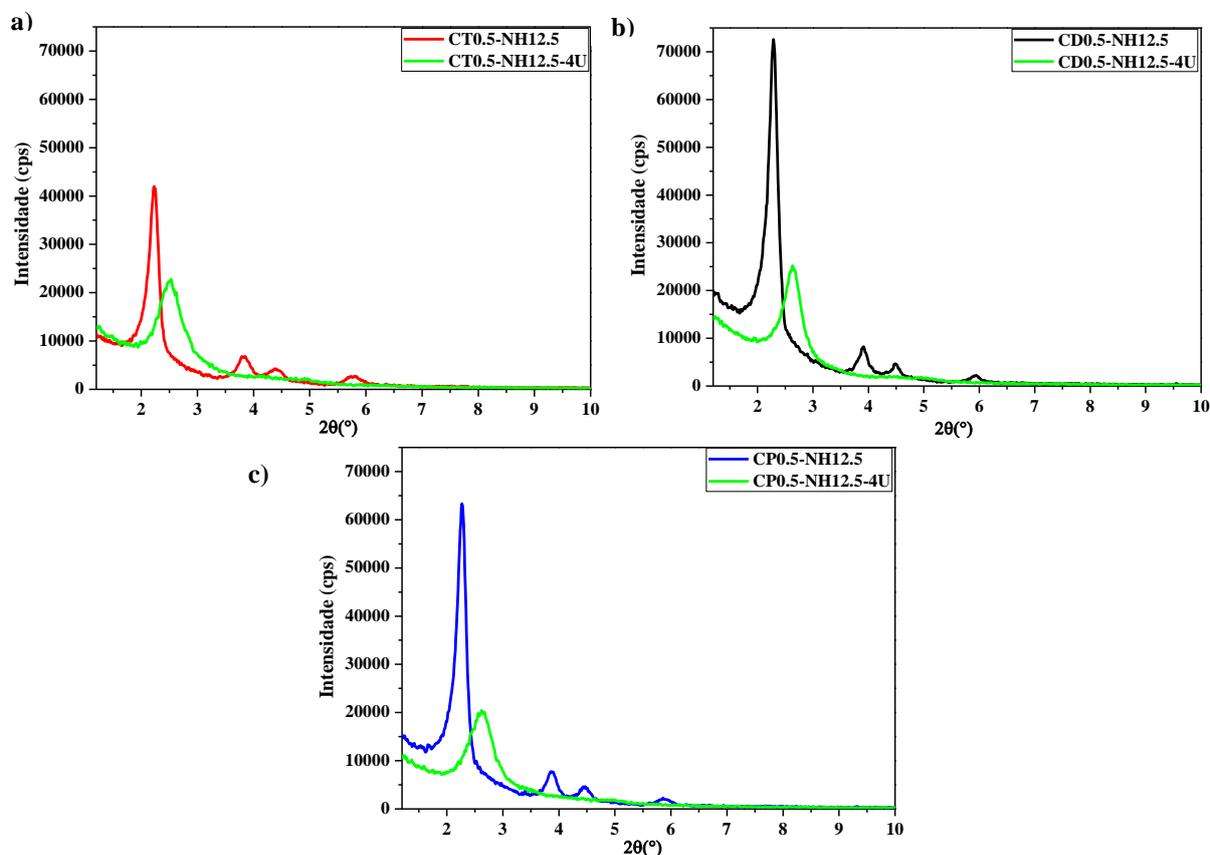


Os difratogramas após quatro usos na reação modelo das sílicas híbridas CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5 (Figura 60) mostraram a perda de

organização da estrutura MCM-41. Observa-se o desaparecimento dos picos secundários referentes aos planos (110), (200) e (210), além da diminuição da intensidade e alargamento do pico principal referente ao plano (100). A perda da estrutura MCM-41 após a avaliação catalítica pode ser relacionada à lixiviação dos cátions de CTA^+ , CADMA^+ ou CPy^+ dos poros, levando a menor densidade dos poros organizados de forma hexagonal.

As sílicas híbridas CT0.5-NH12.5, CD0.5-NH12.5 e CP0.5-NH12.5 antes e após o quarto uso na reação modelo (Figura 57) também foram caracterizadas por difratometria de raios X e na Figura 61 verifica-se a comparação entre esses difratogramas.

Figura 61. Difratogramas das sílicas híbridas (0,5 Surfactante: 1 SiO₂) tal como sintetizada e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação: a) CTABr; b) CADMABr; c) CPyBr.

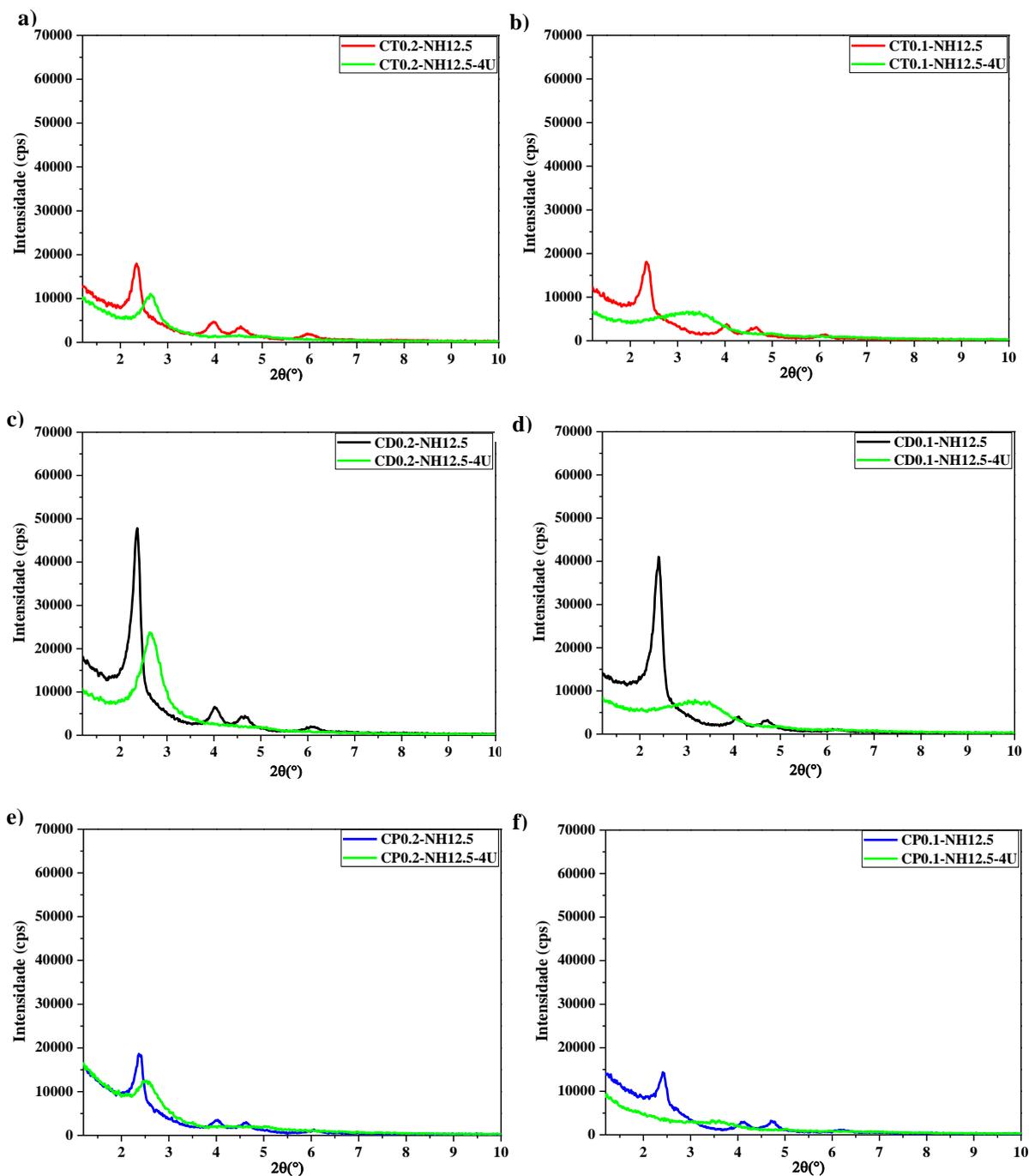


Assim como os difratogramas após quatro usos das sílicas híbridas CT0.4-NH12.5-4U, CD0.4-NH12.5-4U e CP0.4-NH12.5-4U (Figura 60), as sílicas Surf.0.5-NH12.5-4U (Figura 61) também apresentaram perda da organização hexagonal. Nesse sentido, esses difratogramas não possuem os picos secundários referentes aos planos (110), (200) e (210) que estavam presentes anteriormente, além da diminuição da

intensidade e alargamento do pico principal referente ao plano (100). Essa diminuição da intensidade será melhor relacionada na discussão da Tabela 14.

Após o quarto uso na reação modelo de transesterificação (Figura 58), os difratogramas das sílicas híbridas com as menores proporção de surfactante CT_x-NH12.5-4U, CD_x-NH12.5-4U e CP_x-NH12.5-4U (x = 0,1 ou 0,2) foram obtidos e estão na Figura 62.

Figura 62. Difratogramas das sílicas híbridas tal como sintetizada e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação: a) CT0.2 e b) CT0.1; c) CD0.2 e d) CD0.1; e) CP0.2 e f) CP0.1.



Todas as sílicas CT_x-NH12.5-4U, CD_x-NH12.5-4U e CP_x-NH12.5-4U (x = 0,1 ou 0,2), após quatro usos na reação modelo, tem difratogramas (Figura 62) que mostraram a perda da estrutura MCM-41. Para as sílicas CT0.1-NH12.5-4U, CD0.1-NH12.5-4U e CP0.1-NH12.5-4U a diminuição da intensidade do pico principal foi mais pronunciada. Possivelmente, porque as sílicas tal como sintetizadas na proporção 0,1 Surfactante: 1 SiO₂ já teriam menos material orgânico na estrutura e com a lixiviação dos cátions, o material orgânico remanescente não foi suficiente para manter uma organização mínima dos poros.

Os parâmetros estruturais das sílicas híbridas após o quarto uso na reação modelo estão na Tabela 14, juntamente com os respectivos IR(%).

Tabela 14. Parâmetros estruturais obtidas pela técnica de DRX das sílicas após o quarto uso.

Sílicas	2θ (°)	IR(%)
CT_x-NH12.5-4U		
0,5	2,53	79,8
0,4	2,79	80,3
0,2	2,63	38,7
0,1	3,19	23,3
CD_x-NH12.5-4U		
0,5	2,63	88,2
0,4	2,72	91,7
0,2	2,63	83,2
0,1	2,78	27,8
CP_x-NH12.5-4U		
0,5	2,62	71,6
0,4	2,69	75,5
0,2	2,53	43,7
0,1	2,57	11,4

***Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5**

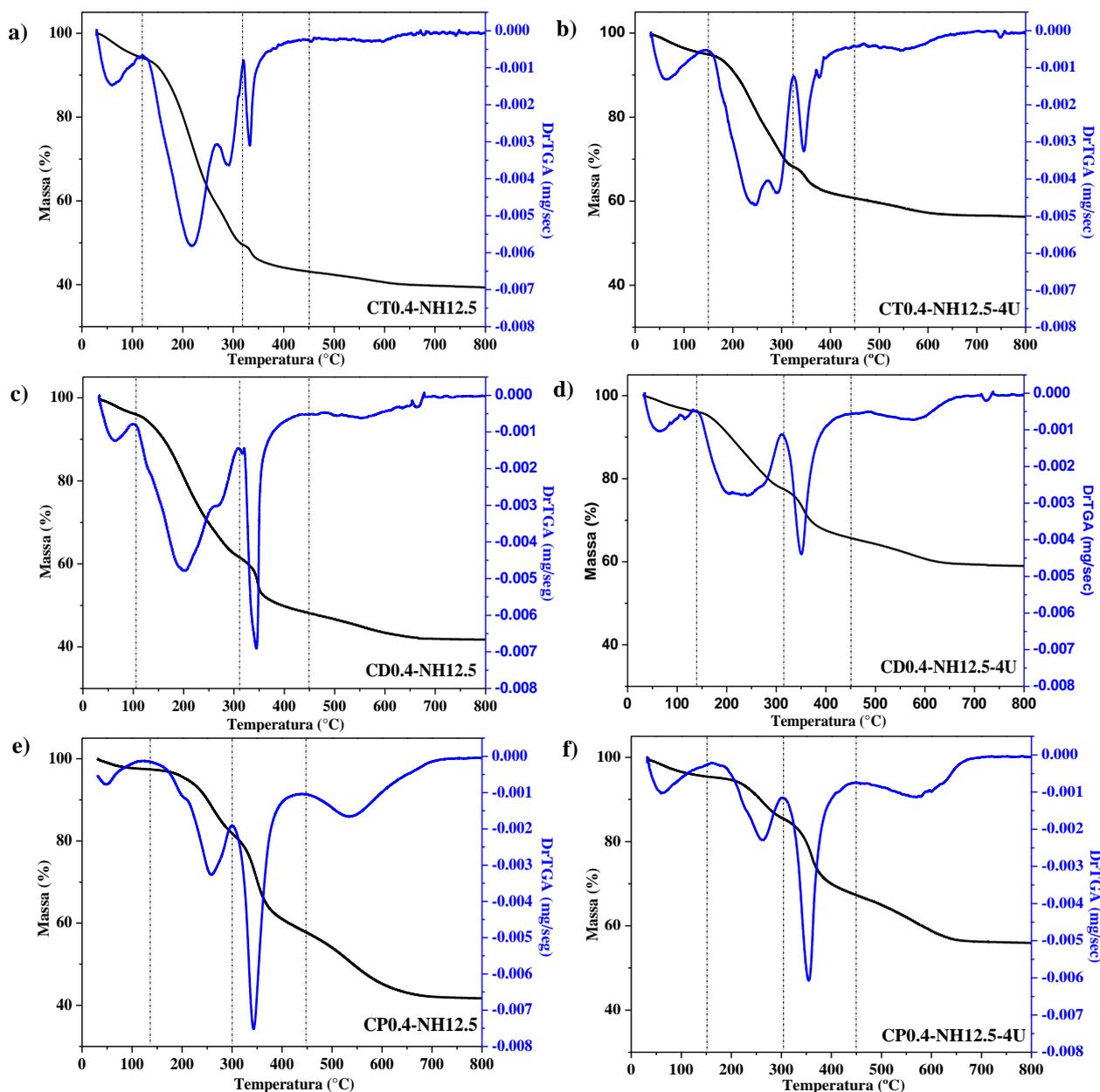
Em geral, o valor de intensidade relativa (IR(%)) das sílicas após o quarto uso na reação modelo diminui à medida que se reduz a proporção molar de surfactante. Entre as

sílicas híbridas listadas na Tabela 14, as com cátion CPy foram as que apresentaram os menores valores de intensidade relativa (por exemplo, a CP0.1-NH12.5-4U com 11,4%). A sílica CD0.5-NH12.5-4U (Tabela 14) comparada à amostra tal como sintetizada (Tabela 12), foi a amostra que teve a maior redução na intensidade relativa, cerca de 166%. Enquanto a sílica sintetizada com CPyBr na mesma proporção molar (CP0.5-NH12.5-4U) apresentou uma diferença de ~150% e a amostra com o surfactante padrão (CT0.5-NH12.5-4U) uma queda de ~67%. Após a avaliação catalítica a sílica com CTA⁺ e proporção padrão de síntese (CT0.4-NH12.5-4U) apresentou uma perda de intensidade relativa de apenas 20%, a menor verificada independente do surfactante e proporção molar utilizada na síntese. As sílicas híbridas Surf.x-NH12.5-4U (Surf. = CT, CD ou CP), comparadas às respectivas tal como sintetizadas (Tabela 12), tiveram um deslocamento para ângulos 2θ maiores (Tabela 14). Este deslocamento indica uma possível contração dos poros devido a lixiviação dos cátions, porém não houve uma tendência clara ao analisar as sílicas contendo os cátions CTA, por exemplo, para todas as proporções molares de síntese x Surfactante: 1 SiO₂.

Após a caracterização por difratometria de raios X, realizou-se também a termogravimetria para quantificar o decréscimo da percentagem de massa com o aumento da temperatura. A Figura 63 contém os termogramas das sílicas sintetizadas na proporção padrão 0,4 Surf.: 1 SiO₂ (Surf. = CTABr, CADMABr e CPyBr) tal como sintetizadas e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação.

Observa-se que os termogramas da Figura 63 têm o mesmo comportamento relatado por Zhao et al. (1997) para a CTA-MCM-41, com a presença de quatro regiões de perda de massa (Figura 34). Nota-se na Figura 63a, Figura 63b e Figura 63c que entre as sílicas híbridas tal como sintetizadas, a CT0.4-NH12.5 (Figura 63a) apresentam uma curva com perda de massa mais acentuada (perda de massa total igual a 60,6%), seguida pela sintetizada nas mesmas condições com CADMABr ou CPyBr (com ~58%).

Figura 63. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.4-NH12.5, CT0.4-NH12.5-4U; c) e d) CD0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5-4U; e) e f) CP0.4-NH12.5, CP0.4-NH12.5-4U.



Para todas as sílicas híbridas após o quarto uso catalítico (Figura 63b, Figura 63d, Figura 63f) a perda de massa total ficou entre 41 e 44%, apesar da avaliação catalítica mostrar grande diferença na conversão para as sílicas CT0.4-NH2.5 e CP0.4-NH2.5. Uma possível explicação para este fato pode ser dada observando a quantidade de material orgânico (R2+R3) contida em cada sílica, como especificado na Tabela 15. Nesta tabela também estão os valores de perda de massa referentes as demais regiões, SiO₂(%) ((R1+R2+R3+R4) - 100%) e a razão molar de cátions por sílica, incluindo as informações para as sílicas híbridas antes e após a avaliação catalítica.

Tabela 15. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO₂ (%).

Temperatura (°C)	T<150	150<T<320	320<T<450	T>450	R2+R3 (%)	SiO ₂ (%)	$\frac{N_{cátion}}{N_{sílica}}$
Sílica	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R4 (%)			
CT0.4-NH12.5	7,91	42,57	6,37	3,79	48,94	39,36	0,26
CT0.4-NH12.5-4U	5,09	26,46	7,75	4,40	34,21	56,28	0,13
CD0.4-NH12.5	8,33	30,84	12,69	6,37	43,53	41,77	0,20
CD0.4-NH12.5-4U	4,17	18,65	11,45	6,77	30,10	58,96	0,10
CP0.4-NH12.5	2,46	18,23	21,65	15,96	39,88	41,70	0,19
CP0.4-NH12.5-4U	4,54	11,11	17,05	11,40	28,16	55,93	0,10

Os resultados apresentados na Tabela 15 indicam que a sílica híbrida sintetizada com CTABr (CT0.4-NH12.5) contém uma razão molar de cátion por sílica de 0,26, enquanto a preparada com CADMABr ou CPyBr tem respectivamente 0,20 e 0,19. O que já demonstra a superioridade da sílica padrão CT0.4-NH12.5 frente a quantidade de cátions e conseqüentemente, a quantidade de sítios silóxi. Nesta mesma linha de raciocínio, nota-se que a CP0.4-NH12.5 apresentou uma conversão muito inferior (Figura 56) mesmo possuindo a razão de cátion por sílica próxima da CD0.4-NH12.5. Neste caso, os sítios $\equiv\text{SiO}^-\text{CPy}^+$ têm menor basicidade ou pode-se supor que a maioria dos sítios formados não estão acessíveis para a reação catalítica.

A Tabela 15 mostra também que após o quarto uso como catalisador na reação de transesterificação, a sílica híbrida CT0.4-NH12.5-4U tem cerca de 14,7% menos cátions orgânicos (coluna R2+R3) que o material original (CT0.4-NH12.5). Enquanto para as sílicas CD0.4-NH12.5-4U e CP0.4-NH12.5-4U esta diferença foi de 13,4 e 11,7%, respectivamente. A diminuição do teor de material orgânico da CT0.4-NH12.5-4U e CD0.4-NH12.5-4U foi acompanhada por uma diminuição da atividade catalítica (Figura 56), com maior intensidade para a segunda sílica. Portanto, a perda de material orgânico acarreta uma diminuição do número de ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$), pois estes se transformam em silanóis ($\equiv\text{SiOH}$) com a saída do cátion, inativos para na reação.

Na sílica híbrida tal como sintetizada e na reutilizada cataliticamente, a perda de massa na região R2 para a sílica contendo o CADMA⁺ ou CPy⁺ é menor que a perda daquela que contém CTA⁺. O inverso ocorre com a região R3, onde para ambos tipos de situação, a perda do material contendo o CADMA⁺ ou CPy⁺ é maior que com CTA⁺. Uma

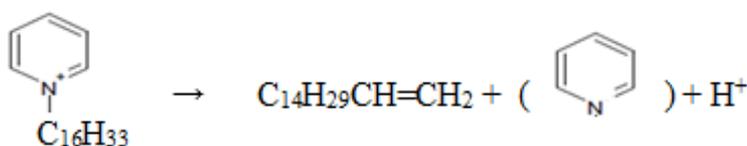
explicação para esse comportamento está na provável diferença entre os produtos formados na decomposição dos cátions citados nessas regiões. Segundo Zhao et al. (1997) a decomposição de Hoffman do cátion CTA ocorre segundo o Esquema 1:



Assim, pode-se esperar que a decomposição do cátion CADMA ocorra segundo o Esquema 2:



E para o cátion CPy espera-se que ocorra segundo o Esquema 3:

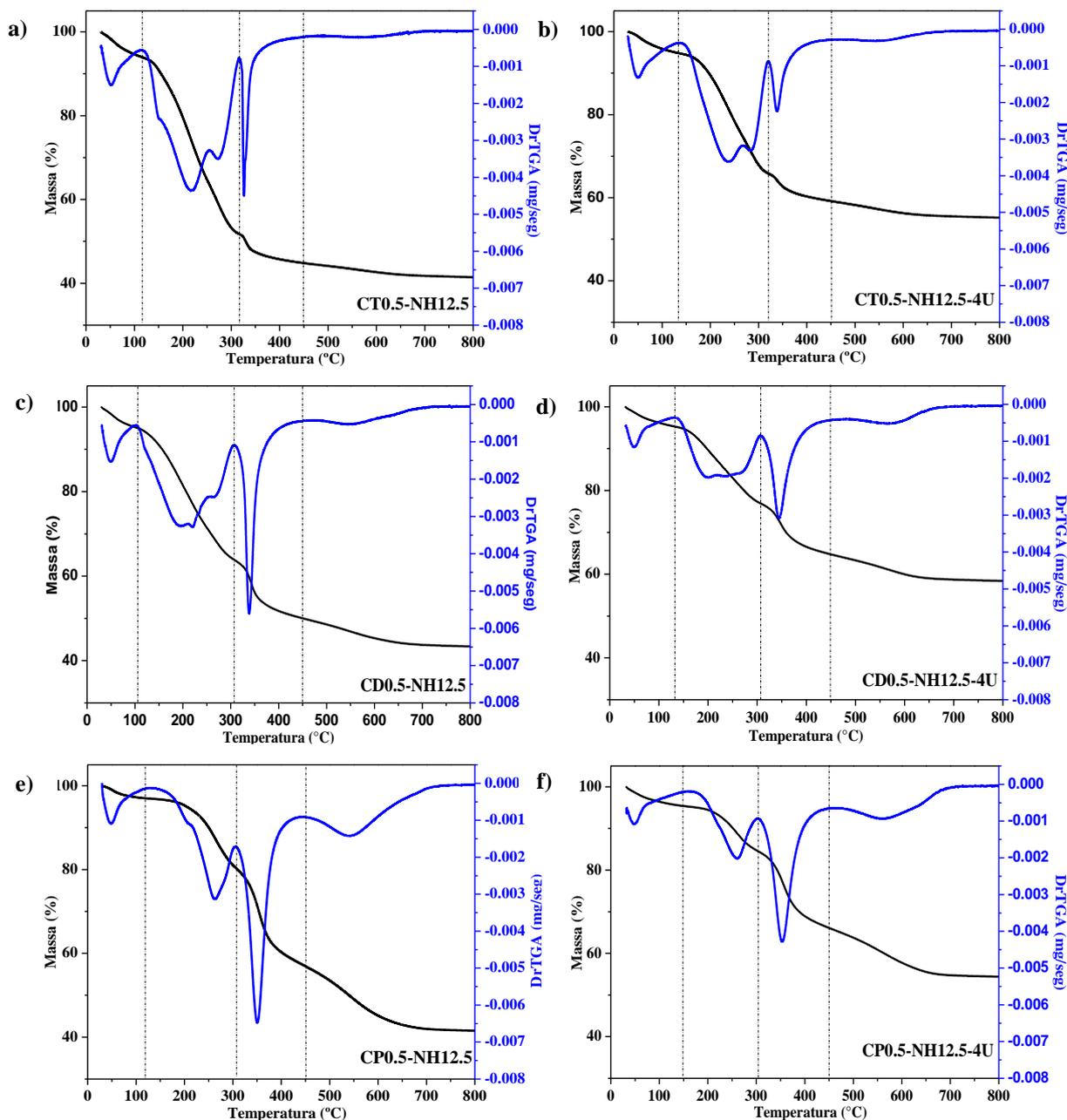


A principal diferença entre os produtos da decomposição do cátion CADMA, em relação ao CTA está na formação do alcino (propino) proveniente do radical alila, enquanto para o cátion CPy a diferença está na formação do grupo piridina. Na temperatura em que ocorre a decomposição do CADMA⁺ (R2 em 150-320°C), os compostos insaturados devem se polimerizar, formando substâncias mais estáveis que as formados para o cátion CTA. A formação desses compostos mais estáveis possivelmente explica a diminuição da perda de massa na região R2, de forma que oxidação desses compostos (alcinos e piridina) ocorrem à maiores temperaturas, ou seja, na região R3. Desda forma, há o aumento da perda de massa na região R3 para as sílicas contendo os cátions CADMA ou CPy, em relação à perda que ocorre na sílica que contém CTA⁺ nesta mesma região.

Por último, na região R4, relativa à formação de água por condensação dos silanóis, observa-se que a sílica híbrida CP0.4-NH12.5 tal como sintetizada apresenta uma perda de massa maior que a CT0.4-NH12.5, sugerindo que a primeira contém quatro vezes mais silanóis.

A Figura 64 contém os termogramas das sílicas sintetizadas com maior proporção de surfactante (0,5 Surf.: 1 SiO₂, sendo Surf. = CTABr, CADMABr ou CPyBr) tal como sintetizadas e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação.

Figura 64. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.5-NH12.5, CT0.5-NH12.5-4U; c) e d) CD0.5-NH12.5, CD0.5-NH12.5-4U; e) e f) CP0.5-NH12.5, CP0.5-NH12.5-4U.



Os termogramas da Figura 64 para as sílicas com maior proporção de surfactante tem o mesmo perfil de perda de massa apresentado para as sílicas com proporção molar padrão (Figura 63) e o já descrito por Zhao (1997) (Figura 34). Entre as sílicas híbridas tal como sintetizadas (Figura 64a, Figura 64b e Figura 64c), a CT0.5-NH12.5 apresentou a maior perda de massa total e valor idêntico ao da sílica padrão CT0.4-NH12.5 (cerca de 60%). Esta similaridade ocorreu também para as sintetizadas nas mesmas condições com CADMABr ou CPyBr (0,5 Surf.: 1 SiO₂). Durante a avaliação catalítica ocorreu a

lixiviação dos cátions CTA, CADMA ou CPy e isso resultou em uma menor perda de massa total nessas sílicas (42 a 46%). Para melhor comparação desses resultados, os valores de perda de massa referente a cada região foram calculados e especificados na Tabela 16. Incluiu-se também os valores de perda de material orgânico (R2+R3), sílica (SiO₂ (%)), e razão molar de cátion por sílica para as sílicas Surf.0.5-NH12.5 e Surf.0.5-NH12.5-4U).

Tabela 16. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO₂ (%).

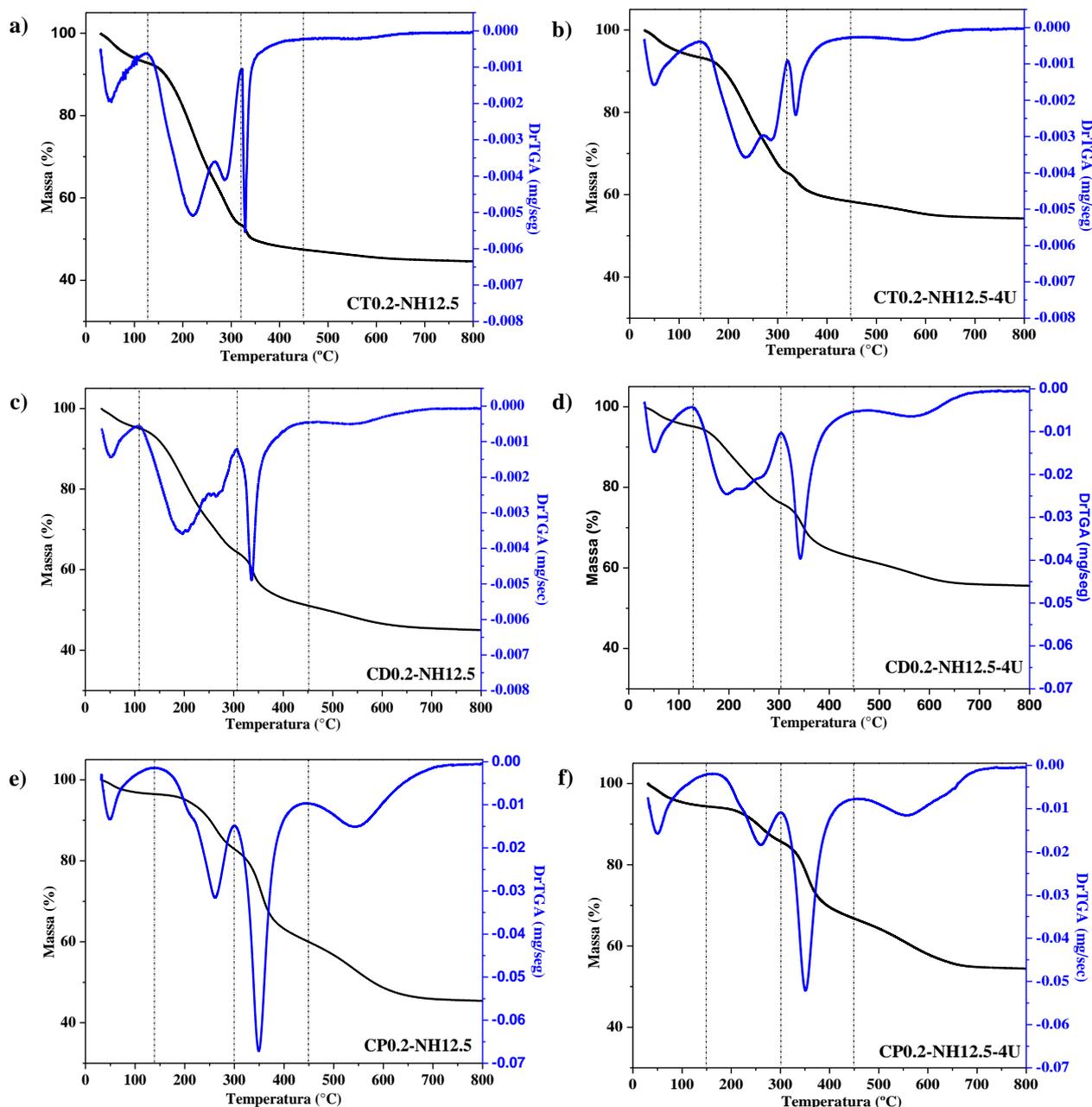
Temperatura (°C)	T<150	150<T<320	320<T<450	T>450	R2+R3 (%)	SiO ₂ (%)	$\frac{N_{cátion}}{N_{sílica}}$
Sílica	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R4 (%)			
CT0.5-NH12.5	6,22	42,22	6,75	4,30	48,97	40,52	0,26
CT0.5-NH12.5-4U	5,60	28,52	6,69	3,99	35,20	55,21	0,13
CD0.5-NH12.5	5,76	31,38	12,83	6,67	44,21	43,36	0,20
CD0.5-NH12.5-4U	4,39	19,52	11,34	6,35	30,86	58,40	0,10
CP0.5-NH12.5	2,99	18,25	21,86	15,38	40,11	41,53	0,19
CP0.5-NH12.5-4U	4,07	12,59	17,22	11,72	29,81	54,39	0,11

O aumento da proporção molar de surfactante na mistura de síntese, de 0,4 para 0,5, não resultou em uma maior retenção de material orgânico (R2+R3) no interior das sílicas híbridas independente do cátion utilizado. Conseqüentemente, as sílicas híbridas CT0.5-NH12.5, CD0.5-NH12.5 e CP0.5-NH12.5 (Tabela 16) tiveram valores para a razão molar de cátion por sílica (respectivamente 0,26; 0,20 e 0,19) idênticos aos das sílicas Surf.0.4-NH12.5 (Tabela 15). Como a quantidade de cátions por sílica não variaram para a CT0.5-NH12.5 e CD0.5-NH12.5, comparadas a CT0.4-NH12.5 e CD0.4-NH12.5, o pequeno aumento na atividade catalítica inicial e estabilidade pode ser devido ao menor tamanho de partícula obtido (Figura 55).

As sílicas CT0.5-NH12.5-4U, CD0.5-NH12.5-4U e CP0.5-NH12.5-4U, apresentaram cerca de 14%, 13% e 10% menos cátion orgânico (coluna R2+R3) que o material original, respectivamente. As semelhanças entre as sílicas Surf.0.5-NH12.5 e as Surf.0.4-NH12.5 (Surf. = CT, CD ou CP) também ocorreram ao estabelecer uma relação entre a perda de massa na região R2 e região R3 e a tendência de maior percentagem de massa na região R4 com o CPyBr.

Os termogramas das sílicas sintetizadas na proporção 0,2 Surfactante: 1 SiO₂ (Surfactante = CTABr, CADMABr e CPyBr), tal como sintetizadas e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação, encontram-se na Figura 65.

Figura 65. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.2-NH12.5, CT0.2-NH12.5-4U; c) e d) CD0.2-NH12.5, CD0.2-NH12.5-4U; e) e f) CP0.2-NH12.5, CP0.2-NH12.5-4U.



Os termogramas da Figura 65 têm o mesmo comportamento das sílicas híbridas Surf.0.4-NH12.5 (Figura 63). As sílicas híbridas tal como sintetizadas (Figura 65a, Figura 65b e Figura 65c), independente do surfactante utilizado, apresentaram uma perda de massa total igual a 55%, 5% menor que a sílica padrão CT0.4-NH12.5. Após o quarto uso

catalítico, essa perda de massa total diminuiu 10% em relação a respectiva sílica tal como sintetizada, mesmo a sílica CP0.2-NH12.5 apresentando uma conversão baixa inferior (1,5%). A Tabela 17 contém os valores de perda de massa referente a cada região (R1, R2, R3 e R4), a percentagem de material orgânico (R2+R3) e de sílica (SiO₂ (%)), além da razão molar de cátion (CTA⁺, CADMA⁺ ou CPy⁺) contido em cada sílica híbrida tal como sintetizadas e após a avaliação catalítica.

Tabela 17. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO₂ (%).

Temperatura (°C)	T<150	150<T<320	320<T<450	T>450	R2+R3 (%)	SiO ₂ (%)	$\frac{N_{cátion}}{N_{sílica}}$
	Sílica	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)			
CT0.2-NH12.5	8,48	38,05	6,03	2,85	44,08	44,59	0,21
CT0.2-NH12.5-4U	6,87	27,85	7,00	4,05	34,85	54,23	0,14
CD0.2-NH12.5	8,10	28,76	12,04	6,10	40,80	45,00	0,18
CD0.2-NH12.5-4U	5,68	19,38	12,30	7,05	31,68	55,59	0,11
CP0.2-NH12.5	3,61	15,51	20,90	14,55	36,41	45,43	0,16
CP0.2-NH12.5-4U	5,62	10,10	17,51	12,32	27,61	54,45	0,10

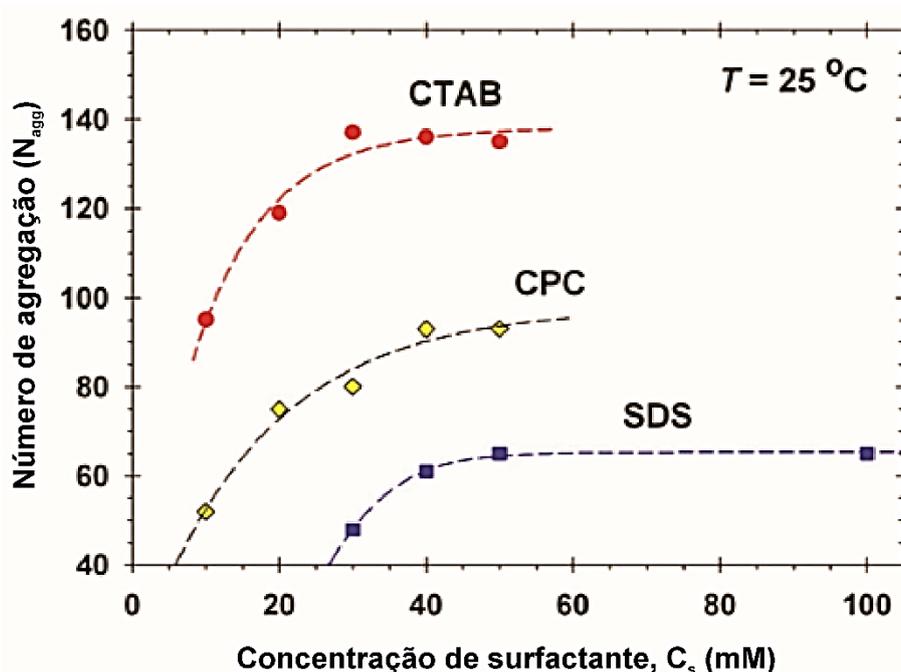
Com a redução da proporção de surfactante na composição molar de síntese, as sílicas híbridas resultantes tiveram de 3 a 5% menos material orgânico (R2+R3) e de 3 a 5% mais sílica ((SiO₂ (%)). As sílicas híbridas CT0.2-NH12.5, CD0.2-NH12.5 e CP0.2-NH12.5 (Tabela 17) tiveram uma razão molar de cátion por sílica de respectivamente 0,21, 0,18 e 0,16, ou seja, com o aumento da cabeça hidrofílica do surfactante houve a redução desta razão. Além disso, verifica-se também uma redução da razão molar de cátion por sílica em relação a CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5 (Tabela 15). Essa diferença não influenciou na atividade inicial das sílicas na reação modelo de transesterificação, pois foram semelhantes independente da proporção de surfactante utilizada (comparando por exemplo, CT0.4-NH12.5 e CT0.2-NH12.5 ou CD0.4-NH12.5 e CD0.2-NH12.5).

Após o quarto uso como catalisador na reação modelo, as sílicas CT0.2-NH12.5-4U, CD0.2-NH12.5-4U e CP0.2-NH12.5-4U apresentaram cerca de 9% menos cátion orgânico (coluna R2+R3) que o material original. Enquanto que para as sílicas CT0.4-NH12.5-4U, CD0.4-NH12.5-4U e CP0.4-NH12.5-4U esta diferença foi superior. A relação citada entre a região R2 e região R3 e a explicação para a região R4

dada para as sílicas Surf.0.4-NH12.5 (Surf. = CT, CD ou CP) se repetem para as sílicas sintetizadas com a menor quantidade de surfactante tais como sintetizadas e aquelas após o quarto uso catalítico.

Com a análise termogravimétrica das sílicas híbridas (Surf.x-NH12.5, com Surf. = CT, CD ou CP e $x=0.5, 0.4$ ou 0.2) pode-se notar que fixada uma proporção de síntese, o aumento da cabeça hidrofílica do surfactante levou a menor razão molar $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$. Por exemplo, para a proporção de síntese padrão os valores foram 0,26, 0,20 e 0,19 para as sílicas contendo CTA^+ , CADMA^+ e CPy^+ , respectivamente. Esse resultado pode ter influência direta do número de agregação (N_{agg}) dos surfactantes, ou seja, a quantidade de cátions contidos em uma micela que na síntese dará origem aos poros das sílicas.

Figura 66. Comparação dos resultados de N_{agg} por concentração de surfactante para SDS (dodecilsulfato de sódio), CTAB e CPC. Adaptado de: Anachkov et al. (2012).



O valor de N_{agg} para o CADMABr não foi encontrado, mas na Figura 66 nota-se a comparação dos valores de N_{agg} com a concentração molar dos surfactantes CTAB (CTABr) e CPC (CPyCl, apenas com o íon cloreto diferente do utilizado na tese) em dispersão aquosa ($\text{pH} = 7$) e temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$. Nesta Figura 66, para uma dada concentração, o valor de N_{agg} para CTABr é sempre superior ao de CPyCl, ou seja, uma micela desse primeiro surfactante possui mais cátions (ANACHKOV et al., 2012). Em maiores concentrações (utilizadas nas sínteses das sílicas híbridas) esse comportamento

é análogo. Visto que os resultados de SAXS das dispersões aquosas de CTABr, CADMABr e CPyBr ($0,16 \text{ mol.L}^{-1}$) mostraram que as distâncias intermicelares obtidas foram semelhantes (Tabela 11) e que o CADMABr e CPyBr têm maior cabeça hidrofílica do que o CTABr, o número de agregação desses surfactantes citados necessariamente é menor para manter as distâncias intermicelares iguais, como representado na Figura 45.

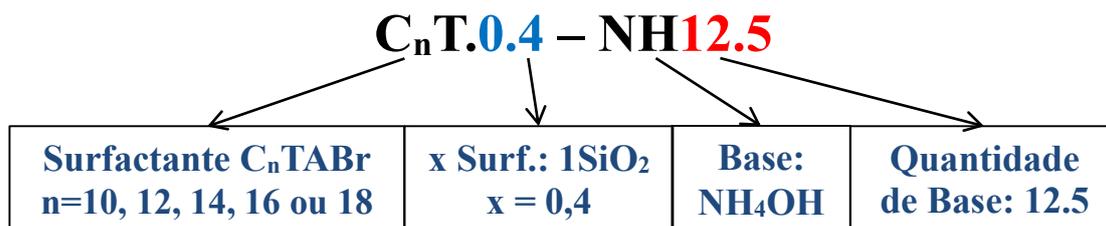
Baseado nessas informações, pode-se sugerir que na síntese das sílicas com CADMA^+ ou CPy^+ (mesma proporção molar de surfactante: SiO_2) cada micela formada na dispersão aquosa tem menos cátions que a de CTA^+ e conseqüentemente, na estrutura MCM-41 tem menor quantidade de cátions ou razão molar $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$.

Segundo Anachkov et al. (2012) e Zana et al. (1999), entre as variáveis que alterariam o número de agregação dos surfactantes está o tipo de surfactante (variando cabeça hidrofílica ou cauda hidrofóbica), a concentração molar utilizada, temperatura e basicidade. Por esse motivo, escolheu-se estudar a variação da cauda hidrofóbica, a basicidade e a concentração molar de síntese nos próximos tópicos deste trabalho, com o objetivo de aumentar o N_{agg} dos surfactantes e obter sílicas com maior razão molar $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$ e conseqüentemente, mais sítios catalíticos silóxi.

5.2.2 Método de Araújo et al. (2013) modificado: variação da cauda hidrofóbica do surfactante

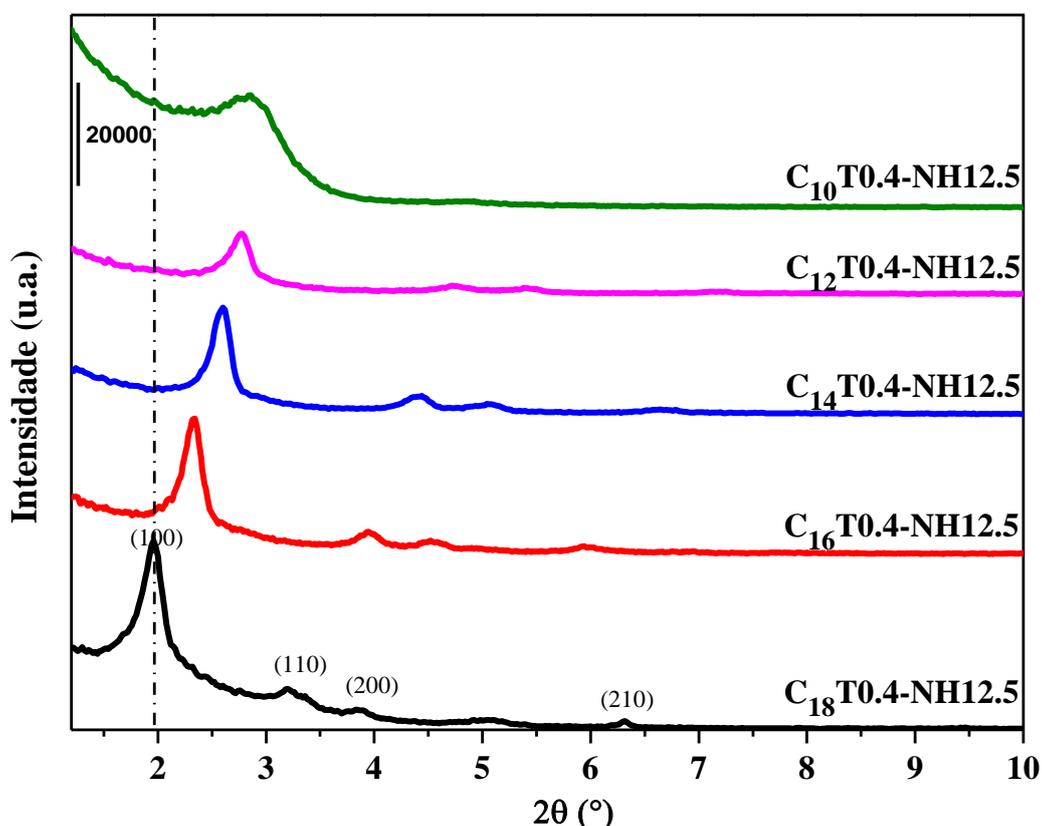
Com discutido anteriormente, umas das formas de aumentar a quantidade de cátions na sílica é utilizar surfactantes com diferentes números de agregação (N_{agg}). Neste sentido, variou-se a cauda hidrofóbica do surfactante usual CTABr (C_{16}) utilizado na síntese das sílicas híbridas pelo método de Araújo et al. (2013) com proporção molar de 0,4 Surfactante: 1 SiO_2 (Surfactante = C_{10}TABr , C_{12}TABr , C_{14}TABr ou C_{18}TABr). A nomenclatura adotada para descrever as amostras sintetizadas com esses surfactantes segue o exemplo apresentado na Figura 67, sendo que C_nT representa as sínteses com surfactantes do tipo brometo de alquiltrimetilamônio (C_nTABr) com número de átomos de carbono (n) na cauda hidrofóbica variando de 10 até 18. Vale ressaltar que a amostra $\text{C}_{16}\text{T}0.4\text{-NH}12.5$ refere-se a $\text{CT}0.4\text{-NH}12.5$ apresentada no tópico anterior. Assim como as demais nomenclaturas adotadas, após a realização dos testes catalíticos será acrescentado no nome das sílicas -4U ou -60min, para indicar que aquela sílica foi submetida a quatro usos na reação modelo ou a 60 minutos de reação para obter a curva cinética, respectivamente.

Figura 67. Nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Araújo et al. (2013) utilizando C_n TABr com $n = 10, 12, 14, 16$ ou 18 .



A Figura 68 apresenta os difratogramas obtidos para as sínteses usando C_n TABr como surfactante na proporção molar padrão (0,4 Surfactante: 1 SiO₂).

Figura 68. Difratogramas das sílicas híbridas obtidas com os surfactantes C_n TABr, com $n = 10, 12, 14, 16$ ou 18 .



Os difratogramas de raios X a ângulos pequenos (Figura 68) das sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes C_n TABr com $n = 12, 14, 16$ ou 18 foram típicos da estrutura MCM-41, assim como o da síntese padrão (Figura 8). Apenas a sílica sintetizada com surfactante C_{10} TABr apresentou a formação de uma sílica mesoporosa sem estrutura definida, assim como observado por Martins e Cardoso (2007). A variação da cauda hidrofóbica do surfactante usual ($n \geq 12$) proporcionou também um aumento de intensidade do pico principal (plano (100)), indicando maior intensidade relativa (IR%)

para a sílica híbrida com $C_{18}TA^+$ (Tabela 18). Fato esse, que possivelmente foi devido à maior facilidade de formação de micela em meio aquoso, já que houve o aumento da hidrofobicidade do surfactante aumentando de 10 para 18 átomos de carbono na cauda.

Na Tabela 18 observa-se alguns parâmetros estruturais das sílicas híbridas $C_nT0.4-NH12.5$ (Figura 68), tais como a distância interplanar (d_{100}) para o plano (100) (Equação 8) e o grau de intensidade relativa (IR%) (Equação 10).

Tabela 18. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de difração de raios X.

Sílicas	2θ (°)	d_{100} (nm)	IR(%)
$C_nT0.4-NH12.5$			
C₁₀	2,84	-	82,89
C₁₂	2,78	3,18	44,75
C₁₄	2,60	3,40	78,80
C₁₆	2,34	3,78	100,0
C₁₈	1,96	4,51	138,6

***Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5**

Observa-se na Tabela 18 que o aumento da cauda hidrofóbica do surfactante C_nTABr na síntese provocou o deslocamento dos picos para ângulos menores e consequentemente resultou em uma variação na distância interplanar (d_{100}) de 3,18 para 4,51 nm. Esse aumento na d_{100} possivelmente deve-se ao aumento do diâmetro de poros, já que esses estão sendo formados por surfactantes com maior comprimento de cauda (MARTINS; CARDOSO, 2007; GRÜN et al., 1999). Na Tabela 18 também é possível verificar a influência que a variação da cauda hidrofóbica do surfactante teve na organização da estrutura MCM-41. Nota-se que entre as sílicas híbridas com essa estrutura, os valores de intensidade relativa (IR(%)) aumentaram com o aumento da cauda. A $C_{18}T0.4-NH12.5$ apresentou a maior intensidade relativa, cerca de 40% maior que a amostra padrão ($C_{16}T0.4-NH12.5$).

O rendimento mássico (R(%)) em SiO_2 dessas sínteses com variação da quantidade de átomos de carbono na cauda hidrofóbica (C_nTABr) foi calculado utilizando a Equação 1 e estão apresentados no Apêndice C. Verificou-se que os rendimentos apresentaram influência do aumento da cauda do surfactante utilizado na síntese, passando de aproximadamente 83% com $C_{10}TABr$ para 94% com $C_{18}TABr$. Esse resultado sugere que em dispersão aquosa esse último surfactante teve maior quantidade

de micelas formadas devido ao aumento do efeito hidrofóbico e conseqüentemente, maior quantidade de sílica precipitada.

Outra técnica de caracterização utilizada neste conjunto de sílicas híbridas foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar a influência da modificação do surfactante $C_n\text{TABr}$ na forma das partículas e comparar com a CTA-MCM-41 (Figura 53) obtida por Araújo, et al. (2013). A Figura 69 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas que apresentaram estrutura MCM-41 ($C_{12}\text{T0.4-NH12.5}$, $C_{14}\text{T0.4-NH12.5}$, $C_{16}\text{T0.4-NH12.5}$ e $C_{18}\text{T0.4-NH12.5}$).

Nota-se nas micrografias da Figura 69 e Figura 70 que ocorreu alteração na forma das partículas das sílicas com a modificação do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante $C_n\text{TABr}$.

Figura 69. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas: (a) e (b) $C_{12}\text{T0.4-NH12.5}$; (c) e (d) $C_{14}\text{T0.4-NH12.5}$.

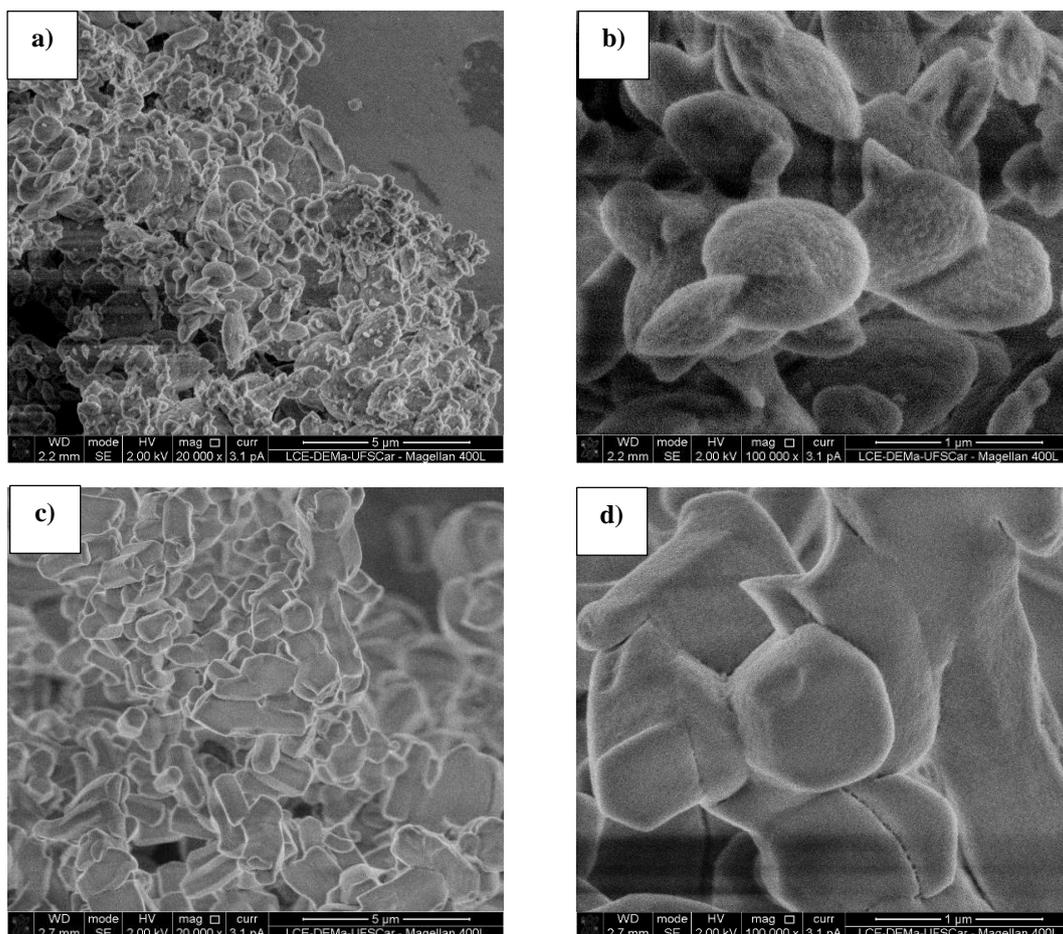
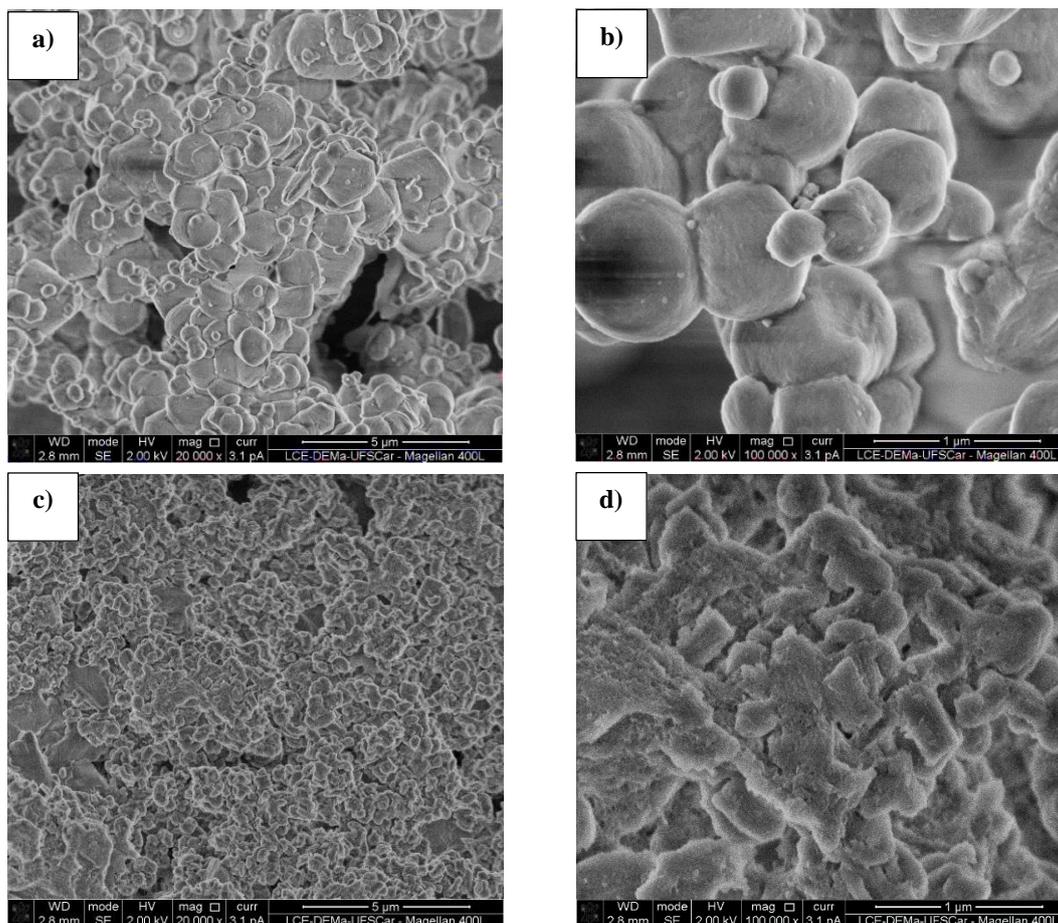


Figura 70. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas: (a) e (b) $C_{16}T0.4-NH12.5$; (c) e (d) $C_{18}T0.4-NH12.5$.



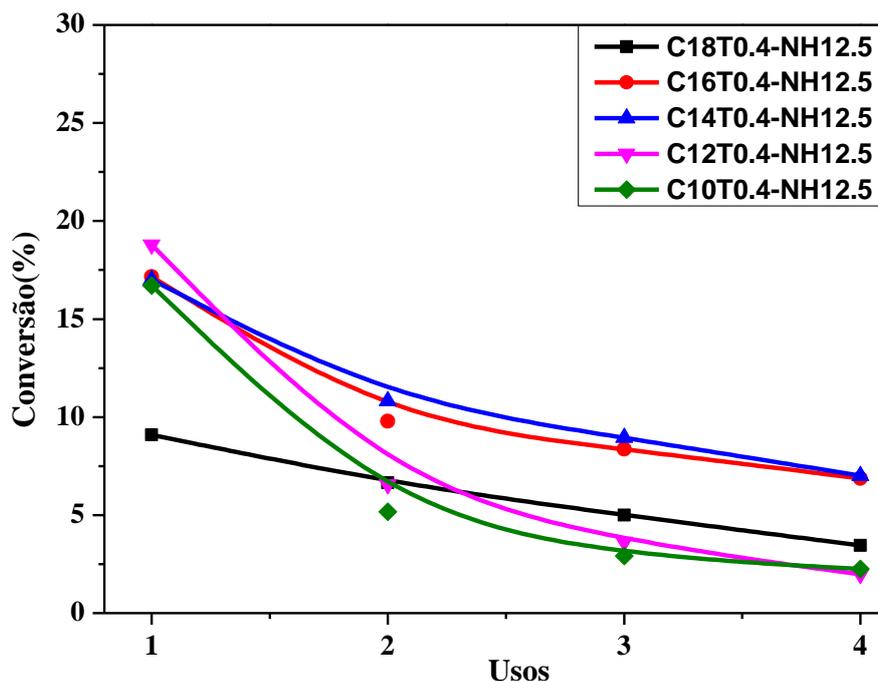
A micrografia da $C_{12}T0.4-NH12.5$ (Figura 69a e Figura 69b) revelou partículas sem forma definida e aglomeradas, entretanto observa-se algumas partículas ovaladas neste aglomerado. Já as micrografias da $C_{14}T0.4-NH12.5$ (Figura 69c e Figura 69d) e da $C_{16}T0.4-NH12.5$ (Figura 70a e Figura 70b) são semelhantes as obtidas por Araújo et al., (2013) (Figura 53). Com o aumento da quantidade de átomos de carbono na cauda do surfactante utilizado na síntese, as partículas da sílica $C_{18}T0.4-NH12.5$ voltaram a se aglomerar e não ter forma definida (Figura 70c e Figura 70d).

5.2.2.1 Avaliação Catalítica

As sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes C_nTABr pelo método modificado de Araújo et al. (2013) foram avaliadas na reação modelo de transesterificação de monoéster para verificar a estabilidade catalítica após quatro usos. A Figura 71 mostra as curvas de conversão de acetato de etila em quatro usos sucessivos

para as sílicas híbridas sintetizadas com a proporção 0,4 C_nTABr: 1 SiO₂ (n = 10, 12, 14, 16 ou 18). Os reusos sucessivos utilizando essas sílicas híbridas foram realizadas em triplicata e os desvios padrão obtidos foram menores ou iguais a 2%. Além disso, todos os valores médios de conversão (%) apresentados na forma de gráfico (Figura 71) foram colocadas no Apêndice F (Tabela 40), para melhor comparação das percentagens obtidas durante cada um dos quatro usos sucessivos.

Figura 71. Conversões obtidas para as sílicas híbridas C_nT0.4-NH12.5: n= 18, 14, 16, 12 ou 10.



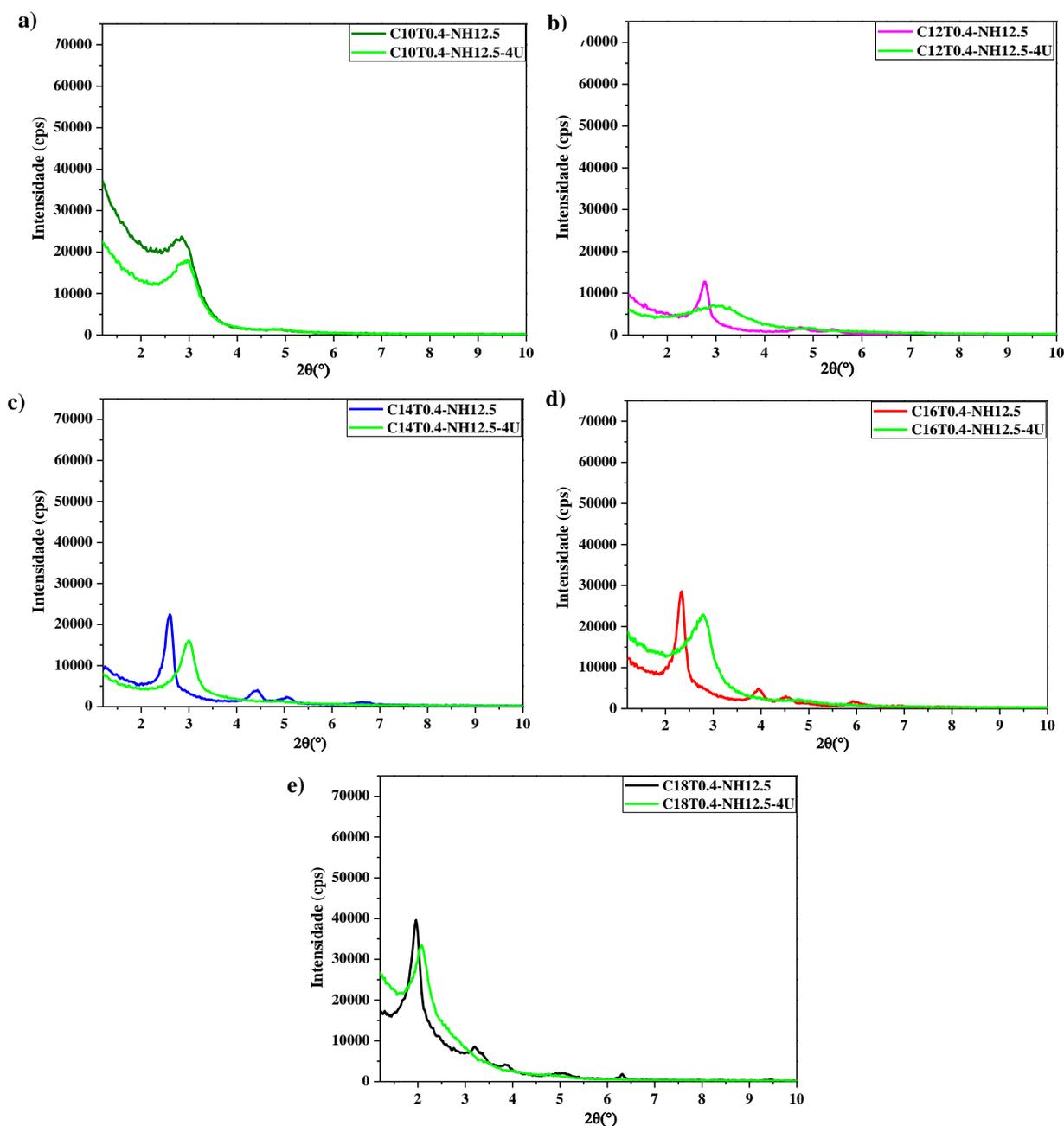
A atividade catalítica (Figura 71) das sílicas híbridas sintetizada com o surfactante C_nTABr (n = 10, 12, 14 ou 16) foi praticamente idêntica para o primeiro uso (17%), enquanto a sílica contendo C₁₈TA⁺ apresentou a menor atividade catalítica inicial (9%). Essa menor atividade catalítica inicial pode estar relacionada à relação entre quantidade e acessibilidade dos sítios catalíticos silóxi. Posteriormente, serão apresentados os resultados da análise termogravimétrica destas sílicas que permitirá relacionar a razão molar de cátions por sílica e a menor atividade catalítica da C₁₈T0.4-NH12.5.

Observa-se ainda na Figura 71 que também houve perda de estabilidade catalítica das sílicas híbridas C₁₀T0.4-NH12.5, C₁₂T0.4-NH12.5, C₁₄T0.4-NH12.5, C₁₆T0.4-NH12.5 e C₁₈T0.4-NH12.5 devido a lixiviação dos cátions C_nTA⁺ e posterior formação de grupos silanóis (≡SiOH) (MARTINS et al., 2006a). Entre essas sílicas, aquela contendo cátions com número de carbono superior a 12 foram as que apresentaram maior estabilidade catalítica. Esse comportamento, possivelmente seja devido à menor

lixiviação dos cátions devido a maior interação das caudas com o aumento da cauda hidrofóbica e/ou maior quantidade de sítios formados.

Na Figura 72 verifica-se a comparação entre os difratometria de raios X das sílicas híbridas $C_nT0.4-NH12.5$ antes e após o quarto uso na reação modelo (Figura 71).

Figura 72. Difratogramas das sílicas híbridas $C_nT0.4-NH12.5$ tal como sintetizada e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação, com C_n de: a) 10; b) 12; c) 14; d) 16; e) 18.



As sílicas $C_nT0.4-NH12.5-4U$ (Figura 72) apresentaram perda da organização dos poros, assim como os difratogramas após quatro usos das sílicas híbridas obtidas com diferentes cátions sintetizadas na mesma proporção molar de síntese (Figura 60). Os

difratogramas das sílicas $C_nT0.4-NH12.5-4U$ ($n = 12, 14, 16$ ou 18) não possuem os picos secundários referentes aos planos (110), (200) e (210) que estavam presentes anteriormente, além da diminuição de intensidade e alargamento do pico principal referente ao plano (100). Na Tabela 19 encontra-se a posição 2θ ($^\circ$) do pico principal e os respectivos valores de IR(%) para as sílicas híbridas após o quarto uso na reação modelo.

Tabela 19. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de difração de raios X.

Sílicas	2θ ($^\circ$)	IR(%)
$C_nT0.4-NH12.5-4U$		
C₁₀-4U	2,96	63,24
C₁₂-4U	3,08	24,40
C₁₄-4U	3,00	56,47
C₁₆-4U	2,79	80,29
C₁₈-4U	2,08	117,1

***Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5**

Nota-se na Tabela 19 que o valor de intensidade relativa (IR(%)) das sílicas $C_nT0.4-NH12.5-4U$ diminui, independente do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante utilizado na síntese. Todas as sílicas $C_nT0.4-NH12.5-4U$ (Tabela 19) comparada à amostra tal como sintetizada (Tabela 18) apresentaram uma redução na intensidade relativa de até 22%. Além disso, também tiveram um deslocamento para ângulos 2θ maiores (Tabela 19) indicando uma possível contração dos poros devido a lixiviação dos cátions. Entretanto, a sílica $C_{18}T0.4-NH12.5-4U$ teve um deslocamento em 2θ de apenas $0,12^\circ$, indicando que houve mínima contração dos poros da sílica $C_{18}T0.4-NH12.5$. Neste caso, a lixiviação dos cátions dos poros não seria tão pronunciada quando nas sílicas contendo os demais cátions C_nTA^+ .

Para auxiliar na discussão dos resultados de difratometria de raios X e avaliação catalítica, realizou-se também a análise termogravimétrica para quantificar as perdas de massa em cada região citada por Zhao et al., (1997). A Figura 73 contém os termogramas das sílicas sintetizadas na proporção padrão 0,4 Surfactante: 1 SiO_2 (Surfactante = C_nTABr , sendo $n = 10, 12, 14$ ou 18) tal como sintetizadas e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação.

Figura 73. Análise termogravimétrica das sílicas CnT0.4-NH12.5 e CnT0.4-NH12.5-4U, com n: a) e b) 10; c) e d) 12; e) e f) 14; g) e h) 18; i) comparação.

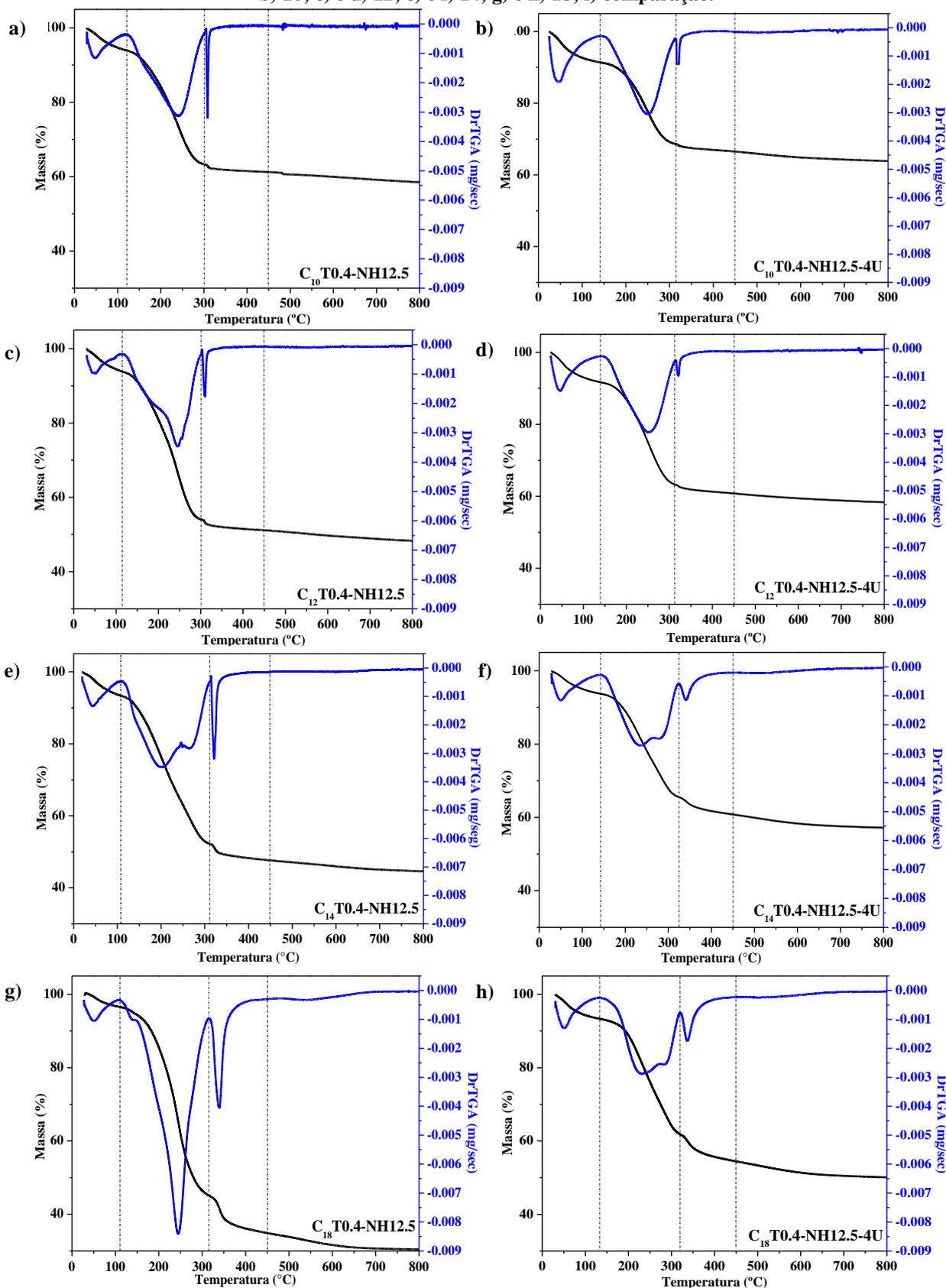
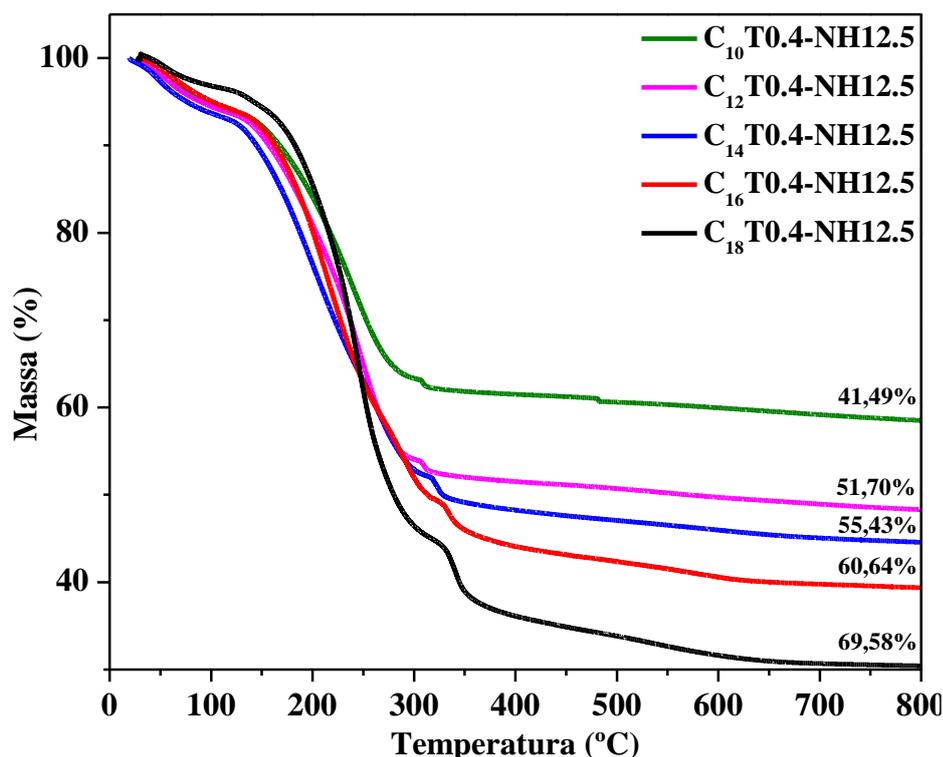


Figura 74. Comparação das curvas de Massa (%) da termogravimetria das sílicas C_nT0.4-NH12.5.

Os termogramas da Figura 73 tem o mesmo comportamento relatado por Zhao et al., (1997) para a CTA-MCM-41, com a presença de quatro regiões de perda de massa (Figura 34). Nota-se na Figura 74, comparação das porcentagens de massa nas sílicas híbridas tal como sintetizadas (C_nT0.4-NH12.5), que a C₁₈T0.4-NH12.5 apresentou uma perda de massa mais acentuada (perda de massa total igual a 69,6%). A perda de massa total das sílicas híbridas após o quarto uso catalítico ficou entre 36 e 50%, sendo 36% para a C₁₀T0.4-NH12.5 e o limite superior para C₁₈T0.4-NH12.5. Essa variação está relacionada a quantidade de cátions lixiviados durante a avaliação catalítica e pode ser quantificado observando a variação da quantidade de material orgânico (R2+R3) nas sílicas tal como sintetizadas e as após o reuso.

Na Tabela 20 estão os valores de perda de massa referentes a cada região (R1, R2, R3 e R4), quantidade de material orgânico (R2+R3), SiO₂(%) ((R1+R2+R3+R4) - 100%) e a razão molar de cátions por sílica, incluindo as informações para as sílicas híbridas antes e após a avaliação catalítica.

Tabela 20. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO₂ (%).

Temperatura (°C)	T<150	150<T<320	320<T<450	T>450	R2+R3 (%)	SiO ₂ (%)	$\frac{N_{cátion}}{N_{sílica}}$
Sílica C _n T0.4-NH12.5	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R4 (%)			
C ₁₀	6,03	31,78	0,95	2,73	32,73	58,51	0,17
C _{10-4U}	8,07	23,64	1,77	2,66	25,41	63,86	0,12
C ₁₂	6,34	41,10	1,42	2,84	42,52	48,30	0,23
C _{12-4U}	8,59	28,46	2,14	2,44	30,60	58,37	0,14
C ₁₄	7,17	41,37	3,85	3,04	45,22	44,57	0,24
C _{14-4U}	6,45	27,78	4,97	3,60	32,75	57,20	0,13
C ₁₆	7,91	42,57	6,37	3,79	48,94	39,36	0,26
C _{16-4U}	5,09	26,46	7,75	4,40	34,21	56,28	0,13
C ₁₈	3,71	51,47	9,94	4,46	61,41	30,42	0,39
C _{18-4U}	7,10	31,07	7,39	4,35	38,46	50,09	0,15

Na Tabela 20, a perda de massa na região R2 e R3 para as sílicas híbridas tal como sintetizadas (C_nT0.4-NH12.5) e nas reutilizadas cataliticamente (C_nT0.4-NH12.5-4U) aumenta à medida que há o aumento do comprimento da cauda hidrofóbica. Na região R4, relativa à formação de água por condensação dos silanóis, observa-se pequeno aumento na quantidade de silanóis entre a sílica contendo cátions C₁₀TA⁺ ou C₁₈TA⁺.

Os resultados de razão molar de cátion por sílica ($N_{cátion}/N_{sílica}$), Tabela 20, mostram que há aumento de cátions retidos na sílica híbrida tal como sintetizada com o aumento do comprimento da cauda hidrofóbica (C_nTABr), sendo 0,17 para C₁₀T0.4-NH12.5 e 0,39 para C₁₈T0.4-NH12.5. Uma explicação para esse resultado está no número de agregação (N_{agg}) dos surfactantes com o aumento da cauda hidrofóbica. Segundo Lianos e Zana (1981), o N_{agg} dos surfactantes C₁₀TABr, C₁₂TABr, C₁₄TABr e C₁₆TABr em dispersão aquosa a 25 °C são 39, 55, 70 e 89, respectivamente. Neste caso, para uma mesma concentração molar, uma micela de C₁₆TABr tem 89 cátions enquanto uma de C₁₀TABr tem apenas 39 cátions.

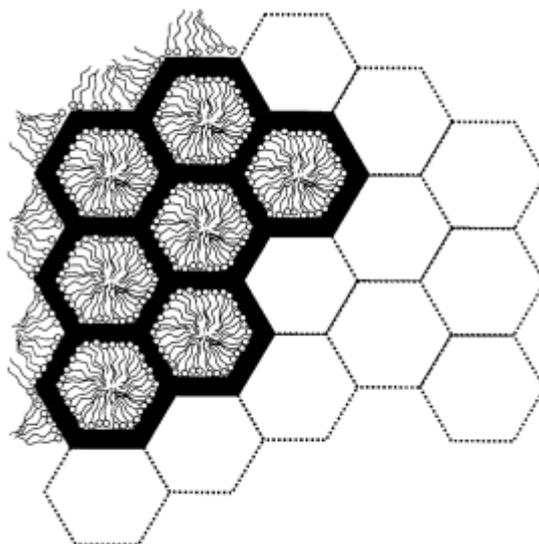
Ao observar a superioridade da sílica C₁₈T0.4-NH12.5 em relação a quantidade de cátions e conseqüentemente, a quantidade de sítios silóxi, supostamente essa sílica teria uma atividade catalítica inicial superior aos demais catalisadores. Porém, os

resultados catalíticos mostraram uma menor atividade inicial (Figura 71) para essa sílica híbrida.

A Tabela 20 mostra também que a sílica híbrida C₁₈T0.4-NH12.5-4U, após o quarto uso como catalisador na reação de transesterificação, tem a maior variação na razão molar de cátions por sílica ($N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$) em relação a sílica tal como sintetizada (C₁₈T0.4-NH12.5), sendo essa variação de 0,24. Enquanto que para as sílicas C₁₄T0.4-NH12.5-4U e C₁₆T0.4-NH12.5-4U esta diferença foi de 0,11 e 0,13, respectivamente. Portanto, essa maior variação da razão molar de cátions ($N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$) da C₁₈T0.4-NH12.5-4U caracteriza uma maior lixiviação dos cátions C₁₈TA⁺ ao final de 4 usos catalíticos sucessivos e a diminuição do número de ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$). No entanto, segundo o resultado observado por difratometria de raios X da sílica C₁₈T0.4-NH12.5-4U (Figura 72e), o deslocamento do pico principal (Tabela 19) foi inferior as demais sílicas e isso indicaria menor contração dos poros, ou seja, que a lixiviação dos cátions dos poros não seria tão pronunciada. Esses resultados juntamente com os de termogravimetria levam a supor que a maior parte da lixiviação está acontecendo com os cátions localizados na superfície da sílica C₁₈T0.4-NH12.5, como representado na Figura 75, e não dos poros. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) não se verificou formação de partículas definidas (Figura 70c e Figura 70d), sendo esses cátions possivelmente mais expostos e facilmente lixiviados logo no início da reação, o que explicaria a menor atividade catalítica inicial da C₁₈T0.4-NH12.5 (Figura 71).

Figura 75. Representação dos cátions nos poros e na superfície da sílica híbrida.

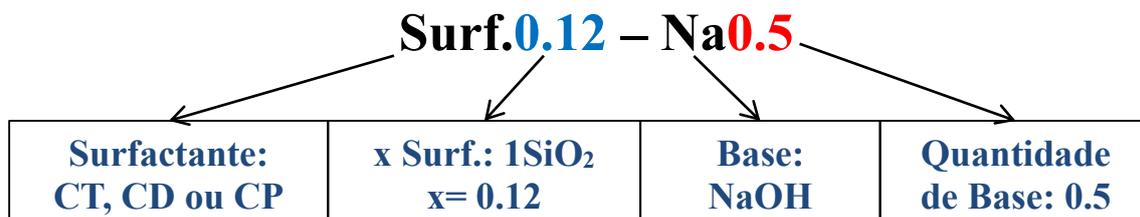
Fonte: Kruk et al., (2000).



5.2.3 Método de Burkett, Sims e Mann (1996) modificado

O método de Burkett, Sims e Mann (1996) foi modificado e utilizado para o estudo das propriedades das sílicas híbridas neste trabalho. Antes de substituir o surfactante padrão (CTABr), modificou-se o método original quanto a fonte de sílica e tempo de síntese como já descrito na metodologia, para posteriormente comparar essas sílicas com as sintetizadas pelo método de Araújo et al. (2013) modificado. Utilizou-se o surfactante padrão (CTABr) tal como na proporção de síntese original e também o CADMABr ou CPyBr na mesma proporção (0,12 Surfactante: 1 SiO₂). A nomenclatura adotada para descrever as amostras sintetizadas por este método está exemplificada na Figura 76, considerando que CT representa as sínteses com CTABr, CD as com CADMABr e CP as sínteses com CPyBr. Após a realização dos testes catalíticos foi acrescentado na nomenclatura das sílicas -4U, para indicar que aquela sílica foi submetida a quatro usos na reação modelo de transesterificação.

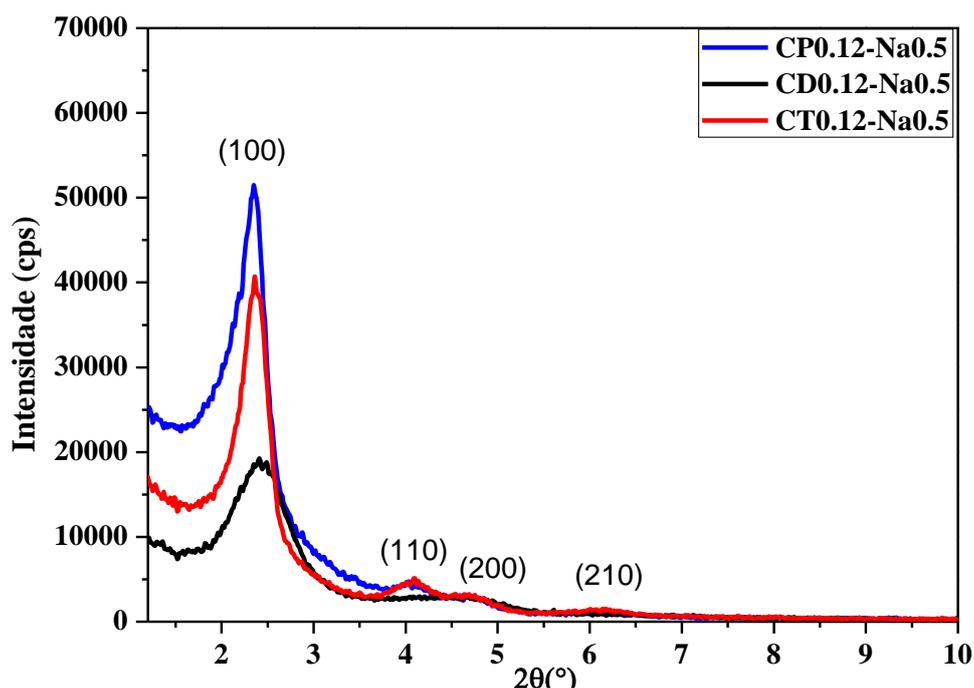
Figura 76. Nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Burkett, Sims e Mann, (1996) (Surf.: CT para CTABr; CD para CADMABr e CP para CPyBr).



A Figura 77 apresenta os difratogramas das sílicas híbridas sintetizadas com hidróxido de sódio (NaOH) como fonte de hidroxilas e variando o surfactante catiônico (CTABr, CADMABr ou CPyBr).

O difratograma das sílicas híbridas sintetizada com CTABr e CPyBr (Figura 77), apresentou os quatro picos característicos da estrutura MCM-41, referente aos planos (100), (110), (200) e (210). Apenas o difratograma da sílica sintetizada com CADMABr (CD0.12-Na0.5) não caracteriza a formação da estrutura MCM-41, apresentando um pico principal de baixa intensidade, alargado, deslocado para ângulos 2θ (°) maiores e sem o aparecimento dos picos secundários. Neste caso, seria necessário aumentar a proporção de surfactante CADMABr ou o tempo de síntese para obter a estrutura MCM-41 mais organizada.

Figura 77. Difratogramas obtidos para síntese com CTABr, CADMABr ou CPyBr.



A Tabela 21 mostra os parâmetros estruturais (d_{100} (nm) e IR(%)) das sílicas obtidas por este método de síntese modificado.

Tabela 21. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX.

Sílicas	2θ (°)	d_{100} (nm)	IR(%)
CP0.12-Na0.5	2,35	3,76	180
CT0.12-Na0.5	2,36	3,74	143
CD0.12-Na0.5	2,41	-	67,4

*Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5

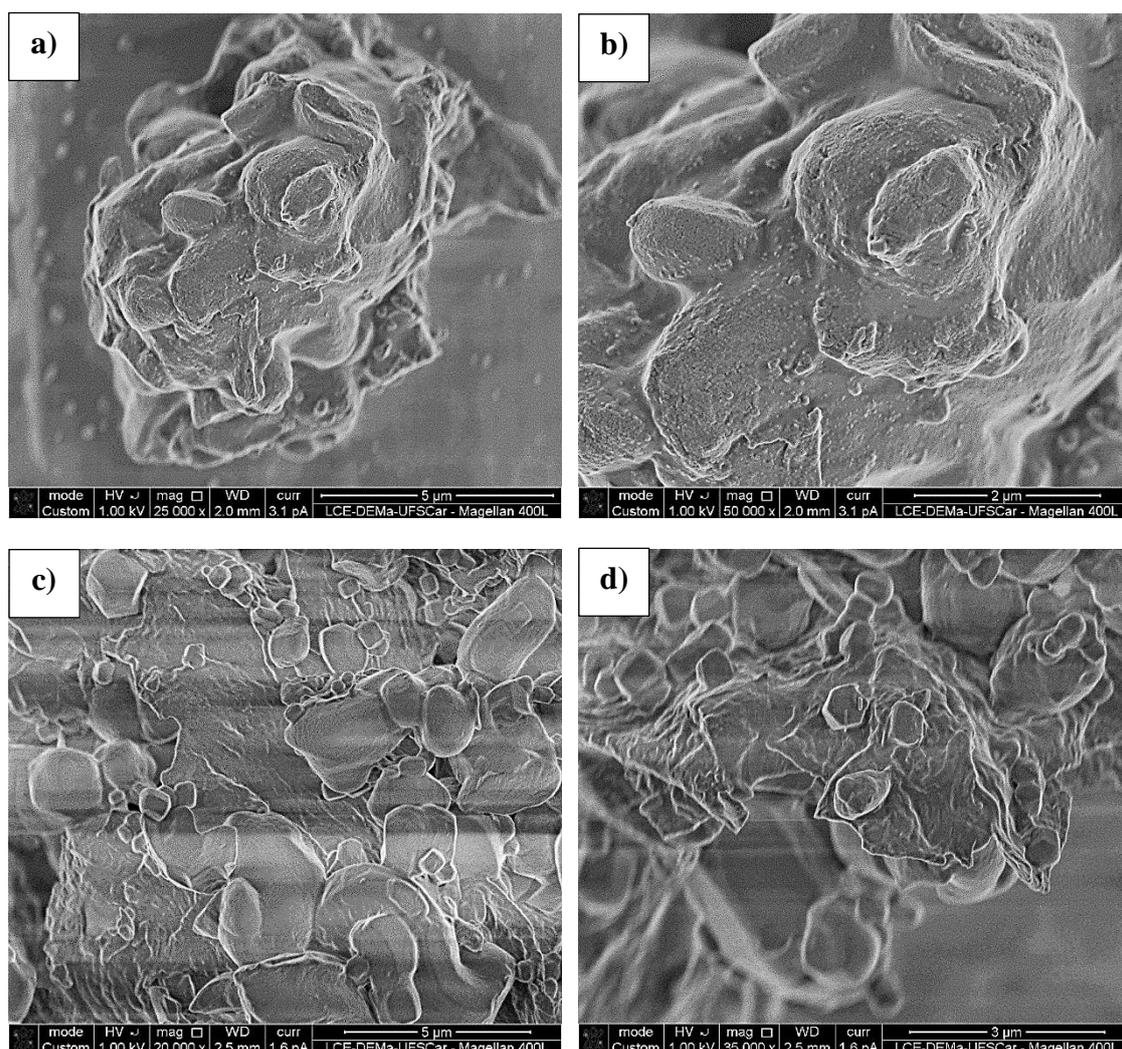
Observa-se na Tabela 21 que há uma mínima diferença na posição 2θ (°) do pico principal e conseqüentemente, na distância interplanar (d_{100}) para as sílicas CT0.12-Na0.5 e CP0.12-Na0.5. O valor da d_{100} para a sílica CD0.12-Na0.5 não foi calculado por não apresentar uma estrutura MCM-41. O valor de intensidade relativa (IR(%)) foi máximo para a sílica com CPy⁺ (180%), seguido pela sílica com CTA⁺ (143%). Estas sílicas tiveram 80 ou 43% mais intensidade relativa que a sílica padrão (CT0.4-NH12.5), sintetizada pelo método de Araújo et al. (2013). A modificação do surfactante CTABr pelo CADMABr (CD0.12-Na0.5) na síntese resultou em uma sílica com menor IR(%) (67%). Isto, possivelmente ocorre devido à dificuldade de organização dos agregados

micelares com o aumento do pH inicial de síntese e baixa proporção molar de CADMABr na mistura de síntese (0,12 Surfactante: 1 SiO₂).

O artigo de Burkett, Sims e Mann (1996) não contém o difratograma da sílica sintetizada com CTABr e tempo de síntese de 48h, mas confirma a formação da estrutura MCM-41 com $d_{100}=3,95$ nm. Esse resultado comparado ao valor da distância interplanar do plano (100) (d_{100}) obtida para a sílica CT0.12-Na0.5 foi levemente superior, indicando que o maior tempo de síntese não influenciou muito nos parâmetros estruturais.

O rendimento mássico (R(%)) em SiO₂ das sínteses realizadas pelo método de Burkett, Sims e Mann (1996) modificado estão apresentados no Apêndice C. Os rendimentos obtidos foram de aproximadamente 48% a 51% para as sílicas híbridas contendo CTA⁺, CADMA⁺ ou CPy⁺, ou seja, o tipo de surfactante catiônico utilizado na síntese não mostrou influência significativa. Esse resultado foi inferior ao do método de Araújo et al. (2013) modificado para a proporção molar 0,1 Surfactante: 1 SiO₂, intensificando a influência que o aumento na basicidade da mistura de síntese tem no rendimento mássico (R(%)).

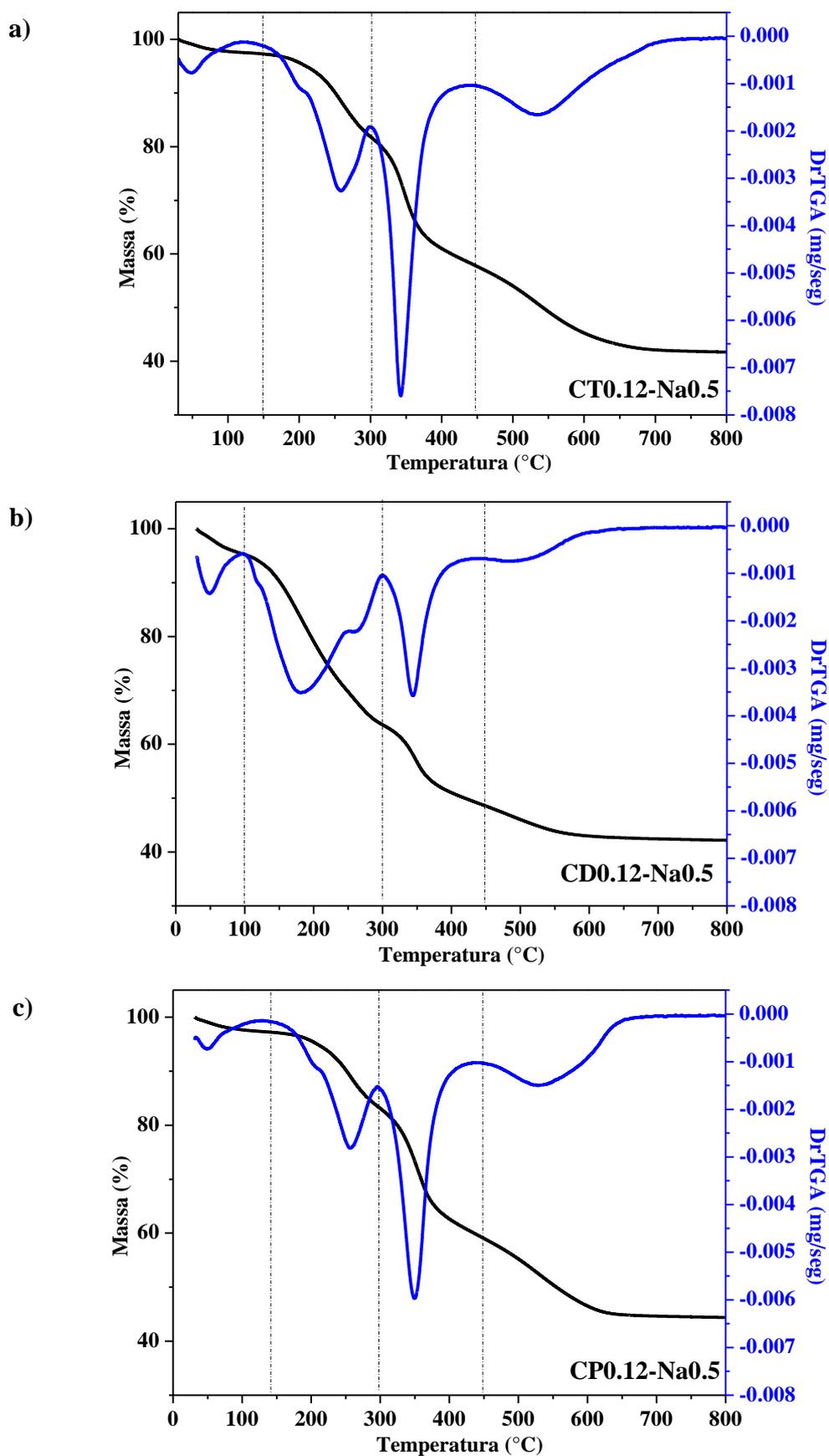
Para complementar a caracterização das sílicas híbridas com estrutura MCM-41 (CT0.12-Na0.5 e CP0.12-Na0.5), realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de verificar a influência do método de síntese com NaOH e a mudança do surfactante padrão na forma das partículas (Figura 78).

Figura 78. Micrografias eletrônicas de varredura das: a) e b) CT0.12-Na0.5; c) e d) CP0.12-Na0.5.

A sílica híbrida CT0.12-Na0.5 apresentou partículas aglomeradas e sem formas definidas, já a forma da CP0.12-Na0.5 se difere por apresentar partículas com forma e tamanho variados sobrepostas em uma superfície irregular. Comparando as micrografias da Figura 78, com aquelas apresentadas na Figura 54 e Figura 53, observa-se que as obtidas pelo método de Araújo et al., (2013) possuem formas mais definidas. Este resultado provavelmente está relacionado a menor proporção molar de surfactante utilizado na síntese, o que não favoreceu uma maior definição da forma das partículas.

Para quantificar a percentagem de material orgânico, sílica e água presente nas sílicas híbridas CT0.12-Na0.5, CD0.12-Na0.5 e CP0.12-Na0.5, estas foram caracterizadas por termogravimetria (TG) (Figura 79).

Figura 79. Termogramas das sílicas híbridas: a) CT0.12-Na0.5; b) CD0.12-Na0.5; c) CP0.12-Na0.5.



Observa-se na Figura 79a, Figura 79b e Figura 79c que o perfil dos termogramas das sílicas sintetizadas pelo método modificado Burkett, Sims e Mann (1996), são similares ao relatados por Zhao et al. (1997) e Testa et al. (2004). Esses termogramas mostram a presença de quatro regiões de perda de massa, como já especificado no tópico Materiais e Métodos. Os valores de perda de massa referentes a cada região (R1, R2, R3 e R4) estão especificados na Tabela 22. Nessa tabela também está indicada a perda de material orgânico (soma da região R2 e R3), a percentagem de sílica contida em cada material ($\text{SiO}_2\%$) e a razão molar de cátions por sílica ($N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$).

Tabela 22. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO_2 (%).

Temperatura (°C)	T<150	150<T<320	320<T<450	T>450	R2+R3 (%)	SiO ₂ (%)	$\frac{N_{\text{cátion}}}{N_{\text{sílica}}}$
Sílica	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R4 (%)			
CT0.12-Na0.5	2,74	17,95	21,65	16,0	39,60	41,70	0,20
CD0.12-Na0.5	9,72	28,30	13,44	6,40	41,74	42,17	0,19
CP0.12-Na0.5	2,88	16,39	21,70	14,60	38,09	44,39	0,17

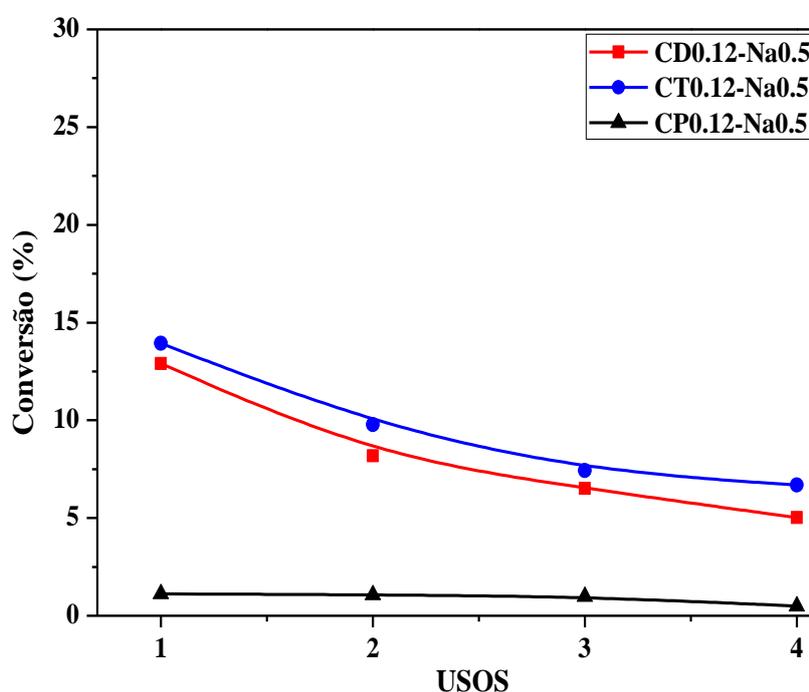
Os resultados especificados na Tabela 22 mostram que as sílicas híbridas sintetizadas com CTABr (CT0.12-Na0.5) e CADMABr (CD0.12-Na0.5) possuem uma razão molar de cátion maior que a preparada com CPyBr (CP0.12-Na0.5). A CD0.12-Na0.5 apresentou o menor intensidade relativa (IR(%)) (Tabela 21), entretanto em percentagem de material orgânico (R2+R3) e razão molar de cátions se assemelha à sílica (CT0.12-Na0.5). Esta semelhança na razão molar de cátions, e conseqüentemente na quantidade de ânions silóxi presente nas sílicas, já indica que estas sílicas podem ter atividade catalítica muito próximas. A sílica híbrida sintetizada com CADMABr ainda possui uma perda de massa menor na região R4, relativa à formação de água por condensação dos silanóis, sugerindo que esta sílica apresenta menor quantidade de silanóis que a CT0.12-Na0.5 e CP0.12-Na0.5.

As sílicas híbridas CT0.12-Na0.5, CD0.12-Na0.5 e CP0.12-Na0.5 apresentaram uma razão molar de cátions por sílica similar as sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) com proporção 0,2 Surf. :1 SiO_2 (Tabela 17) e menor razão que as sílicas com proporção 0,4 Surf. :1 SiO_2 (Tabela 15).

5.2.3.1 Avaliação Catalítica

As sílicas híbridas CT0.12-Na0.5, CD0.12-Na0.5 e CP0.12-Na0.5 sintetizadas pelo método de Burkett, Sims e Mann (1996) também foram avaliadas cataliticamente na reação modelo de transesterificação de monoéster. As conversões em acetato de metila obtidas em cada uso dessas sílicas podem ser observadas na Figura 80. Além disso, todos os valores médios de conversão (%) apresentados na Figura 80 foram colocadas no Apêndice F (Tabela 41) para melhor comparação das percentagens obtidas durante cada um dos quatro usos sucessivos.

Figura 80. Conversões obtidas com as sílicas híbridas 0.12Surf.-Na0.5.

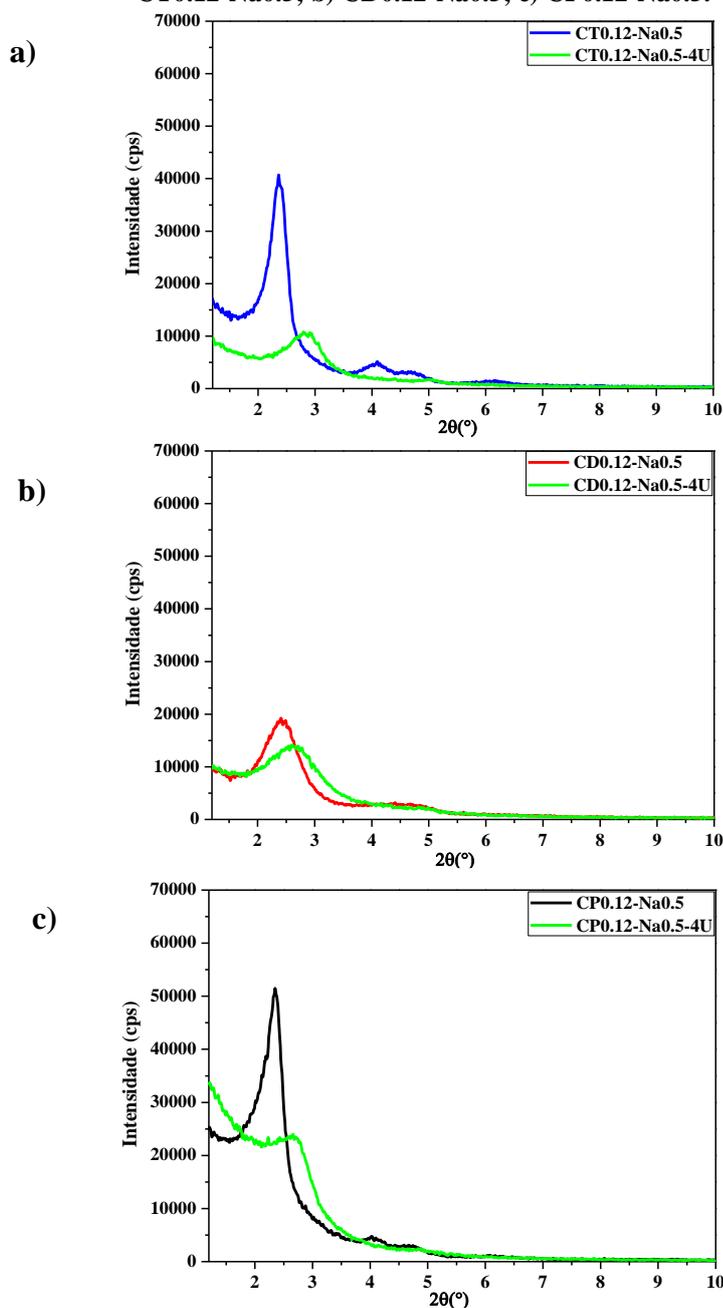


A sílica sintetizada com CPyBr (CP0.12-Na0.5) apresentou baixa atividade catalítica (1%), assim como as demais sintetizadas com este surfactante. O que pode ser decorrente da menor razão molar de cátions por sílica (Tabela 22) calculados após a análise termogravimétrica da CP0.12-Na0.5, acarretando uma diminuição do número de ânions silóxi (sítios catalíticos). Além disso, parte dos sítios podem não estar acessíveis para que a reação ocorra. Já a sílica híbrida CD0.12-Na0.5, mesmo não possuindo uma estrutura MCM-41 organizada (Figura 77), apresentou atividade catalítica no primeiro (~13%) e quarto uso (~5%) praticamente idêntica a sílica CT0.12-Na0.5. Os testes catalíticos para as sílicas CT0.12-Na0.5 e CD0.12-Na0.5 resultaram, respectivamente, em uma perda de 52% e 61%, da atividade no quarto uso consecutivo, enquanto para a sílica

padrão (CT0.4-NH12.5) essa perda foi de 60% e para a CD0.4-NH12.5 foi de 84%. Portanto, mesmo as sílicas CT0.12-Na0.5 e CD0.12-Na0.5 apresentando menor atividade inicial do que a sílica padrão CT0.4-NH12.5 e a CT0.2-NH12.5 (que possuem razão molar de cátions por sílica semelhante), foram mais estáveis cataliticamente.

Realizou-se a difratometria de raios X (DRX) das sílicas híbridas após o quarto uso na reação modelo de transesterificação (CT0.12-Na0.5-4U, CD0.12-Na0.5-4U e CP0.12-Na0.5-4U) (Figura 81).

Figura 81. Difratogramas das sílicas sem uso e após o quarto uso na reação modelo: a) CT0.12-Na0.5; b) CD0.12-Na0.5; c) CP0.12-Na0.5.



Os difratogramas das sílicas híbridas CT0.12-Na0.5-4U e CP0.12-Na0.5-4U (Figura 81 a e Figura 81c) apresentaram perda de organização na estrutura MCM-41 após a reação catalítica, com o desaparecimento dos picos referentes aos planos secundários (110), (200) e (210). Além disso, houve o alargamento e deslocamento do pico referente ao plano principal (100) para ângulos maiores. A sílica sintetizada com CADMABr após quatro usos na reação modelo (CD0.12-Na0.5-4U) teve menor intensidade relativa. A Tabela 23 relaciona os parâmetros estruturais das sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Burkett, Sims e Mann (1996), tal como sintetizadas e após o quarto uso na reação modelo.

Tabela 23. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX.

Sílicas	2 θ (°)	d ₁₀₀ (nm)	IR (%)
CP0.12-Na0.5	2,35	3,76	180
CP0.12-Na0.5-4U	2,66	-	83,9
CT0.12-Na0.5	2,36	3,74	143
CT0.12-Na0.5-4U	2,80	-	37,9
CD0.12-Na0.5	2,41	-	67,4
CD0.12-Na0.5-4U	2,59	-	49,5

*Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5

Observa-se na Tabela 23 que a sílica CT0.12-Na0.5-4U teve a maior perda de intensidade relativa (105%), seguida pela sílica CP0.12-Na0.5-4U com 96%. Para as três sílicas após o teste catalítico houve o deslocamento do pico principal para ângulos maiores, indicando uma possível contração dos poros. O menor valor de intensidade relativa das sílicas e o deslocamento citado deve-se à perda de material orgânico ao longo dos quatro usos.

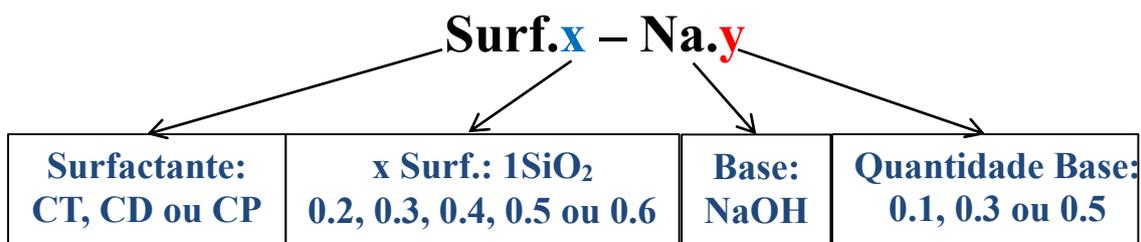
5.2.4 Método de Araújo et al., 2013 substituindo NH₄OH por NaOH

As sínteses realizadas pelo método modificado de Burkett, Sims e Mann (1996) tiveram como objetivo obter a MCM-41 utilizando NaOH para os surfactantes CTABr, CADMABr e CPyBr na mesma temperatura e tempo de síntese do método de Araújo et al. (2013). Como os resultados foram satisfatórios para a formação da MCM-41 usando o primeiro método, avaliou-se o método de Araújo et al. (2013) substituindo o NH₄OH

por NaOH, inicialmente na proporção de 0,5 NaOH: 1 SiO₂. Manteve-se as condições de síntese em 30 °C e 2 horas, variando a proporção de NaOH (0,1; 0,3 e 0,5) e de CTABr (0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6). Essa modificação da basicidade de síntese das sílicas híbridas foi realizada com o objetivo de aumentar a quantidade de cátions por sílica e consequentemente, a quantidade de sítios catalíticos. Visto que a basicidade da dispersão influencia no N_{agg} (quantidade de cátions contidos em uma micela) dos surfactantes, que durante a síntese dará origem aos poros das sílicas, como já apresentado na discussão da Figura 66.

Além disso, também foi realizada a modificação do surfactante padrão CTABr por CADMABr ou CPyBr na proporção molar de 0,5 ou 0,4 Surfactante: 0,5 NaOH: 1 SiO₂. A nomenclatura adotada para descrever as sílicas sintetizadas por este método está exemplificada na Figura 82, considerando que CT representa as sínteses com CTABr, CD as com CADMABr e CP as sínteses com CPyBr. A letra *x* na nomenclatura (Figura 82) indica a proporção molar de surfactante utilizada na síntese (*x* = 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 ou 0,6) e *y* a proporção de base NaOH (*y* = 0,1, 0,3 ou 0,5). Após a realização dos testes catalíticos será acrescentado na nomenclatura das sílicas -4U, para indicar que aquela sílica foi submetida a quatro usos na reação modelo de transesterificação.

Figura 82. Nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Araújo et al. 2013 modificado com NaOH, (Surf.: CT para CTABr; CD para CADMABr e CP para CPyBr).



Os difratogramas das sílicas híbridas sintetizadas com CTABr e hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes proporções molares estão apresentadas na Figura 83 e Figura 84.

Figura 83. Difratogramas das sílicas híbridas CT_x-Na_y: a) x= 0.2 ou 0.3 e y=0.5; b) x= 0.4, 0.5 ou 0.6 e y=0.5.

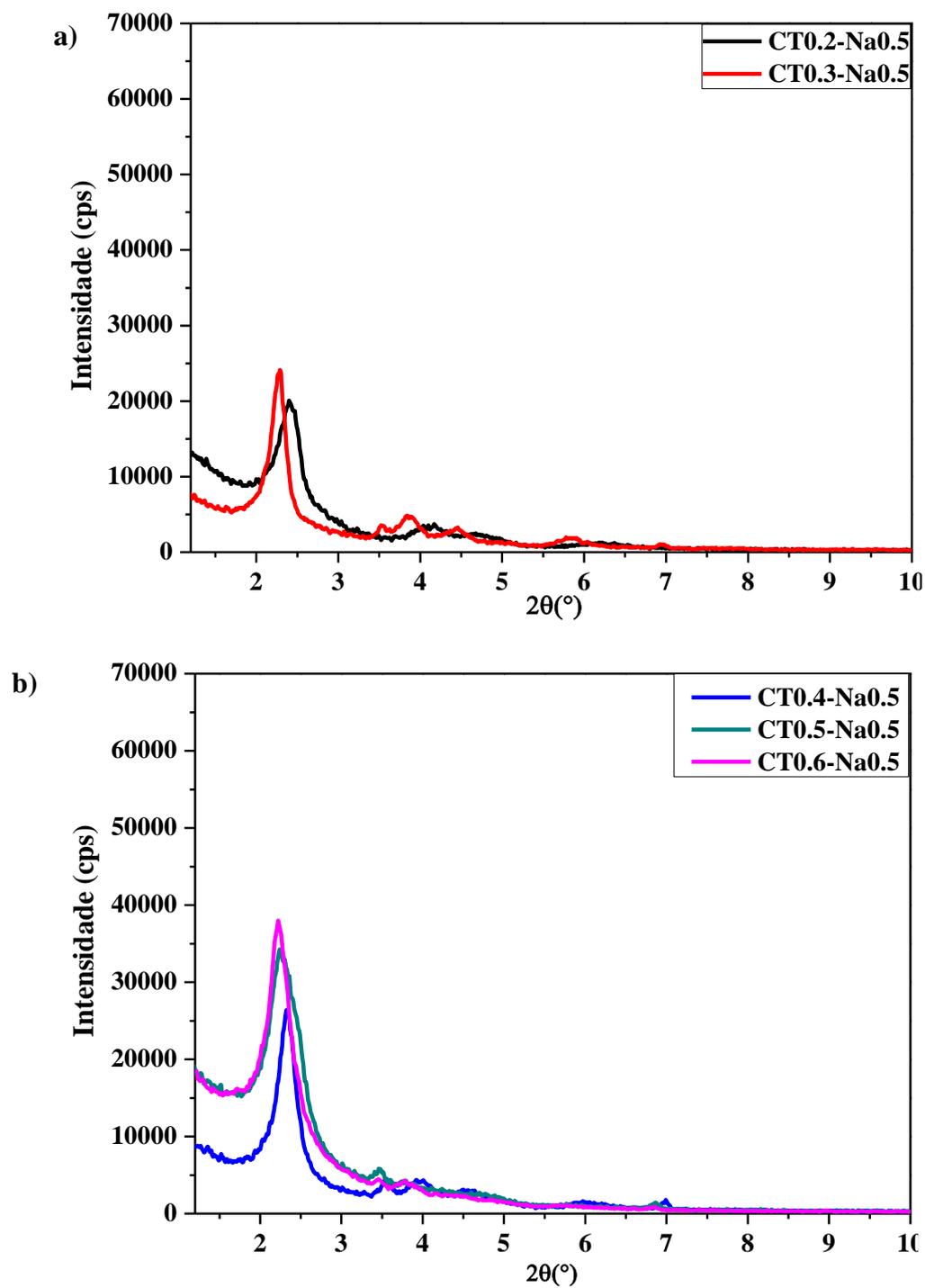
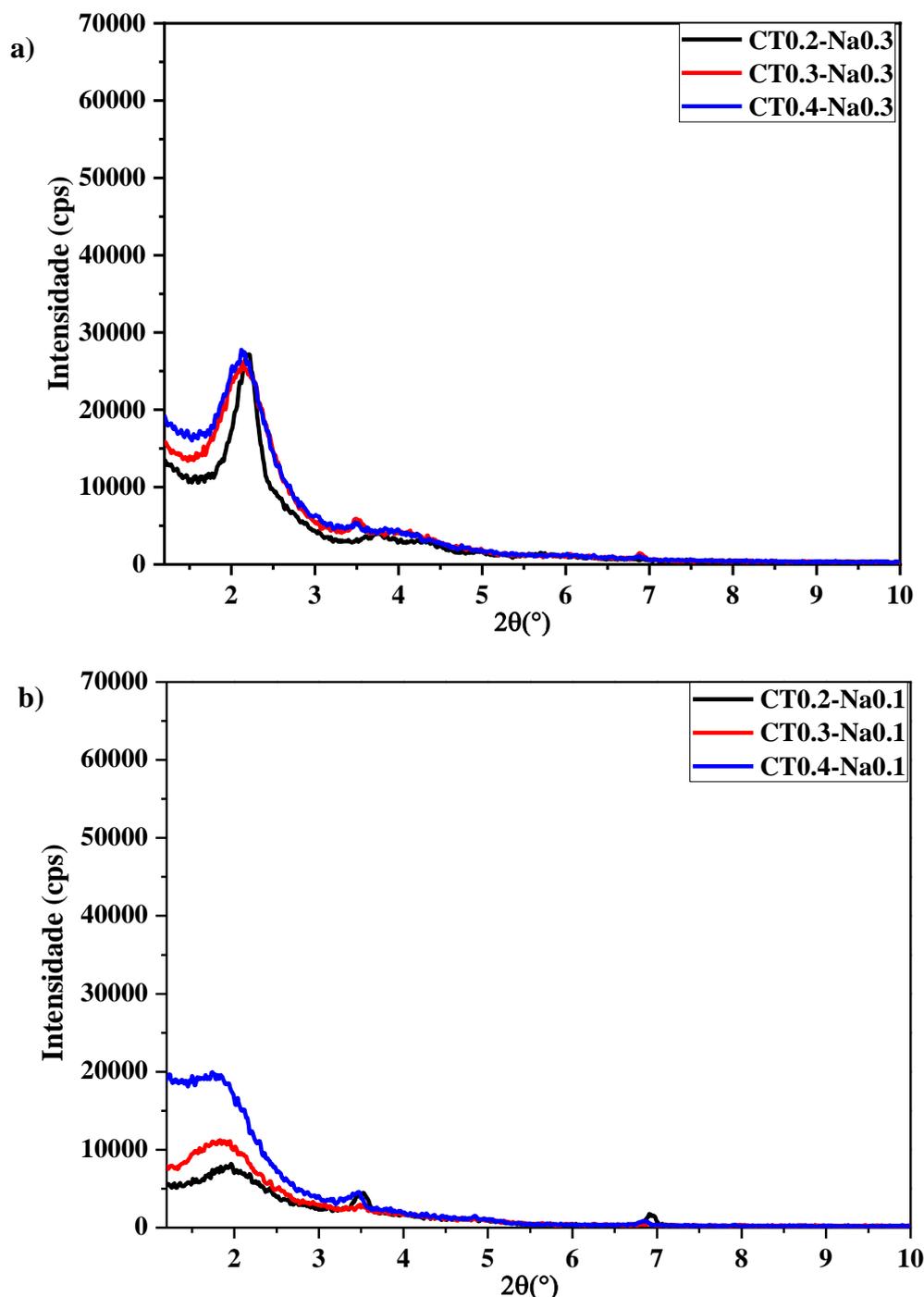


Figura 84. Difratogramas das sílicas híbridas CT_x-Na_y: c) x= 0.4, 0.3 ou 0.2 e y = 0.3; d) x= 0.4, 0.3 ou 0.2 e y = 0.1.



Os resultados de difratometria de raios X apresentados na Figura 83a e Figura 83b mostram que houve a formação da estrutura MCM-41 utilizando 0,5 NaOH: 174 H₂O (pH_i ≅ 13,8) para todas as proporções de CTABr (x CTABr : 1 SiO₂, x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6). Neste caso, houve a formação dos picos referentes aos quatro planos característicos da estrutura (plano (100), (110), (200) e (210)) e o pico principal teve um

aumento da intensidade com o aumento da proporção molar de surfactante na síntese. As sílicas CT0.3-Na0.5, CT0.4-Na0.5, CT0.5-Na0.5 e CT0.6-Na0.5 apresentaram, além dos quatro picos principais, um pico em $2\theta \cong 6,9^\circ$ referente ao plano (300) (Figura 9a). Esse resultado indica que há uma maior quantidade de poros dispostos de forma hexagonal a longo alcance, porém essas sílicas também apresentaram um pico em $2\theta \cong 3,5^\circ$ referente ao plano (321) da estrutura MCM-48, como pode-se ver na comparação realizada com um padrão da MCM-41 e MCM-48 (Apêndice G). Além dessa comparação, verificou-se a relação entre as distâncias interplanares teóricas (d_{hkl}) e as distâncias calculadas para cada sílica híbrida. Segundo Deekamwong et al., (2017), os cátions Na^+ podem afetar a densidade de carga da interface entre os íons oriundos do surfactante utilizado e os silicatos, de forma a modificar a formação da estrutura mesoporosa, o que justificaria a modificação da estrutura com a substituição da fonte de hidroxilas. Para as sílicas CTx-Na0.5, o aumento da quantidade de surfactante na síntese (x variando de 0.2 até 0.6) nota-se um deslocamento para ângulos menores, indicando uma possível expansão dos poros.

Ao diminuir a proporção de NaOH: 174 H_2O para 0,3 ($\text{pH} \cong 13$) e avaliar o aumento da proporção molar de CTABr (Figura 84a), observa-se que somente a sílica CT0.2-Na0.3 apresentou estrutura MCM-41 com os picos referentes aos quatro planos característicos. As sílicas híbridas CTx-Na0.3 ($x = 0.2, 0.3$ e 0.4) apresentam um pico principal de mesma intensidade, mas com as maiores proporções molares de surfactante (0,3 ou 0,4 CTABr: 1 SiO_2) houve um alargamento desse pico. Além disso, os difratogramas das sílicas CT0.3-Na0.3 e CT0.4-Na0.3 possuem picos em $2\theta \cong 3,5^\circ$ referente ao plano (321) da estrutura MCM-48 (assim como as sílicas CT0.3-Na0.5, CT0.4-Na0.5 e CT0.5-Na0.5) e outro pico em $2\theta \cong 6,9^\circ$ referente ao plano (300). Trata-se, portanto de um material mesoporoso com baixa organização hexagonal devido a presença do pico com formato alargado em $2\theta \cong 2,4^\circ$ e de baixa intensidade (semelhante ao da Figura 9b3), mas a presença dos picos em $2\theta \cong 3,5^\circ$ e $6,9^\circ$ indicam que há alguma organização dos poros.

Na Figura 84b estão os difratogramas das sílicas híbridas sintetizadas com proporção molar de 0,1 NaOH: 174 H_2O ($\text{pH} \cong 12,5$). Nota-se que não houve a formação da MCM-41 para as proporções de x CTABr :1 SiO_2 avaliadas ($x = 0,2; 0,3$ ou $0,4$). A concentração molar de surfactante possivelmente não foi adequada para a evolução do mecanismo cooperativo nesta concentração de NaOH e conseqüentemente a formação da

estrutura MCM-41 em apenas 2 horas de síntese. Nesses difratogramas observa-se também picos em $2\theta \cong 3,5^\circ$ e $6,9^\circ$ como as sílicas híbridas sintetizadas com maior basicidade (0,5 e 0,3 NaOH:174 H₂O), além do pico alargado em $2\theta \cong 2^\circ$.

A Tabela 24 contém os parâmetros estruturais das sílicas híbridas MCM-41 sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) substituindo NH₄OH por NaOH, cujos difratogramas estão na Figura 83 e Figura 84.

Tabela 24. Parâmetros estruturais das sílicas CT_x-Na_y (x= 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 e y =0.5, 0.3, 0.1).

Sílicas	2θ (°)	d ₁₀₀ (nm)	IR(%)
CT_x-Na0.5			
0.6	2,22	3,98	133
0.5	2,24	3,94	120
0.4	2,33	3,79	92,3
0.3	2,29	3,86	84,4
0.2	2,40	3,68	70,3
CT_x-Na0.3			
0.4	2,12	-	97,1
0.3	2,13	-	95,1
0.2	2,21	3,99	91,6
CT_x-Na0.1			
0.4	1,74	-	69,7
0.3	1,84	-	39,3
0.2	1,96	-	28,7

***Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5**

As sílicas CT0.2-Na0.5, CT0.3-Na0.5, CT0.4-Na0.5, CT0.5-Na0.5 e CT0.6-Na0.5 apresentaram valores crescentes de IR(%) acompanhando o aumento da proporção molar de surfactante na síntese, ou seja, a mesma tendência observada para as sílicas híbridas CT_x-NH12.5 (x = 0.5, 0.4, 0.3, 0.1). A CT0.4-Na0.5 e CT0.5-Na0.5 (Tabela 24) comparadas às sílicas CT0.4-NH12.5 e CT0.5-NH12.5 (Tabela 12) apresentaram menores valores de intensidade relativa (27% e 8%, respectivamente), enquanto a CT0.2-Na0.5 apresenta IR(%) superior (7%) a CT0.2-NH12.5. Essa redução na intensidade relativa ao pico principal possivelmente deve-se ao aparecimento de uma

mistura de fase nas sílicas CT0.4-Na0.5 e CT0.5-Na0.5 e menor quantidade de planos (100). Observa-se também na Tabela 24, que as sílicas híbridas com proporção 0,3 NaOH: 174 H₂O apresentaram valores próximos de IR(%), embora apenas a CT0.2-Na0.3 tenha a estrutura MCM-41. Entre o conjunto de sílicas híbridas caracterizadas na Tabela 24, as CT_x-Na0.1 foram as que apresentaram menor intensidade relativa (< 70%). Em todas as sínteses, independente da proporção molar de NaOH: 1 SiO₂, observa-se o deslocamento do pico principal para ângulos 2θ menores com o aumento da proporção x CTABr: 1 SiO₂, indicando uma possível expansão dos poros das sílicas híbridas.

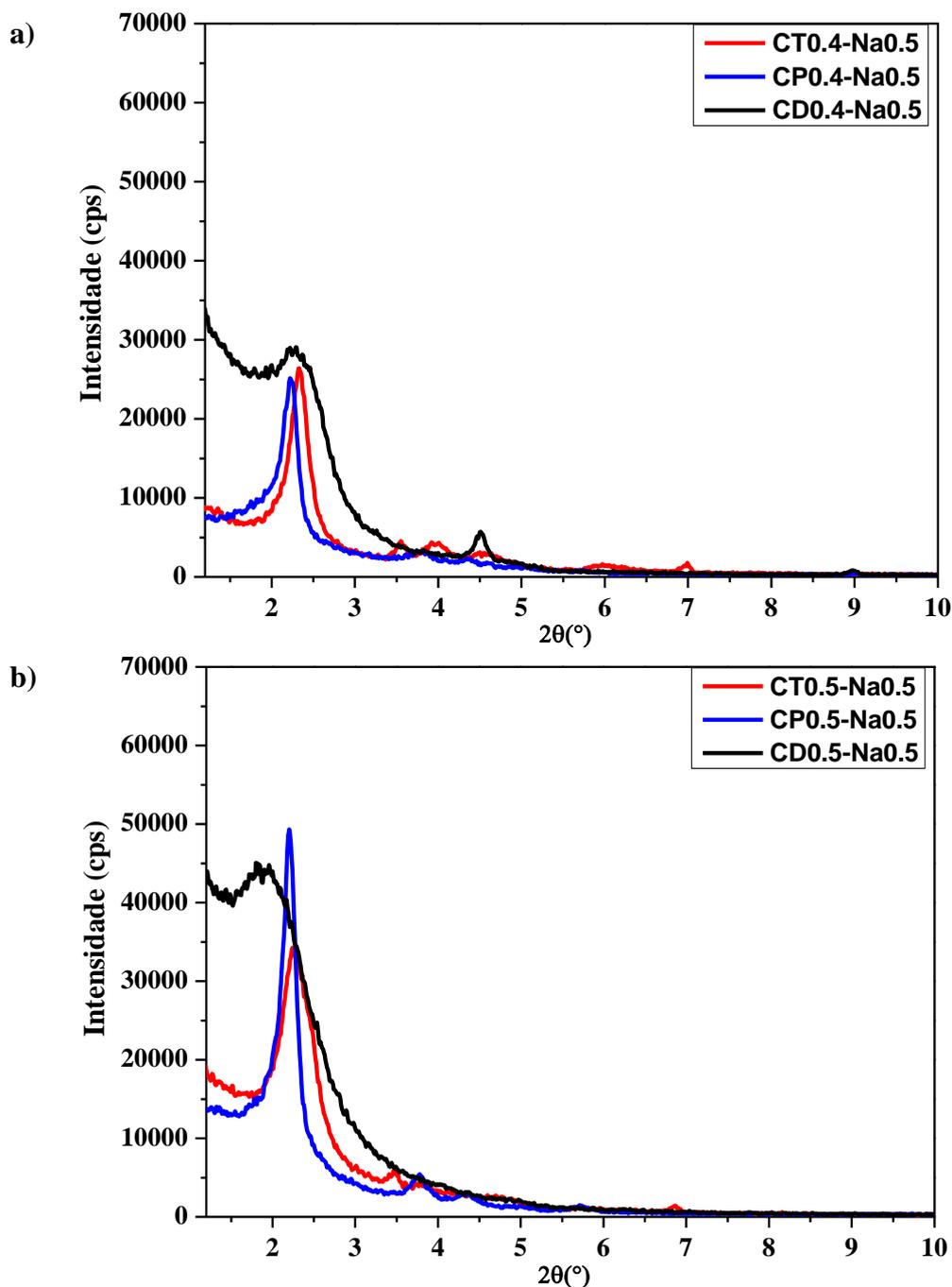
O rendimento mássico (R(%)) em SiO₂ das sínteses realizadas pelo método de Araújo et al. (2013) modificando a fonte de hidroxilas estão listados no Apêndice C. O rendimento obtido para a CT0.6-Na0.5 foi de aproximadamente 80% e esse valor diminuiu até 76% com a redução da proporção molar de CTABr nas sínteses (CT_x-Na0.5). Esse resultado foi inferior ao da sílica CT0.5-NH12.5 obtida com a maior proporção x CTABr: 1 SiO₂ avaliada no método de Araújo et al. (2013) modificado, devido ao aumento da basicidade da mistura de síntese e a presença dos cátions Na⁺. Além disso, com a redução da proporção molar de 0,5 NaOH: SiO₂ para 0,1 NaOH: SiO₂ nota-se que um aumento de 20% no valor de R(%), que possivelmente foi devido a menor basicidade da mistura de síntese.

A Figura 85 apresenta os difratogramas das sílicas híbridas sintetizadas com diferentes surfactantes catiônicos x Surf.: 1 SiO₂ (Surf.= CT, CD ou CP e x = 0,4 ou 0,5) para a proporção molar 0,5 NaOH: 1 SiO₂.

Os difratogramas das sílicas híbridas CT_x-Na0.5 e CP_x-Na0.5, com x = 0.4 ou 0.5 (Figura 85a e Figura 85b), possuem os picos característicos da estrutura MCM-41, porém a CP0.4-Na0.5 e CP0.5-Na0.5 não apresentaram picos em 2θ ≅ 6,9° referente ao plano (300) dessa estrutura (Figura 9a). Além disso, as sílicas híbridas CP0.4-Na0.5 e CP0.5-Na0.5 não apresentaram a mistura de fases verificada para as CT_x-Na0.5 (x = 0.4 ou 0.5), com a presença do pico em 2θ ≅ 3,5° referente ao plano (321) da MCM-48. Para a proporção molar de 0,5 Surf.: 1 SiO₂ (Surf.= CT ou CP), a sílica híbrida com CPy⁺ teve maior intensidade para o pico principal referente ao plano (100) e um pequeno deslocamento para ângulo 2θ menor. As sílicas CT0.4-Na0.5 e CP0.4-Na0.5 não apresentaram uma variação tão pronunciada na intensidade deste pico, indicando que a organização das sílicas com CPy⁺ são favorecidas com o aumento da proporção molar de

0,4 para 0,5 CPyBr: 1 SiO₂. A mesma tendência foi verificada para as sílicas híbridas sintetizadas com CTABr e CPyBr com o método de Araújo et al. (2013) modificado (Figura 48).

Figura 85. Difratograma das sílicas Surf.x-Na0.5 (Surf.: CT, CD ou CP): a) x = 0.4 e b) x = 0.5.



Os difratogramas das sílicas com CADMA⁺, CD0.4-Na0.5 (Figura 85a) e CD0.5-Na0.5 (Figura 85b), mostram que não houve a formação da estrutura MCM-41 organizada em nenhuma das proporções avaliadas. Apenas o difratograma da

CD0.4-Na0.5 possui picos em $2\theta \cong 4,5^\circ$ que podem ser referentes ao plano (200) da estrutura MCM-41 (Apêndice G, relação entre $d_{100}/d_{200} = 2$) e 9° relacionados a alguma organização de poros não identificada. Ambas sílicas CD0.4-Na0.5 e CD0.5-Na0.5 podem ser consideradas um material mesoporoso sem organização definida. O mesmo ocorreu para a sílica híbrida sintetizada com CADMABr no método modificado de Burkett, Sims e Mann (1996) (Figura 77), possivelmente esse surfactante em meio aquoso contendo Na^+ não consiga interagir com as espécies de silicato e se reorganizar de forma hexagonal. Nota-se que não será possível comparar as sílicas CD0.5-Na0.5 (Figura 85b) e a CD0.5-NH12.5 (Figura 48a), quanto a estrutura por exemplo, apesar da mesma concentração molar de CADMABr utilizada em suas sínteses ($0,128 \text{ mol.L}^{-1}$). Para maiores conclusões sobre a influência da modificação da fonte de hidroxilas neste caso ficaria como sugestão para trabalhos futuros avaliar o CADMABr com diferentes proporções de síntese $x\text{CD}: y\text{NaOH}$ ($x \geq 0,6$ e $y = 0,5; 0,3$ e $0,1$).

A Tabela 25 contém os parâmetros estruturais das sílicas híbridas CTx-Na0.5, CDx-Na0.5 e CPx-Na0.5 com $x = 0.4$ ou 0.5 , cujos difratogramas estão na Figura 85.

Tabela 25. Parâmetros estruturais das sílicas Surf.x-Na0.5 (Surf.: CT, CD ou CP; x: 0.4, 0.5).

Sílicas	2θ ($^\circ$)	d_{100} (nm)	IR(%)
CTx-Na0.5			
0,5	2,24	3,94	120
0,4	2,33	3,79	92,3
CDx- Na0.5			
0,5	1,80	-	158
0,4	2,26	-	100
CPx- Na0.5			
0,5	2,20	4,02	173
0,4	2,20	4,02	87,9

***Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5**

A intensidade relativa (IR (%)) da sílica CP0.5-Na0.5 (Tabela 25) foi superior à da sílica com CTA^+ na mesma proporção molar de surfactante, em aproximadamente 50%, e foi o maior valor obtido entre as sílicas Surf.x-Na0.5 (Surf.= CT e CP, $x = 0.4$ e 0.5) com estrutura MCM-41. Houve um aumento na intensidade relativa com o aumento da proporção molar de Surf.: 1 SiO_2 , de 85% para as sílicas com CPy^+ e de apenas 28%

para as com CTA^+ . A CP0.4-Na0.5 e CP0.5-Na0.5 (Tabela 25) apresentaram menores valores de intensidade relativa comparadas às sílicas CP0.4-NH12.5 e CP0.5-NH12.5 (Tabela 12). Nota-se na Tabela 25 um deslocamento do pico principal para ângulos 2θ menores com o aumento da cabeça hidrofílica do surfactante CPyBr indicando uma possível expansão dos poros da sílica CPx-Na0.5 ($x = 0.4$ ou 0.5). Apesar das sílicas CD0.4-Na0.5 e CD0.5-Na0.5 não apresentarem difratogramas típicos da estrutura MCM-41, duas tendências também foram observadas: a do aumento da IR(%) e do deslocamento do pico mais intenso para ângulos menores com o aumento da proporção de CADMABr na síntese.

O rendimento mássico ($R(\%)$), com base em SiO_2 , das sínteses variando a proporção molar e o tipo de surfactante (CDx-Na0.5 e CPx-Na0.5 , com $x = 0.4$ ou 0.5) também são apresentados no Apêndice C. Esses rendimentos apresentaram variações de até 12% para as sílicas híbridas contendo CADMA^+ em relação as sílicas CT0.5-Na0.5 e CP0.5-Na0.5 .

Outra caracterização realizada nas sílicas híbridas sintetizadas com hidróxido de sódio foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Primeiramente, das sílicas CT0.4-Na0.5 , CD0.4-Na0.5 e CP0.4-Na0.5 (Figura 86) para verificar a influência do método de síntese com NaOH e proporção padrão de surfactante (0,4 Surfactante:1 SiO_2) na forma das partículas. Além da influência do aumento da proporção molar de surfactante CTABr na CTx-Na0.5 (Figura 87).

A sílica híbrida CT0.4-Na0.5 (Figura 86a e Figura 86b) apresentou um aglomerado de partículas sem nenhuma definição na sua forma, já a CD0.4-Na0.5 (Figura 86c e Figura 86d) e CP0.4-Na0.5 (Figura 86e e Figura 86f) se difere por apresentar apenas uma superfície rugosa irregular sem partículas sobrepostas. Ou seja, a substituição do CTABr pelos surfactantes CADMABr ou CPyBr , mantendo as demais condições de síntese, levou a menor definição na forma das partículas (Figura 86). Essas micrografias diferem totalmente das obtidas pelo método de Araújo et al., (2013) modificado e mesma proporção molar de surfactante (Figura 54). Neste caso, a forma mais definida das partículas pode ser devido a influência da presença de NH_4^+ ou Na^+ na dispersão de síntese, sendo que os cátions Na^+ possivelmente desfavoreceram a definição da forma e o crescimento das partículas.

Figura 86. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas: (a) e (b) CT0.4-Na0.5; (c) e (d) CD0.4-Na0.5; (e) e (f) CP0.4-Na0.5.

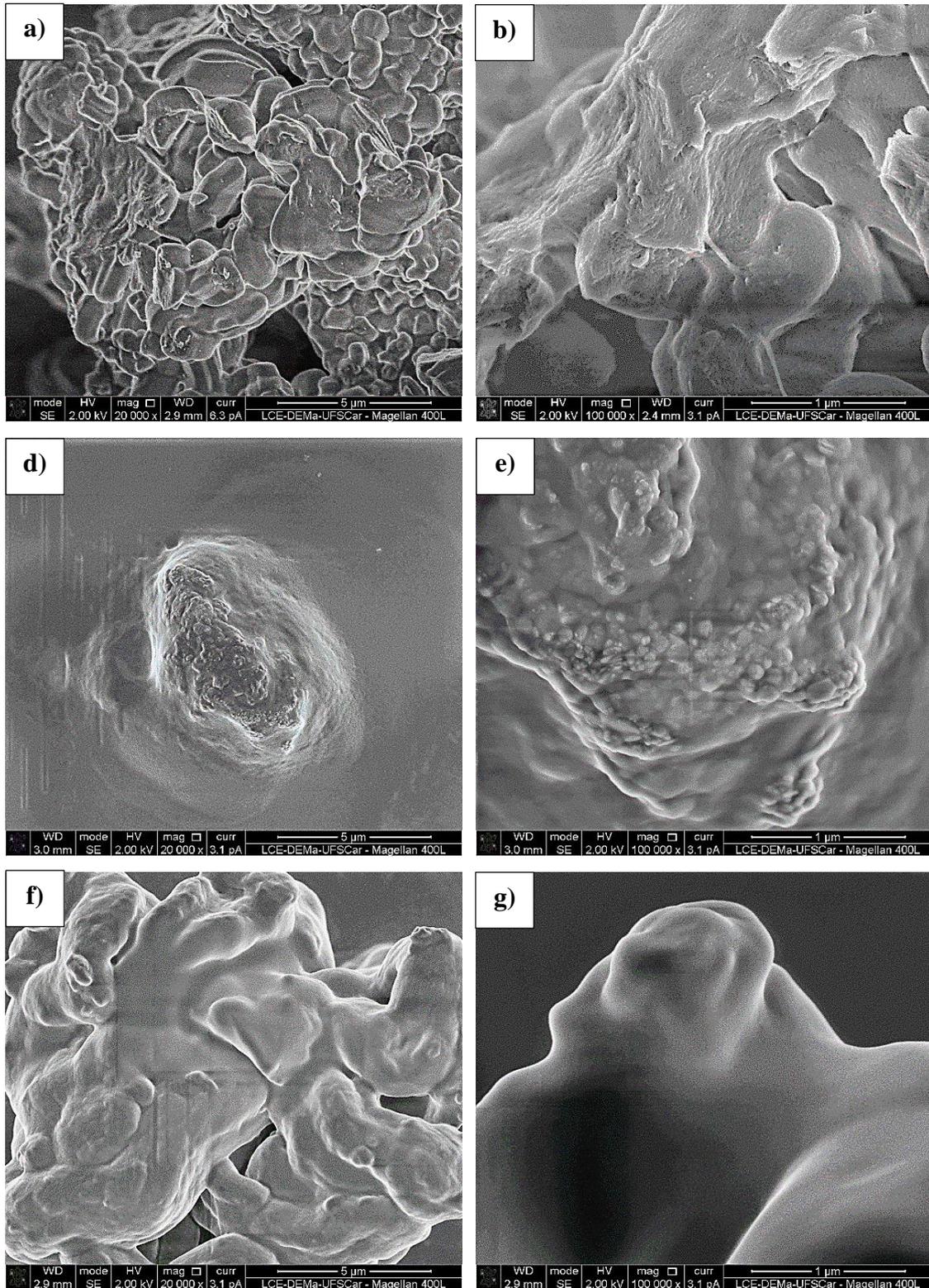
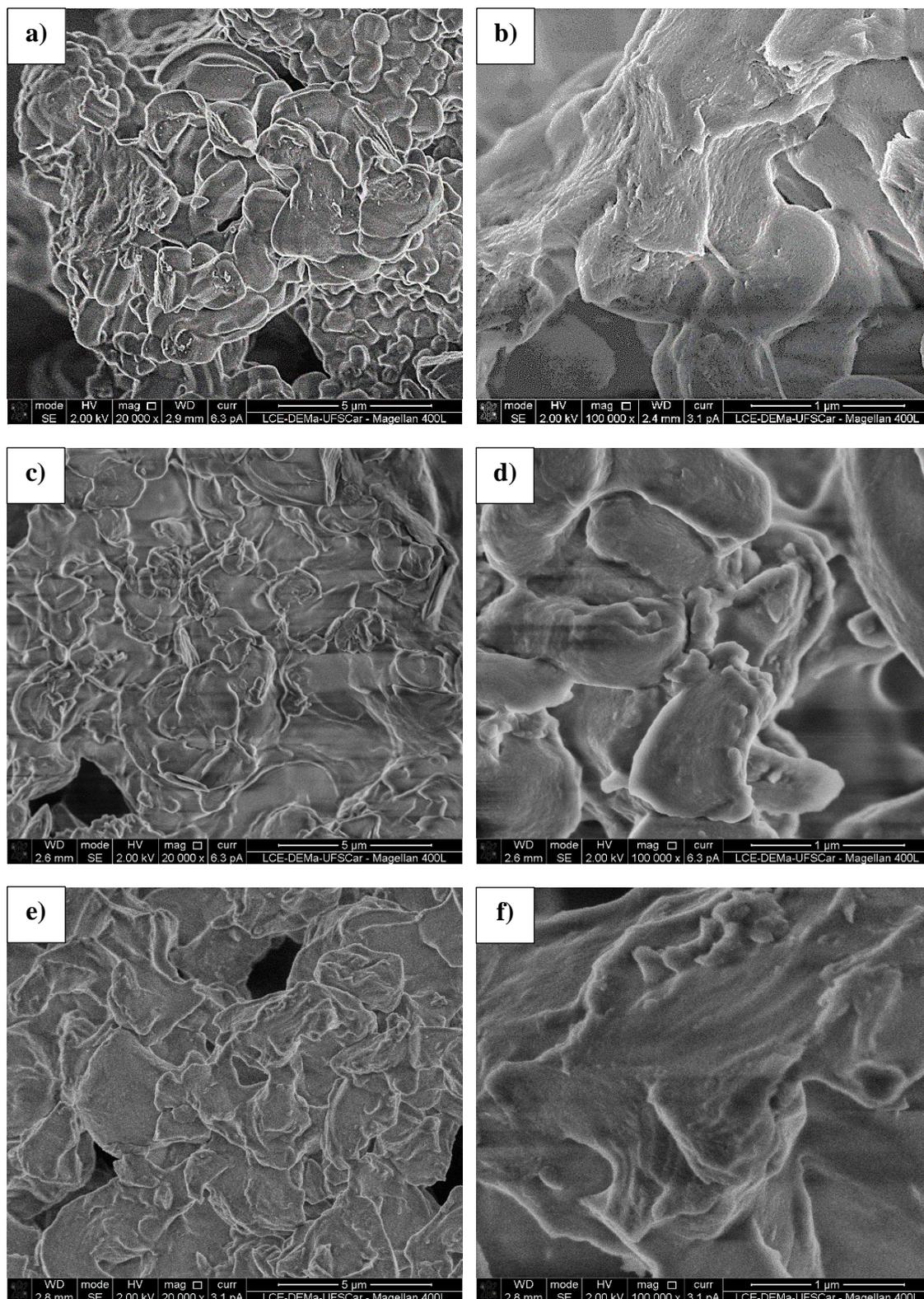


Figura 87. Micrografias eletrônicas de varredura da sílica com ampliações de 20000x e 100000x; (a) e (b) CT0.4-Na0.5; (c) e (d) CT0.5-Na0.5; (e) e (f) CT0.6-Na0.5.



Observa-se na Figura 87, que o aumento da proporção molar de CTABr: SiO₂ de 0,4 (Figura 87a e Figura 87b) para 0,5 (Figura 87c e Figura 87d) ou para 0,6 (Figura 87e

e Figura 87f) não foi suficiente para modificar a forma ou tamanho das partículas. Fato esse que ocorreu com a maior proporção de CTABr na síntese das sílicas híbridas pelo método de Araújo et al. (2013) (Figura 55c e Figura 55d), confirmando que a forma das partículas foi influenciada pela presença de Na^+ na dispersão de síntese.

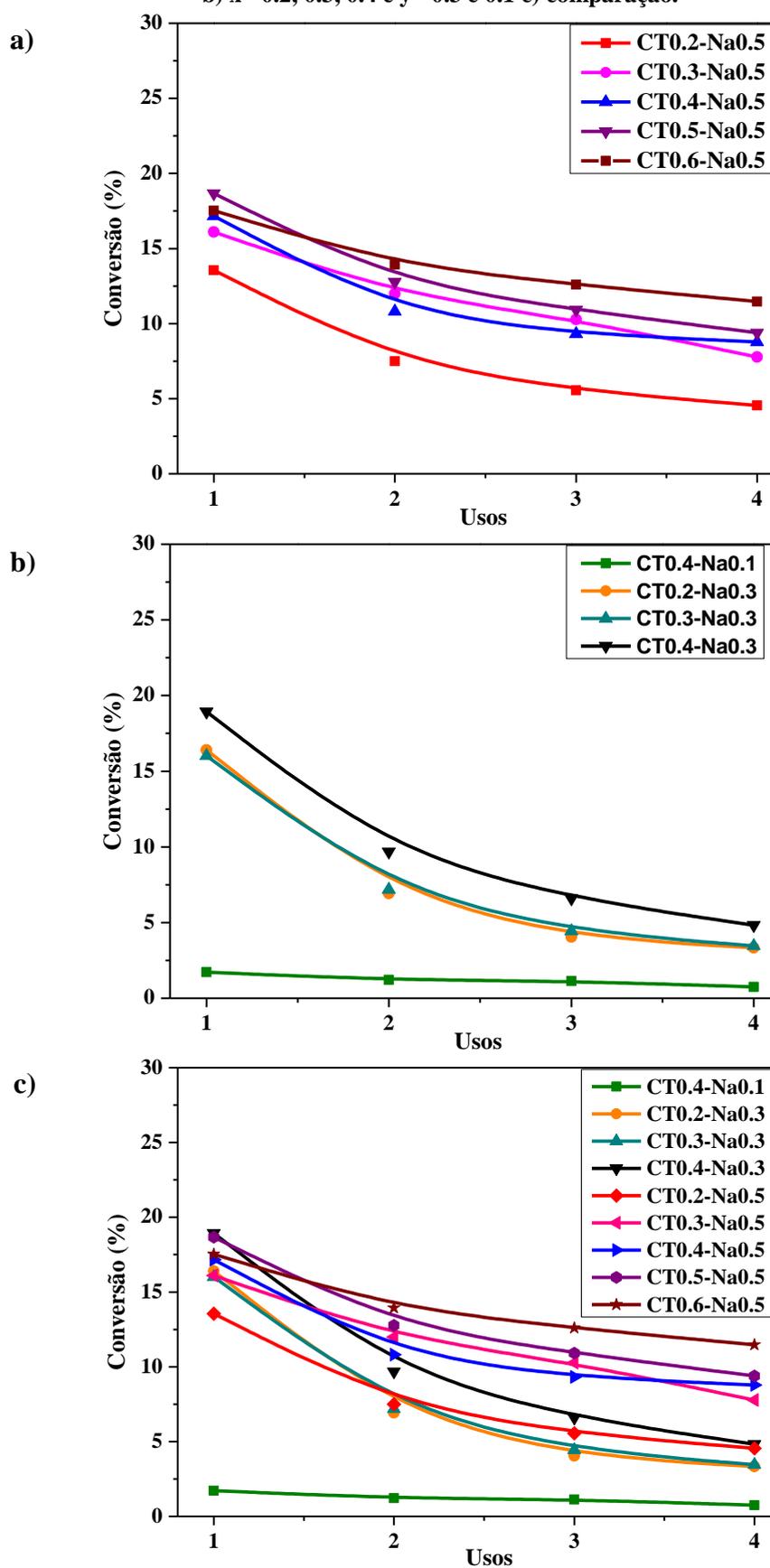
5.2.4.1. Avaliação Catalítica

Após a caracterização das sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) com NaOH, realizou-se a avaliação catalítica na reação modelo de transesterificação (Figura 88). Assim foi possível verificar a estabilidade em relação as demais sílicas sintetizadas pelo método modificado de Burkett, Sims e Mann (1996) e de Araújo et al. (2013) com NH_4OH .

Todos os valores médios de conversão (%) apresentados na forma de gráfico neste tópico foram colocadas no Apêndice F (Tabela 42 e Tabela 43), para melhor comparação das percentagens obtidas durante cada um dos quatro usos sucessivos utilizando sílicas híbridas como catalisador.

Observa-se na Figura 88a que a não houve variação na atividade inicial das sílicas CT0.6-Na0.5 (17,5%), CT0.5-Na0.5 (18,7%) e CT0.4-Na0.5 (17,2%), devido ao desvio padrão de até 1%, seguida pelas sílicas CT0.3-Na0.5 (16%) e CT0.2-Na0.5 (13,5%). A atividade catalítica inicial da CT0.4-Na0.5 e CT0.5-Na0.5 foi similar a das sílicas CT0.4-NH12.5 e CT0.5-NH12.5 sintetizadas pelo método de Araújo et al. (2013) modificado (Figura 56 e Figura 57a), mas apresentaram melhora na estabilidade após quatro usos. A diferença entre a conversão obtida no primeiro e no quarto uso na avaliação catalítica da CT0.5-Na0.5 e CT0.4-Na0.5 foi de 8 a 9%, ou seja, uma perda de 49 a 50% da conversão inicial, enquanto para a CT0.4-NH12.5 essa perda foi de 60%. Para a CT0.3-Na0.5 essa diferença foi de ~52% e para a CT0.2-Na0.5 foi superior a amostra padrão (~66%). Já para a CT0.6-Na0.5 a diferença foi ainda menor (6%) que da CT0.5-Na0.5, com perda de 34% da conversão inicial, mostrando que o aumento da proporção molar x CTABr: 1 SiO_2 para esse método de síntese com NaOH levou a melhora na estabilidade catalítica.

Figura 88. Conversões obtidas para as sílicas híbridas CTx-Nay: a) $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ e $y = 0.5$; b) $x = 0.2, 0.3, 0.4$ e $y = 0.3$ e 0.1 c) comparação.



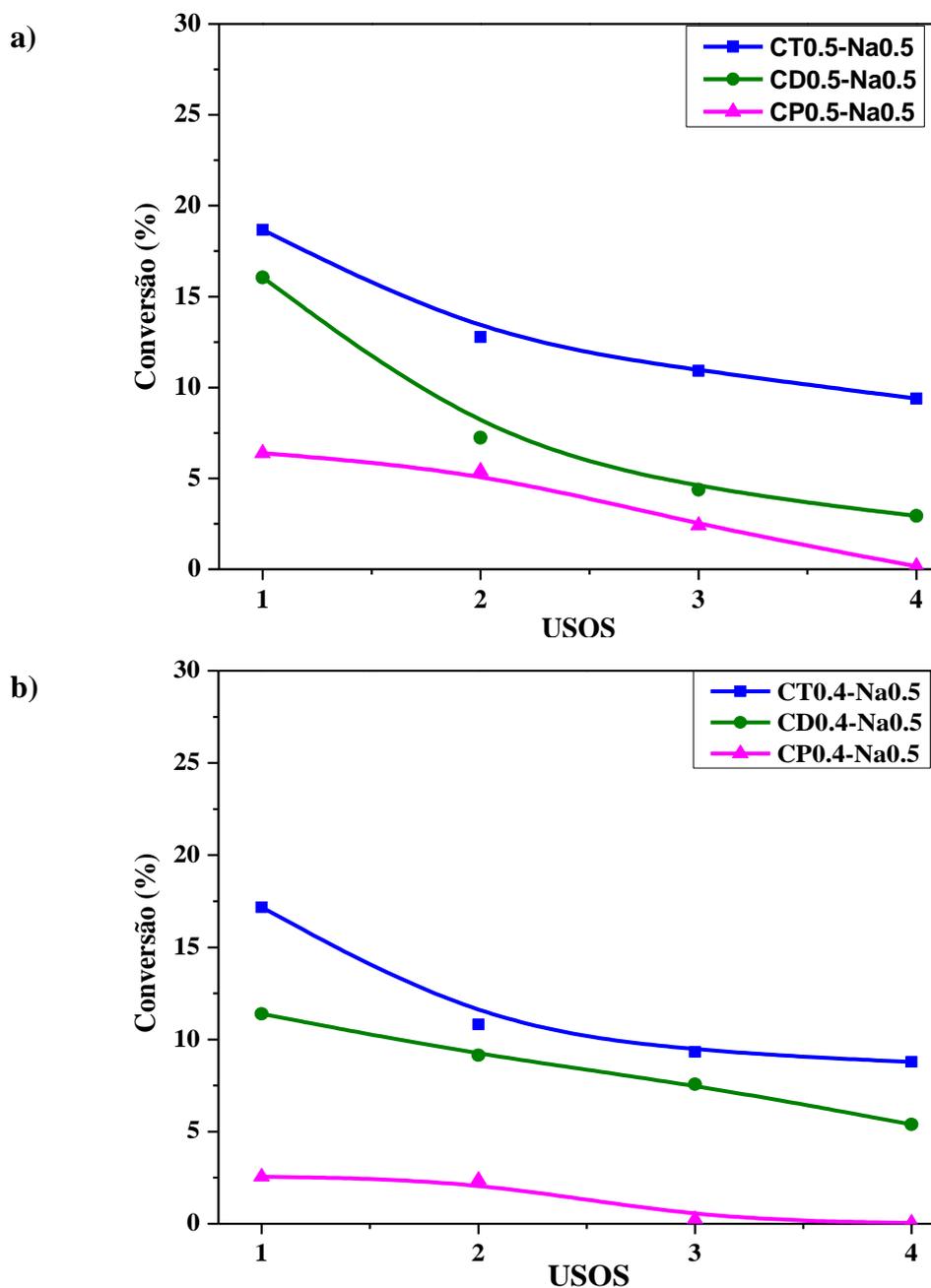
Com a diminuição da proporção molar de NaOH: 1 SiO₂ de 0,5 para 0,3 (Figura 88b), a sílica CT0.4-Na0.3 teve a maior atividade inicial (19%), mas também menor estabilidade (perda de 74% da conversão inicial) comparada a amostra padrão e a CT0.4-Na0.5. Para as sílicas CT0.2-Na0.3 e CT0.3-Na0.3 a atividade inicial e a estabilidade catalítica das sílicas foram praticamente iguais, apesar da diferença na estrutura das sílicas formadas (Figura 83c). A sílica CT0.4-Na0.1 teve a menor conversão inicial deste conjunto de sílicas avaliadas. Esta menor conversão obtida deve-se possivelmente a pequena quantidade de material orgânico presente na sua superfície e poros ou os sítios catalíticos existentes que não estão acessíveis para a reação. Não avaliou-se cataliticamente as sílicas CT0.3-Na0.1 e CT0.2-Na0.1, pois apresentaram difratogramas (Figura 83d) semelhantes ao da CT0.4-Na0.1 (sílica mesoporosa sem organização definida). Pode-se concluir pela Figura 88c que a estabilidade catalítica foi influenciada negativamente pela diminuição da proporção molar de NaOH, ou seja, da basicidade da mistura de síntese das sílicas híbridas.

As sílicas híbridas Surf.0.4-Na0.5 e Surf.0.5-Na0.5 sintetizadas com os surfactantes CTABr, CADMABr ou CPyBr também foram avaliadas cataliticamente na reação modelo de transesterificação e os valores médios encontram-se na Figura 89. Em todas essas reações o desvio padrão obtido foi menor que $\pm 1,5\%$.

Na Figura 89a e Figura 89b, nota-se que as sílicas com CTA⁺ tiveram maior atividade inicial e estabilidade do que as sílicas com CADMA⁺ ou CPy⁺. Esse resultado possivelmente deve-se a maior quantidade de material orgânico retido nesta sílica. As conversões iniciais das sílicas CT0.4-Na0.5 e CD0.4-Na0.5 variaram em ~6% e entre as CT0.5-Na0.5 e CD0.5-Na0.5 essa diferença foi menor (~3%). Essa diferença foi superior à verificada entre as sílicas CD_x-NH12.5 e CT_x-NH12.5 ($x = 0.4$ ou 0.5) que não ultrapassou 1,3%. A menor atividade da CD_x-Na0.5 em relação a CT_x-Na0.5 pode estar relacionada à pouca organização da estrutura formada (Figura 85), de forma que os sítios estejam inacessíveis ou de difícil acesso para os reagentes. Dentre as sílicas Surf._x-Na0.5 (Surf. = CT, CD ou CP; $x = 0.4$ ou 0.5), as sintetizadas com CPyBr apresentaram as menores atividades catalíticas iniciais (~2,6 e 6,4%), apesar de confirmada a formação de uma estrutura MCM-41 organizada (Figura 85). A baixa atividade catalítica também foi verificada nas sílicas híbridas com CPy⁺ obtidas com os demais métodos de síntese avaliados. Entretanto, entre todas essas sílicas híbridas a CP0.5-Na0.5 levou a maior conversão. Esse comportamento sugere que a maior basicidade e maior proporção molar

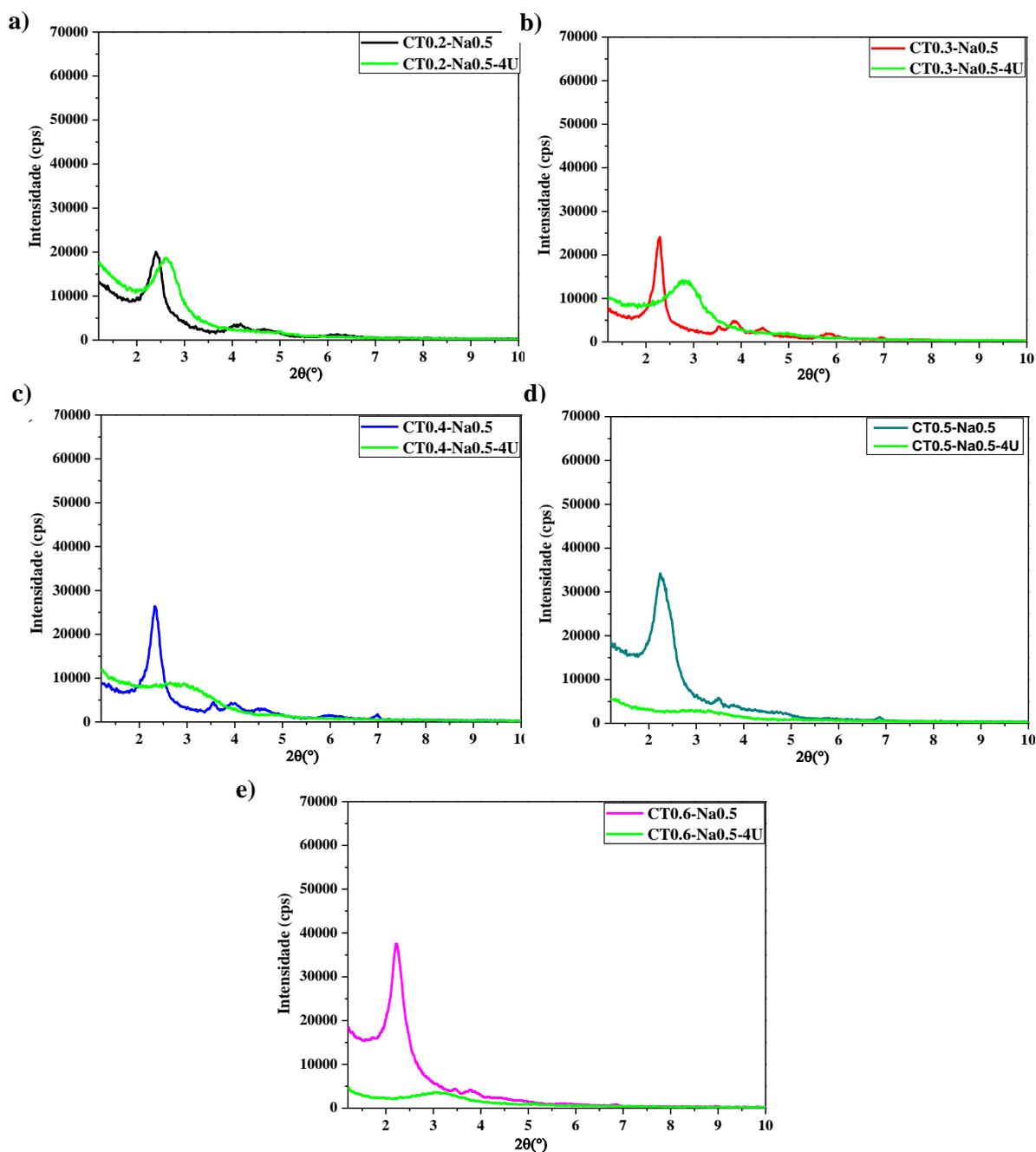
de CPyBr na mistura de síntese favoreceu o aumento da quantidade de material orgânico retido, ou melhorou a acessibilidade dos seus sítios catalíticos.

Figura 89. Conversões obtidas para as sílicas Surf.x-Na0.5 (Surf. = CT, CD ou CP; x= 0.4 ou 0.5).



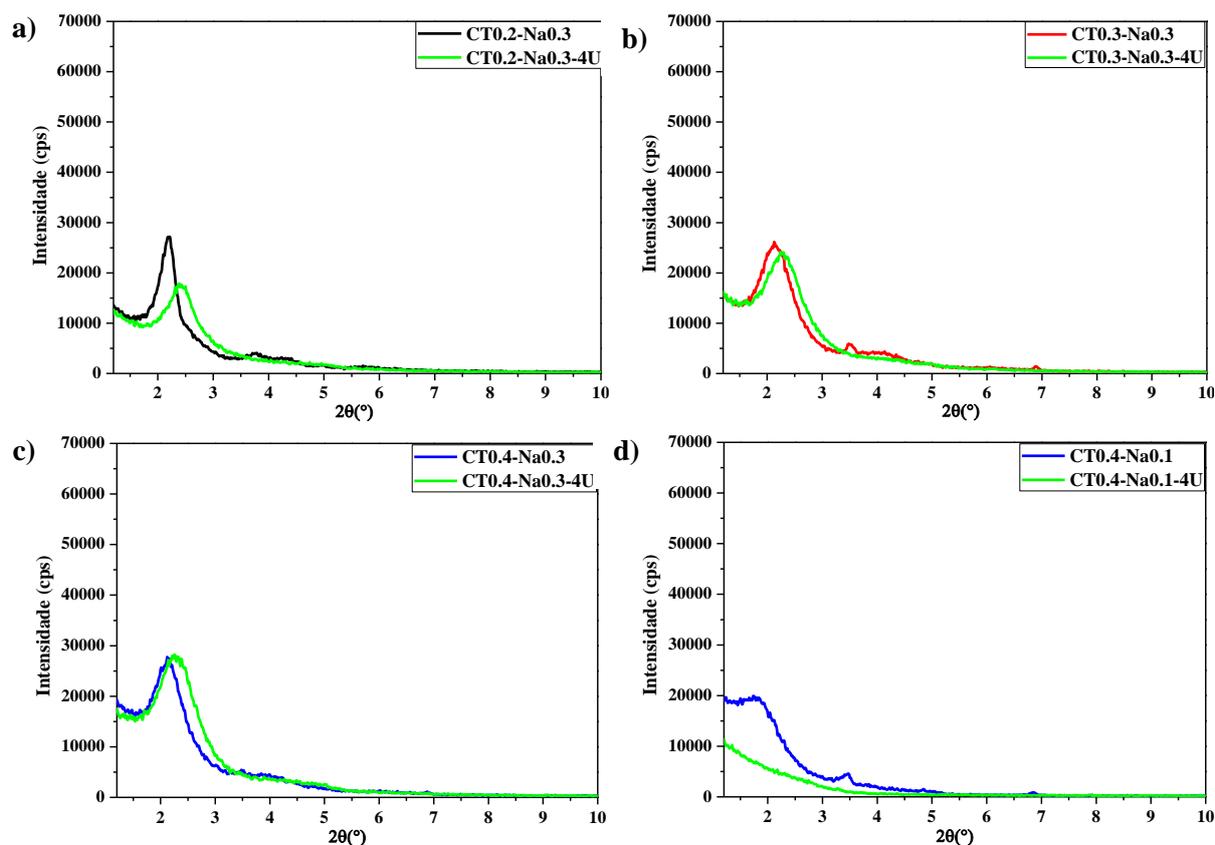
Todas as sílicas híbridas CTx-Nay (x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5 e 0.6; y= 0.1, 0.3 e 0.5) foram caracterizadas por difratometria de raios X após o quarto uso catalítico na reação modelo de transesterificação e comparada ao respectivo difratograma da sílica tal como sintetizada (Figura 90 e Figura 91).

Figura 90. Comparação dos difratogramas das sílicas híbridas antes e após o quarto uso na reação modelo: a) CT0.2-Na0.5; b) CT0.3-Na0.5; c) CT0.4-Na0.5; d) CT0.5-Na0.5; (e) CT0.6-Na0.5



Os difratogramas das sílicas híbridas CT_x-Na_{0.5}-4U após o quarto uso (Figura 90) mostram que houve perda de organização evidenciada pelo desaparecimento dos picos secundários e do pico referente a uma outra fase. Além da diminuição da intensidade e alargamento do pico principal em $2\theta \cong 2,3^\circ$. Essa diminuição da intensidade e alargamento foi gradativa, menor para a sílica CT0.2-Na0.5-4U e praticamente total para a CT0.6-Na0.5-4U, e foi acompanhada pelo deslocamento do único pico para 2θ maiores.

Figura 91. Comparação dos difratogramas das sílicas híbridas antes e após o quarto uso na reação modelo: a) CT0.2-Na0.3 e CT0.2-Na0.3-4U; b) CT0.3-Na0.3 e CT0.3-Na0.3-4U.



Nos difratogramas apresentados na Figura 91a, Figura 91b e Figura 91c, todas as sílicas CTx-Na0.3 e CTx-Na0.3-4U apresentaram alguma perda de organização e deslocamento do pico principal para 2θ maiores. No difratograma da CT0.2-Na0.3-4U (Figura 91a) não há a presença dos picos secundários da estrutura MCM-41, ocorreu também a diminuição da intensidade e alargamento do pico principal. As demais sílicas sintetizadas com 0,3 de NaOH (Figura 91b e Figura 91c) tiveram difratogramas com pouca ou nenhuma diminuição de intensidade do único pico em $2\theta \cong 2,3^\circ$. Na Figura 91d estão os difratogramas das sílicas híbridas CT0.4-Na0.1 e CT0.4-Na0.1-4U e observa-se que houve a perda total da baixa organização presente na sílica tal como sintetizada.

A Tabela 26 contém os parâmetros estruturais das sílicas híbridas após a avaliação catalítica, para melhor avaliar a perda de organização sugerida nos difratogramas da Figura 90 e Figura 91.

Tabela 26. Parâmetros estruturais das sílicas CT_x-Na_y: x= 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 e y = 0.1, 0.3 e 0.5.

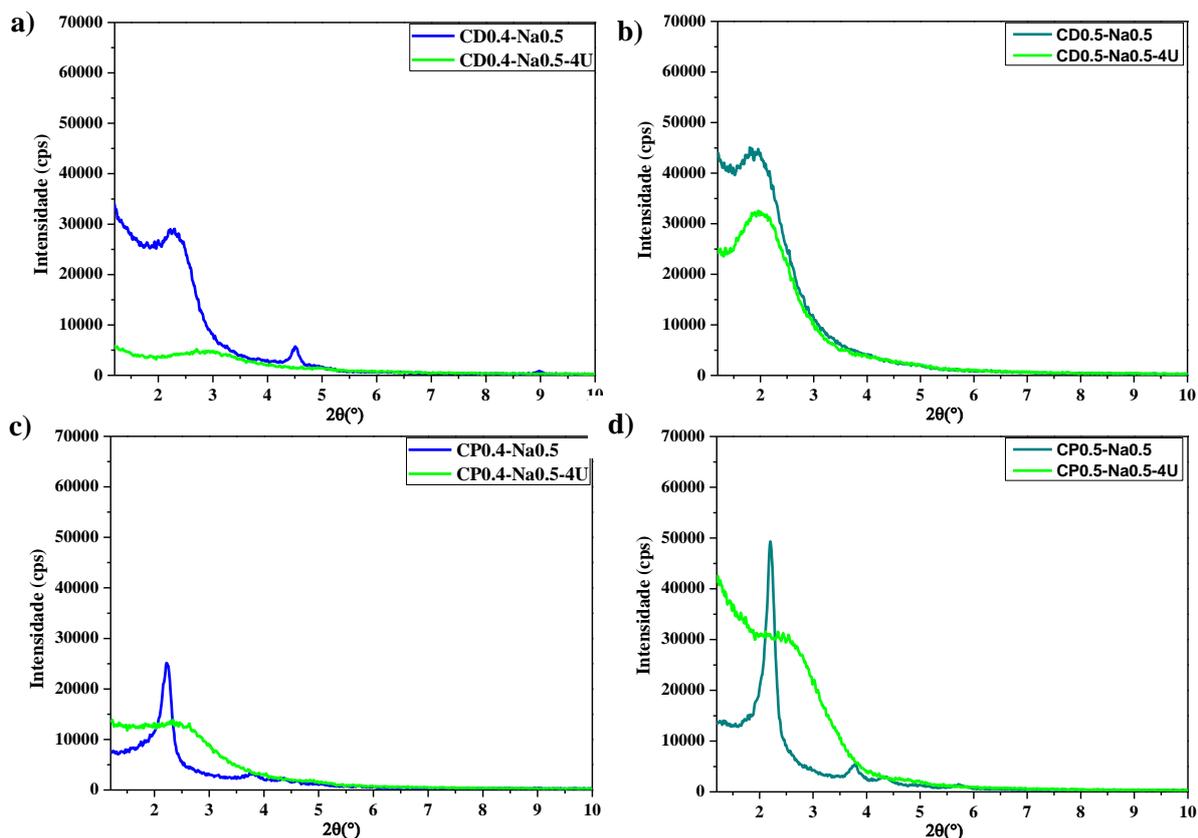
Sílicas	2θ (°)	IR(%)
CT_x-Na_{0.5}-4U		
0.6	3,08	12,9
0.5	3,09	10,6
0.4	2,65	31,2
0.3	2,76	49,6
0.2	2,61	65,4
CT_x-Na_{0.3}-4U		
0.4	2,25	98,8
0.3	2,25	84,5
0.2	2,38	62,6

***Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT_{0.4}-NH_{12.5}**

A IR(%) das sílicas CT_{0.5}-Na_{0.5}-4U e CT_{0.5}-Na_{0.5}-4U (Tabela 26) apresentou a maior variação em relação a IR(%) das sílicas tal como sintetizadas (Tabela 24), seguida pela CT_{0.4}-Na_{0.5}-4U com ~61%. Essa diferença máxima pode estar relacionada a maior lixiviação dos cátions, de forma que a saída deles levou ao colapso da estrutura, ou com a menor espessura de parede formada com o aumento da proporção molar de CTABr. A sílica CT_{0.2}-Na_{0.5}-4U, em relação as demais CT_x-Na_{0.5}-4U, apresentou a menor diferença de IR(%), apenas ~8%. A IR(%) para a sílica CT_{0.4}-Na_{0.5}-4U foi ~49% menor do que a obtida para a sílica padrão após o teste catalítico (CT_{0.4}-NH_{12.5}-4U). Para todas essas sílicas CT_x-Na_{0.5}-4U, a queda no valor da IR(%) foi acompanhada pelo deslocamento do pico principal para ângulos 2θ maiores indicando uma possível contração dos poros com a lixiviação dos cátions durante a avaliação catalítica. Esse deslocamento também ocorreu para as sílicas CT_x-Na_{0.3}-4U. Para essas sílicas, a diferença na IR(%) foi maior (29%) para a que tinha estrutura MCM-41 (CT_{0.2}-Na_{0.3}-4U). Como já mencionado, os difratogramas das sílicas híbridas CT_{0.4}-Na_{0.1} e CT_{0.4}-Na_{0.1}-4U (Figura 90d) mostraram que houve a perda total da baixa organização presente na sílica tal como sintetizada, portanto os parâmetros estruturais não foram calculados.

As sílicas híbridas sintetizadas com os surfactantes CADMABr e CPyBr (Surf.x-Na0.5, x=0.5 e 0.4) também foram caracterizadas por difratometria de raios X após o quarto uso catalítico na reação modelo de transesterificação. A Figura 92 apresenta os difratogramas comparando esses resultados.

Figura 92. Comparação dos difratogramas das sílicas híbridas antes e após o quarto catalítico (x=0.4 e 0.5): a) e b) CDx-Na0.5 e CDx-Na0.5-4U; c) e d) CPx-Na0.5 e CPx-Na0.5-4U.



As sílicas híbridas CDx-Na0.5-4U (x = 0.4 e 0.5), após o quarto uso, apresentaram difratogramas (Figura 92a e Figura 92b) sem nenhuma organização, desaparecimento dos picos referente a uma outra fase não identificada (CD0.4-Na0.5-4U) e menor intensidade do pico para a CD0.5-Na0.5-4U. Nos difratogramas das sílicas CPx-Na0.5-4U observa-se perda total da estrutura MCM-41, com o desaparecimento dos picos secundários. Houve também a diminuição da intensidade e alargamento do pico principal em $2\theta \cong 2,2^\circ$.

Na Tabela 27 estão os parâmetros estruturais das sílicas híbridas CTx-Na0.5-4U, CDx-Na0.5-4U e CPx-Na0.5-4U (x=0.4 e 0.5) após a avaliação catalítica, para melhor comparar os menores valores de intensidade relativa e deslocamento do ângulo 2θ sugerida nos difratogramas da Figura 90c, Figura 90d e Figura 92.

Tabela 27. Parâmetros estruturais das sílicas Surf.x-Na0.5-4U (Surf.: CT, CD e CP; x = 0.4, 0.5).

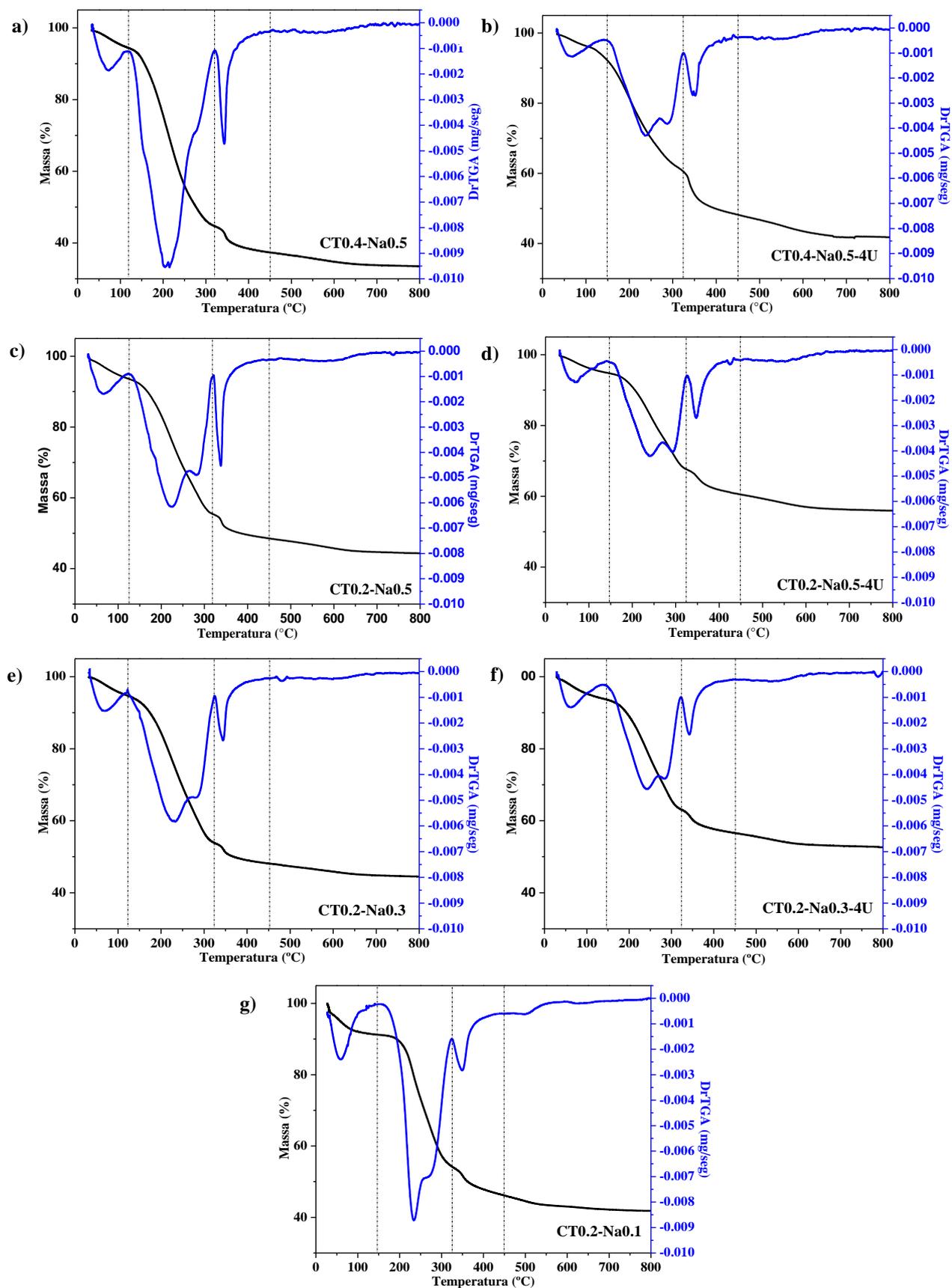
Sílicas	2 θ (°)	IR(%)
CTx-Na0.5-4U		
0.5	3,09	10,6
0.4	2,65	31,2
CDx-Na0.5-4U		
0.5	2,01	113
0.4	2,87	16,9
CPx-Na0.5-4U		
0.5	2,44	109
0.4	2,41	46,9

***Amostra padrão para o cálculo de IR(%): CT0.4-NH12.5**

A diferença entre a IR (%) das sílicas CD0.5-Na0.5-4U e CP0.5-Na0.5-4U (Tabela 27) e as respectivas tal como sintetizadas (Tabela 25) foi de ~45 e 64%, respectivamente, muito inferior a obtida para a CT0.5-Na0.5-4U (110%). Entre as Surf.0.4-Na0.5 (Surf.=CT, CD ou CP), a CD0.4-Na0.5-4U apresentou a maior diferença de IR(%) com ~83%, seguida pela CT0.4-Na0.5-4U com ~61%. Essa menor intensidade relativa para a CD0.4-Na0.5-4U, após a avaliação catalítica, pode ser devido a maior lixiviação dos cátions CADMA⁺ em relação as demais sílicas, ou já previamente, devido a menor estabilidade da sílica tal como sintetizada (sem uma organização hexagonal dos poros). Para todas essas sílicas Surf.x-Na0.5-4U, o menor valor da IR(%) foi acompanhado pelo deslocamento do pico principal para ângulos 2 θ maiores indicando uma possível contração dos poros após a lixiviação dos cátions CTA⁺, CADMA⁺ ou CPy⁺.

Finalizada a caracterização das sílicas híbridas por difratometria de raios X, realizou-se também a análise termogravimétrica (TG) para quantificar a perda de massa em cada região especificada por Zhao et al., (1997). A Figura 93 mostra os termogramas das sílicas híbridas CTx-Nay, com x= 0.4 e 0.2 e y =0.5, 0.3 e 0.1 tais como sintetizadas e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação.

Figura 93. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.4-Na0.5, CT0.4-Na0.5-4U; c) e d) CT0.2-Na0.5, CT0.2-Na0.5-4U; e) e f) CT0.2-Na0.3, CT0.2-Na0.3-4U; g) CT0.2-Na0.1.



Verifica-se na Figura 93 o mesmo comportamento relatado por Zhao et al. (1997) para a CTA-MCM-41, com a presença de quatro regiões (R1, R2, R3 e R4) de perda de massa (Figura 34). Na Figura 93a, observa-se que a sílica CT0.4-Na0.5 apresenta uma curva de perda de massa mais acentuada, com ~67% de perda de massa total. As demais sílicas (Figura 93c, Figura 93e, Figura 93g) tiveram curvas com perda de massa total entre as menos acentuadas (55 e 58%). Após o quarto uso catalítico a CT0.4-Na0.5-4U manteve uma maior perda de massa total (58%), relativa as demais sílicas avaliadas cataliticamente (Figura 93d e Figura 93f). Esse resultado condiz com a maior estabilidade catalítica da sílica CT0.4-Na0.5, que mesmo após o quarto uso reteve 58% de massa, distribuída nas quatro regiões citadas. Neste caso a quantidade de material orgânico contido nas sílicas deve ser observado, já que a maior quantidade de material orgânico está relacionada a maior quantidade de sítios básicos silóxi. Na Tabela 28 foi especificado os valores de perda de massa referente a cada região (R1, R2, R3 e R4), a percentagem de material orgânico (R2+R3) e de sílica ($\text{SiO}_2(\%)$), incluindo as informações para as sílicas híbridas tal como sintetizadas e as após a avaliação catalítica. Nesta tabela está também a razão $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$ para cada umas dessas sílicas híbridas.

Tabela 28. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO_2 (%).

Temperatura (°C)	T<150	150<T<320	320<T<450	T>450	R2+R3 (%)	SiO ₂ (%)	$\frac{N_{\text{cátion}}}{N_{\text{sílica}}}$
	Sílica R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R4 (%)			
CT0.4-Na0.5	8,64	46,64	7,38	3,87	54,02	33,47	0,34
CT0.4-Na0.5-4U	7,91	31,09	12,78	6,40	43,87	41,82	0,22
CT0.2-Na0.5	7,85	36,74	6,86	4,19	43,60	44,36	0,21
CT0.2-Na0.5-4U	5,31	26,77	7,40	4,57	34,17	55,96	0,12
CT0.2-Na0.3	6,93	38,98	5,96	3,64	44,94	44,49	0,20
CT0.2-Na0.3-4U	6,43	30,25	6,73	3,94	36,98	52,65	0,15
CT0.2-Na0.1	8,80	36,54	8,53	4,30	45,07	41,83	0,23

Com a soma da perda de massa na região R2 e R3 (perda de material orgânico) na Tabela 28, verificou-se que a sílica híbrida CT0.4-Na0.5 conseguiu reter aproximadamente 10% mais material orgânico que as sílicas com menor proporção molar de surfactante na síntese (CT0.2-Nay). Em relação à razão molar de cátions por sílica ($N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$), a sílica CT0.4-Na0.5 teve o maior valor (0,34) entre as sílicas apresentadas

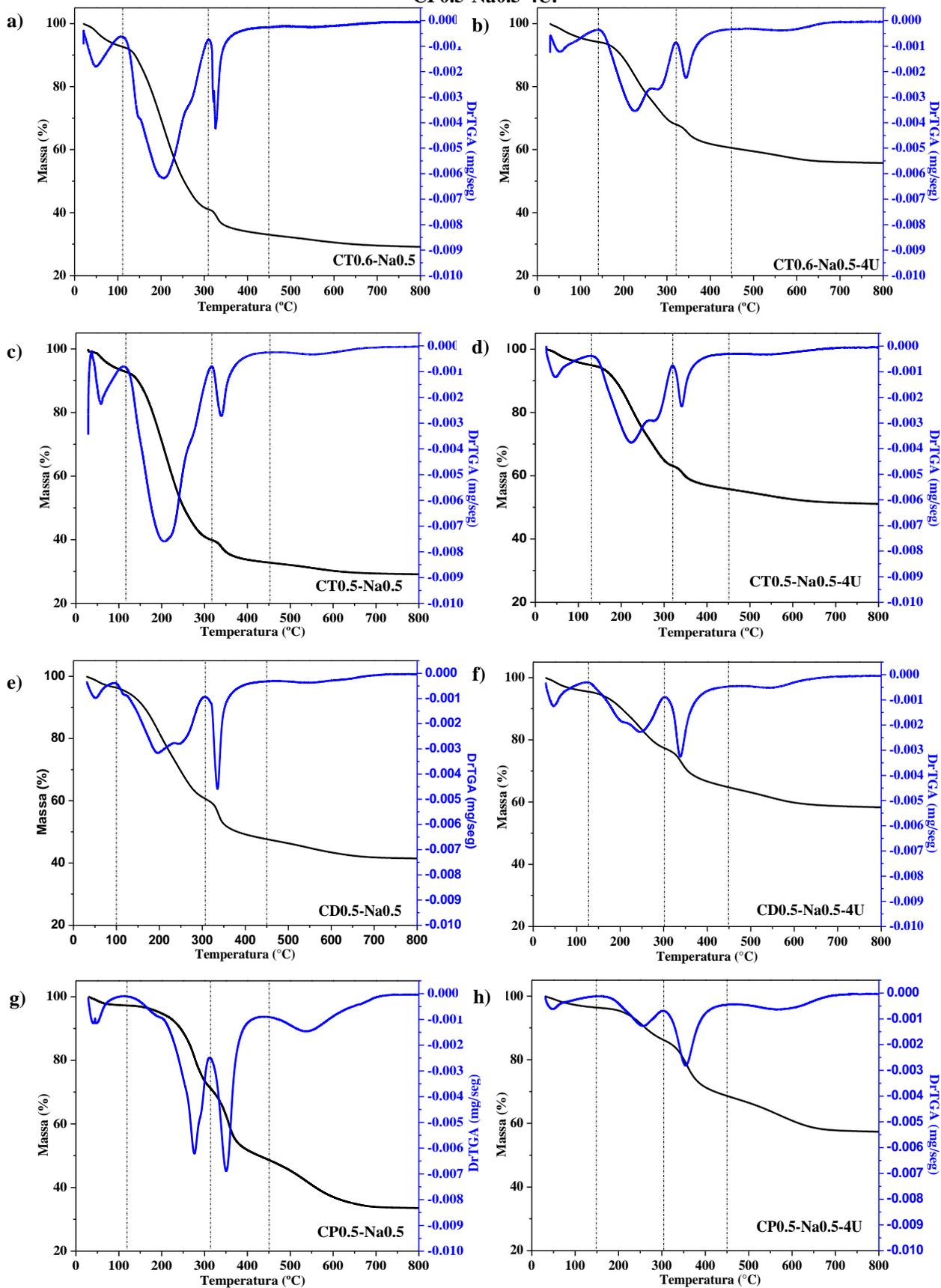
na Tabela 28 e também a CT0.4-NH12.5 sintetizada pelo método modificado de Araújo et al. (2013). A sílica CT0.4-NH12.5 teve uma razão molar de cátion por sílica de 0,26, porém durante o teste catalítico esta resultou em uma maior atividade inicial enquanto a CT0.4-Na0.5 foi mais estável após o quarto uso. Esta melhoria na estabilidade deve-se à maior razão molar de cátions por sílica retida na CT0.4-Na0.5 e menor lixiviação após o quarto uso catalítico da CT0.4-Na0.5-4U (0,22), enquanto para a CT0.4-NH12.5-4U esta razão foi de 0,13 (Tabela 15).

Entre as sílicas CT0.2-Na0.5, CT0.2-Na0.3 e CT0.2-Na0.1, mantendo a proporção de CTABr e variando a basicidade da síntese, verifica-se que a última apresentou maior razão molar de cátions por sílica (0,23). Entretanto, a sílica CT0.4-Na0.1 que possui um difratograma similar a CT0.2-Na0.1 (Figura 83d), quando avaliada cataliticamente teve uma conversão muito inferior as demais sílicas citadas (Figura 88). Neste caso, pode-se supor que a desorganização do material levou a inacessibilidade dos sítios catalíticos formados.

As sílicas híbridas sintetizadas com maior proporção molar de surfactante Surf.0.5-Na0.5 (Surf. = CT, CD ou CP) e CT0.6-Na0.5 também foram caracterizadas por termogravimetria para verificar a influência do aumento da proporção molar de Surf.: 1 SiO₂ e a variação do cátion. A Figura 94 mostra os termogramas obtidos das sílicas híbridas tais como sintetizadas (Surf.0.5-Na0.5 e CT0.6-Na0.5) e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação (Surf.0.5-Na0.5-4U e CT0.6-Na0.5-4U).

Os termogramas da Figura 94 também apresentam as quatro regiões (R1, R2, R3 e R4) de perda de massa (Figura 41) descrito por Zhao et al., (1997). As sílicas CT0.6-Na0.5 (Figura 94a) e CT0.5-Na0.5 (Figura 94c) tiveram uma curva de perda de massa total de ~71%, ou seja, mais acentuada que a de CT0.4-Na0.5. A sílica híbrida CD0.5-Na0.5 (Figura 94e) e a CP0.5-Na0.5 (Figura 94g) apresentaram curvas com perda de massa total de ~59 e 67%, respectivamente. A CD0.5-Na0.5 e a CD0.5-NH0.5 tiveram perda de massa total semelhantes, enquanto a da CP0.5-Na0.5 foi ~8% superior a CP0.5-NH0.5. Após o quarto uso catalítico a CT0.5-Na0.5-4U a perda de massa total reduziu em ~22%.

Figura 94. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.6-Na0.5, CT0.6-Na0.5-4U; c) e d) CT0.5-Na0.5, CT0.5-Na0.5-4U; e) e f) CD0.5-Na0.5, CD0.5-Na0.5-4U; g) e h) CP0.5-Na0.5, CP0.5-Na0.5-4U.



A partir dos termogramas da Figura 94, para as sílicas híbridas tal como sintetizadas e as após a avaliação catalítica, foram especificados os valores de perda de massa referente a cada região. A Tabela 29 contém esses valores e também a percentagem de material orgânico (R2+R3), de sílica (SiO₂(%)) e a razão molar $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$.

Tabela 29. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO₂ (%).

Temperatura (°C)	T<150	150<T<320	320<T<450	T>450	R2+R3 (%)	SiO ₂ (%)	$\frac{N_{\text{cátion}}}{N_{\text{sílica}}}$
Sílica	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R4 (%)			
CT0.6-Na0.5	7,32	52,26	7,43	3,86	59,69	29,13	0,43
CT0.6-Na0.5-4U	5,8	26,14	7,51	4,8	33,65	55,75	0,13
CT0.5-Na0.5	7,39	52,87	6,94	3,67	59,80	29,13	0,43
CT0.5-Na0.5-4U	4,79	32,08	7,33	4,70	39,42	51,10	0,16
CD0.5-Na0.5	4,75	35,72	11,87	6,21	47,59	41,45	0,22
CD0.5-Na0.5-4U	4,35	19,59	11,31	6,42	30,91	58,32	0,10
CP0.5-Na0.5	2,75	26,99	21,59	15,12	48,58	33,55	0,29
CP0.5-Na0.5-4U	3,18	11,78	16,40	11,29	28,18	57,35	0,10

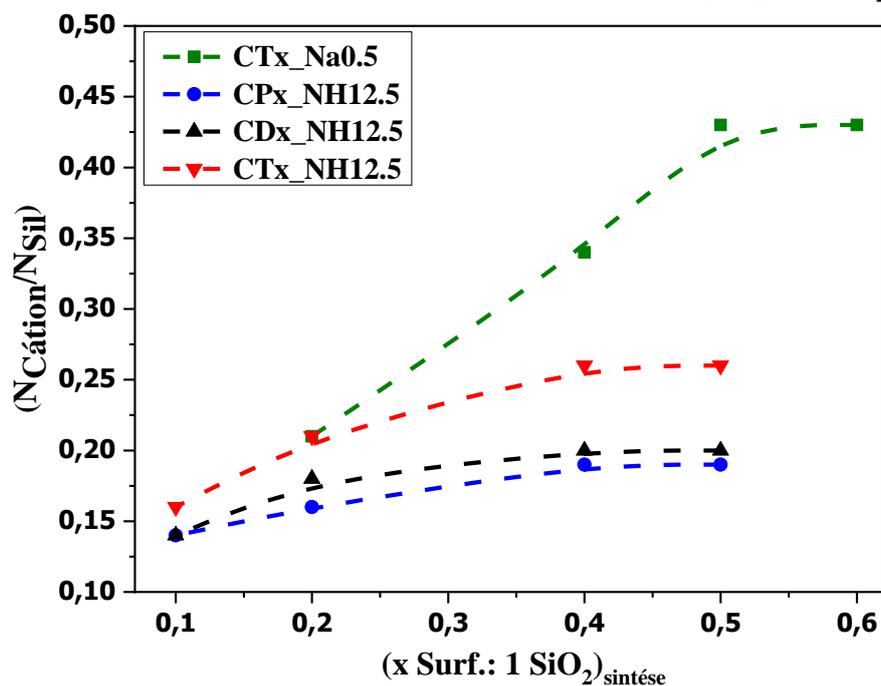
Ao comparar a Tabela 28 e Tabela 29, nota-se que o aumento da proporção molar de 0,4 para 0,5 CTABr: 1SiO₂, na mistura de síntese, resultou em uma maior retenção de material orgânico (R2+R3) no interior da sílica híbrida CT0.5-Na0.5. Essa tendência não foi verificada nas sílicas CT0.4-NH12.5 (Tabela 15) e CT0.5-NH12.5 (Tabela 16). Uma possível explicação foi que o aumento da basicidade na síntese da CT_x-Na0.5 (x= 0.4 e 0.5) influenciou no aumento do número de agregação (N_{agg}) do CTABr. Desta forma, as micelas de CTABr na mistura de síntese da CT0.4-Na0.5 e CT0.5-Na0.5 tiveram mais cátions formando cada uma das micelas e conseqüentemente, resultou em uma sílica com mais material orgânico retido. O mesmo ocorreu com os outros dois surfactantes utilizados e para a mesma proporção molar de síntese: CADMABr (CD0.5-Na0.5 e CD0.5-NH12.5), e CPyBr (CP0.5-Na0.5 e CP0.5-NH12.5). Entre as sílicas CD0.5-Na0.5 e CD0.5-NH12.5, a percentagem de material orgânico (R2+R3) aumentou ~3,4%, enquanto para a CP0.5-Na0.5 e CP0.5-NH12.5 esse aumento foi de ~8,5%. O aumento de material orgânico na CP0.5-Na0.5 justifica a melhora da atividade catalítica inicial, visto que esse aumento indica uma maior quantidade de sítios básicos silóxi na estrutura.

As sílicas CTx-Na0.5-4U ($x = 0.5$ ou 0.6), CD0.5-Na0.5-4U e CP0.5-Na0.5-4U apresentaram cerca de 17 a 20% menos material orgânico (coluna R2+R3) que as sílicas tal como sintetizadas. Na Tabela 29, pode-se verificar ainda que a relação entre a maior perda de massa na região R2 e menor na região R3 para as sílicas com CTA⁺ e o inverso para as com CADMA⁺ ou CPy⁺ também ocorreu para as sílicas Surf.0.5-Na0.5. A explicação para isso é a mesma já citada para as sílicas Surf.0.4-NH12.5 (Surf. =CT, CD ou CP), incluindo a a tendência de maior percentagem de massa na região R4 com o CPy⁺.

Como consequência do aumento da percentagem de R2+R3 (Tabela 29), as sílicas híbridas CT0.5-Na0.5, CD0.5-Na0.5 e CP0.5-Na0.5 apresentaram uma razão molar de cátion por sílica de 0,43, 0,22 e 0,29, respectivamente. Já o aumento da proporção molar de CTABr na síntese das sílicas híbridas CT0.6-Na0.5 e CT0.5-Na0.5 não resultou em um aumento na razão $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$, como ocorreu entre a CT0.2-Na0.5 até CT0.5-Na0.5. A razão molar $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$ das sílicas híbridas CT0.5-Na0.5, CD0.5-Na0.5 e CP0.5-Na0.5 foi sempre superior à das sílicas híbridas Surf.0.4-NH12.5 (Tabela 15) e Surf.0.5-NH12.5 (Tabela 16). A maior quantidade de cátions por sílica na CT0.5-Na0.5 e CT0.6-Na0.5 não favoreceu o aumento da atividade catalítica inicial, mas possibilitou uma melhora na estabilidade após o quarto uso catalítico (Figura 89a). No caso da sílica CD0.5-Na0.5, a maior razão molar de cátions por sílica (0,22) que a CD0.5-NH12.5 (0,20) não resultou no aumento da atividade catalítica inicial e nem na melhora da estabilidade. Pode-se supor que a desorganização da estrutura da sílica híbrida CD0.5-Na0.5 levou a inacessibilidade dos sítios catalíticos formados e a menor estabilidade catalítica.

A Figura 95 mostra os resultados de $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$ (Tabela 15, Tabela 16, Tabela 17, Tabela 28 e Tabela 29) com a variação da proporção molar de síntese x Surf.: 1 SiO₂ das sílicas híbridas: CTx-NH12.5, CDx-NH12.5, CPx-NH12.5 e CTx-Na0.5. Observa-se neste gráfico comparativo que a variação de $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$ da CTx-Na0.5 (com $x > 0.2$) foi superior as demais sílicas sintetizadas com diferentes cátions e mesmas proporções de síntese, como já discutido anteriormente.

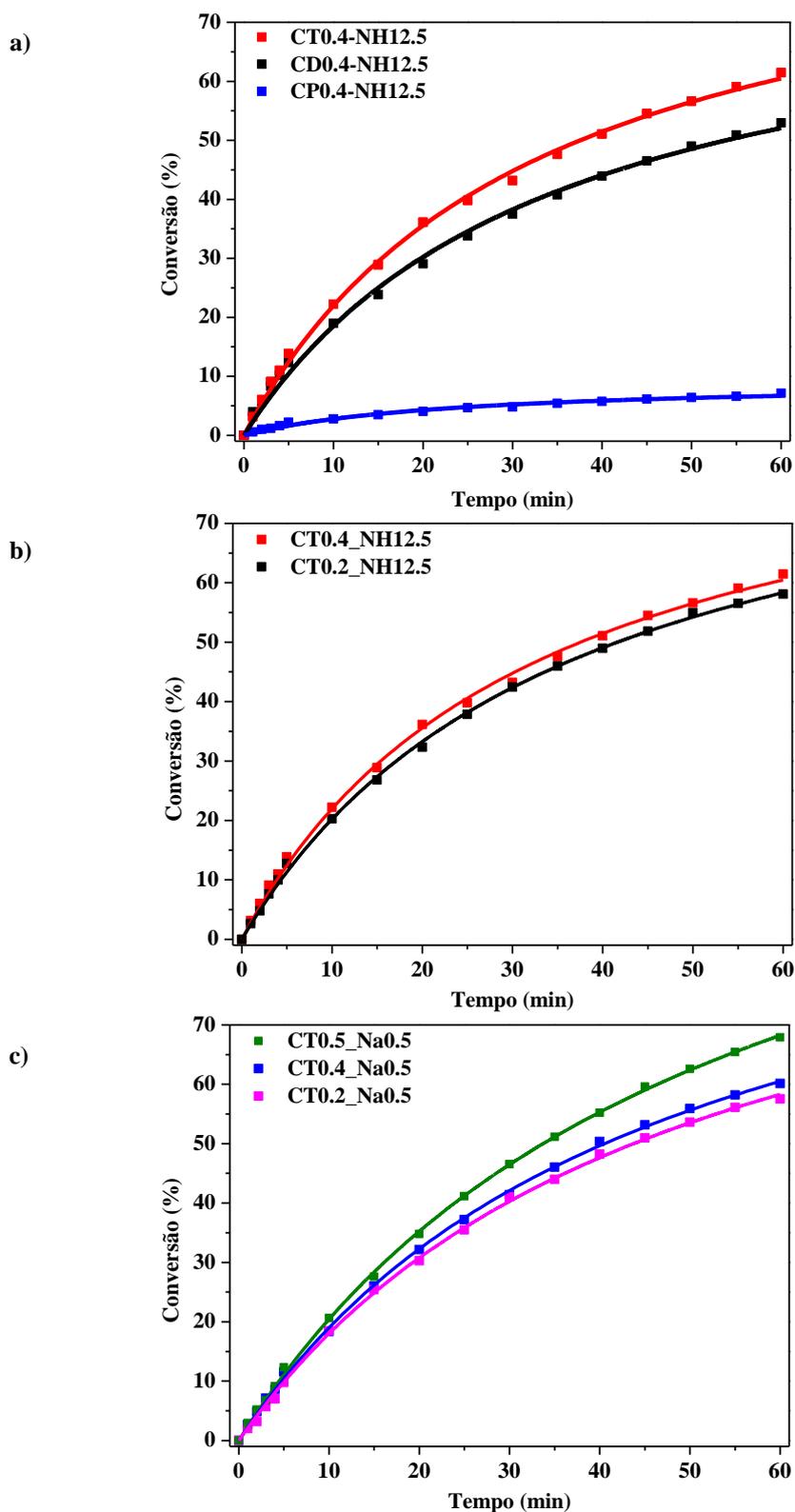
Figura 95. Tendência observada entre a variação da concentração molar Surf.: 1SiO₂ na síntese das sílicas híbridas Surf.x: NH12.5 ou CTx:Na0.5 e a razão molar $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$ obtida por TG.



5.3 Avaliação cinética da transesterificação modelo de monoéster e transesterificação com óleo vegetal

Após a avaliação de estabilidade catalítica de todas as sílicas híbridas na reação modelo de transesterificação realizou-se também a avaliação cinética de algumas delas. Entre as várias sílicas sintetizadas, foram testadas as com proporção padrão 0,4 Surfactante: 1SiO₂ (CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5) e a CT0.2-NH12.5 com menor proporção, todas sintetizadas com o método de Araújo et al. (2013) modificado. Para o método de Araújo et al. (2013) modificado com NaOH foram testadas as sílicas CT0.2-Na0.5 e CT0.4-Na0.5 e CT0.5-Na0.5, devido à maior variação na razão molar $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$ (Figura 95). Todas as reações foram realizadas em triplicada e a média dos pontos são representadas na Figura 96. Os desvios padrão calculados foram: CT0.4-NH12.5 e CT0.2-Na0.5 \leq 3%; CD0.4-NH12.5, CT0.2-NH12.5 e CT0.4-Na0.5 e CT0.5-Na0.5 \leq 2%; e para a CP0.4-NH12.5 foram \leq 1%.

Figura 96. Curvas cinética das sílicas híbridas: a) CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5; b) CT0.4-NH12.5, CT0.2-NH12.5; c) CT0.5-Na0.5, CT0.4-Na0.5 e CT0.2-Na0.5.

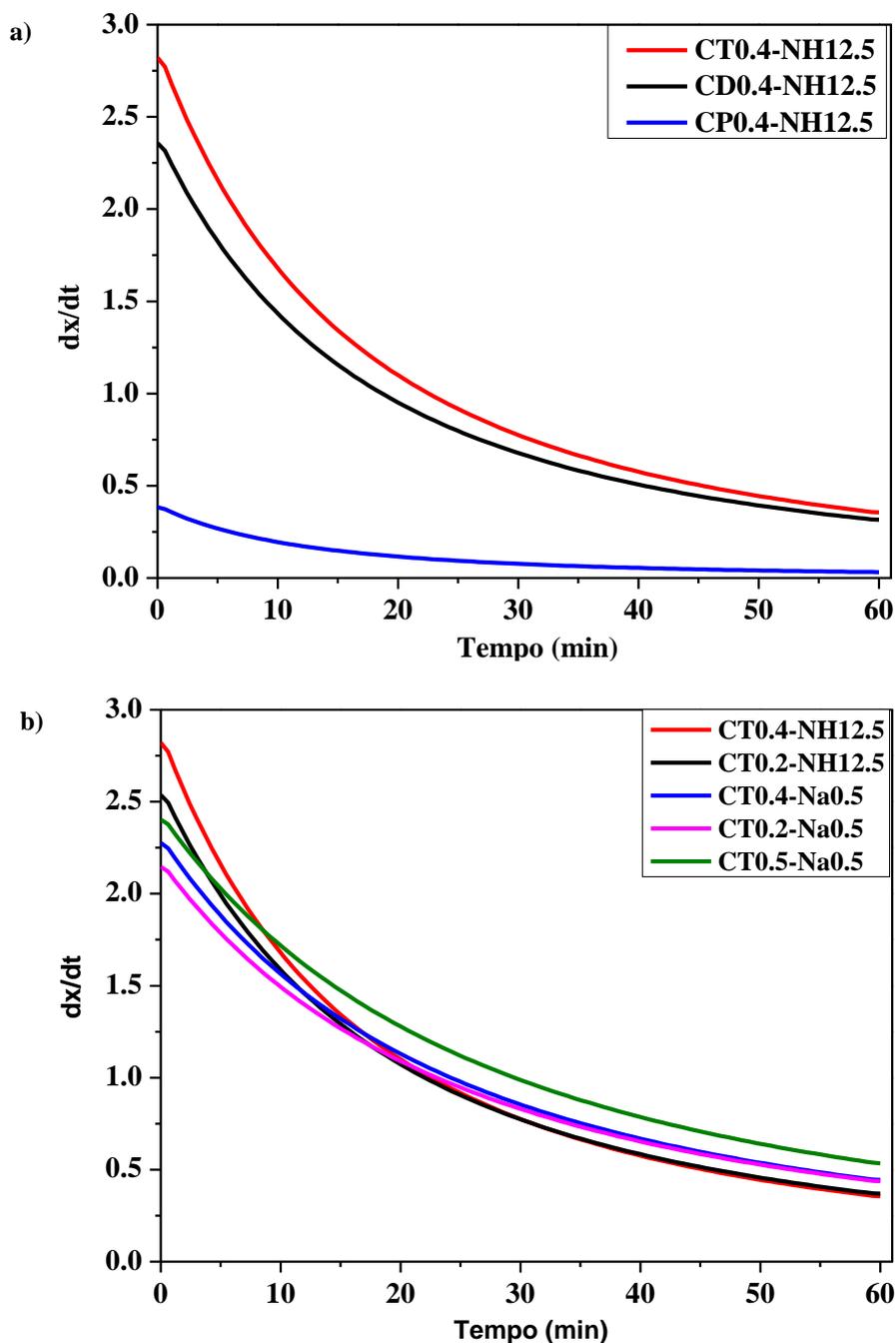


Observa-se na Figura 96a que a curva cinética obtida para as sílicas sintetizadas com os surfactantes catiônicos CTABr ou CADMABr foi semelhante até os primeiros 5 minutos de reação e ao longo dos 60 minutos a conversão para a CT0.4-NH12.5 foi superior ($61,5\pm 1\%$). A atividade catalítica da sílica CD0.4-NH12.5 no primeiro minuto de reação foi de $\sim 4\%$ enquanto que para a sílica padrão (CT0.4-NH12.5) foi de aproximadamente 3% . Ou seja, a CD0.4-NH12.5 apresentou uma taxa de reação inicial um pouco superior a padrão. A sílica híbrida CP0.4-NH12.5 (Figura 96a) foi a que apresentou menor atividade ao longo dos 60 minutos de reação, apenas $7\pm 1\%$ de acetato de etila foi convertido em acetado de metila. Este comportamento deve-se possivelmente à menor quantidade de material orgânico retido no material, como visto na análise termogravimétrica, e também inacessibilidade dos sítios formados. O resultado obtido só confirma a tendência obtida durante a avaliação da estabilidade catalítica.

Nota-se na Figura 96b que as curvas cinéticas para as sílicas com CTA^+ , com variação da proporção molar de $\text{CTA}:\text{SiO}_2$ e também variação da basicidade na síntese (Figura 96c), foram muito semelhantes. Praticamente não houve influência da quantidade de material orgânico retido em cada uma das sílicas CT0.4-NH12.5, CT0.2-NH12.5, CT0.4-Na0.5 e CT0.2-Na0.5 (Tabela 15, Tabela 17 e Tabela 28), com exceção da sílica CT0.5-Na0.5. Apesar da mínima diferença entre as conversões obtidas, a CT0.5-Na0.5 teve a conversão inicial ($2,95\pm 0,1\%$) próxima da amostra padrão e maior conversão final ($68,2\pm 1\%$). A amostra padrão CT0.4-NH12.5 teve a mesma conversão inicial ($3\pm 0,1\%$) e final ($61,5\pm 1\%$), seguida pelas sílicas CT0.4-Na0.5 (1 min = $2,7\pm 0,3\%$, 60 min = $60\pm 2\%$), CT0.2-NH12.5 (1 min = $2,6\pm 0,3\%$, 60 min = $58\pm 1\%$) e CT0.2-Na0.5 (1 min = $2\pm 0,1\%$, 60 min = $57,5\pm 1\%$).

Para diferenciar os catalisadores quanto a taxa de reação e posteriormente TOF_0 , foi realizado o ajuste dos pontos de conversão médios, utilizando a Equação 12. A derivada dessa curva ajustada encontra-se na Figura 97.

Figura 97. Taxas de reação obtidas para as sílicas híbridas: a) CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5; b) CT0.4-NH12.5, CT0.2-NH12.5, CT0.5-Na0.5, CT0.4-Na0.5 e CT0.2-Na0.5.



Observa-se na Figura 97a e Figura 97b que foi possível diferenciar as sílicas híbridas em até 10 minutos de reação catalítica, tempo utilizado na avaliação de estabilidade. Em tempos maiores as sílicas já possuem taxa de reação semelhantes e não seria possível verificar diferenças na atividade inicial. Para ambos conjuntos de sílicas apresentadas na Figura 97a e Figura 97b, a CT0.4-NH12.5 apresentou a maior taxa de reação inicial ($t = 0$ minutos), possivelmente devido a maior acessibilidade de seus sítios

catalíticos. Com 60 minutos de reação as taxas de reação estão tendendo a zero, indicando que já estão próximas do estado estacionário. A Tabela 30 apresenta os valores dos parâmetros da Equação 12 (a e b) obtidos a partir do ajuste, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor da taxa de reação em $t = 0$ minutos de cada umas das sílicas avaliadas cataliticamente.

Tabela 30. Valor dos parâmetros obtidos no ajuste pela Eq. 12, R^2 e taxa de reação equivalente.

Sílicas Híbridas	Parâmetros Eq. $y = ax/(x + b)$		R^2	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$
	a	b		
CT0.4-NH12.5	93,16	32,41	0,998	2,82
CT0.2-NH12.5	93,64	36,32	0,999	2,54
CD0.4-NH12.5	81,60	34,01	0,996	2,36
CP0.4-NH12.5	9,35	23,83	0,987	0,38
CT0.2-Na0.5	105,48	48,55	0,999	2,15
CT0.4-Na0.5	107,54	46,64	0,999	2,28
CT0.5-Na0.5	128,19	52,73	0,999	2,40

Com exceção da sílica CP0.4-NH12.5, os coeficientes de determinação (R^2) foram todos superiores a 0,99, ou seja, a equação descreveu bem o conjunto médio de pontos obtidos experimentalmente. A taxa de reação em $t = 0$ ($(dx/dt)_{t=0}$) foi obtida derivando cada curva obtida no ajuste, e o maior valor foi obtido para a CT0.4-NH12.5 como já mencionado. Esses valores de $(dx/dt)_{t=0}$ foram utilizados nos demais cálculos realizados para obter o TOF_0 (*turnover frequency*, em $t = 0$ minutos).

Como definido no tópico de Materiais e Métodos, o TOF_0 indica o número de moléculas transformadas por sítio catalítico por unidade de tempo (Equação 13). Para esse cálculo, algumas considerações foram realizadas quanto a quantificação dos sítios silóxi. Entre essas considerações, a de que todos os sítios estão acessíveis e que a quantidade de cátions em cada sílica híbrida tal como sintetizada é proporcional ao número de sítios catalíticos, tornando o valor de TOF_0 o máximo teórico. Dessa forma, foi possível comparar seu valor para o conjunto de sílicas avaliadas. Na Tabela 31 pode-se verificar a quantidade de material orgânico (R_2+R_3), obtido na análise termogravimétrica), mols de sítios ($mol_{sítios}$) (Equação 14) e o valor do TOF_0 (Equação 13) para todas as sílicas híbridas.

Tabela 31. TOF₀ das sílicas híbridas avaliadas na reação modelo de transesterificação.

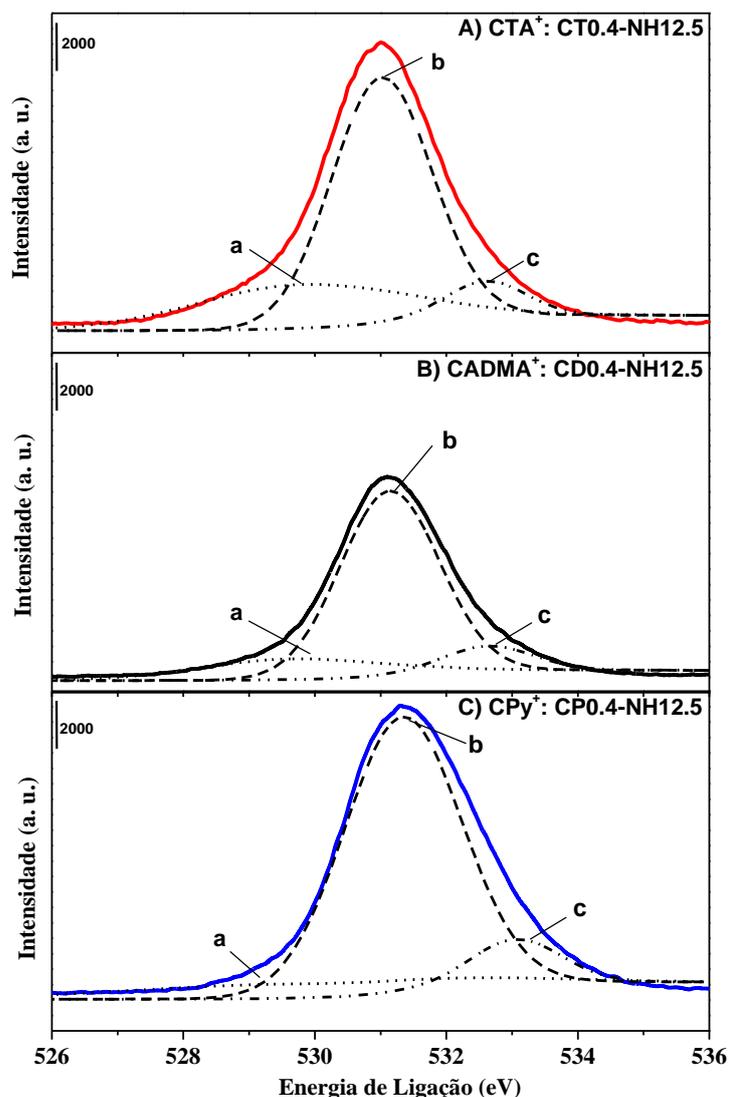
Sílicas Híbridas	R2+R3 (%)	$\text{mol}_{\text{sítios}} \cdot \text{g}_{\text{catalisador}}^{-1}$	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$	TOF ₀ ($\text{mol}_{\text{acet. etila}} \cdot \text{mol}_{\text{sítios}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
CT0.4-NH12.5	48,94	$1,72 \cdot 10^{-3}$	2,82	146,3
CT0.2-NH12.5	44,08	$1,55 \cdot 10^{-3}$	2,54	146,3
CD0.4-NH12.5	43,53	$1,40 \cdot 10^{-3}$	2,36	150,3
CP0.4-NH12.5	39,88	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,38	25,90
CT0.2-Na0.5	43,60	$1,53 \cdot 10^{-3}$	2,15	125,2
CT0.4-Na0.5	54,02	$1,90 \cdot 10^{-3}$	2,28	107,2
CT0.5-Na0.5	59,80	$2,10 \cdot 10^{-3}$	2,40	101,9

Os valores de percentagem de material orgânico variaram entre ~40 e 60% e como já discutido na análise termogravimétrica, a sílica sintetizada com maior basicidade e maior proporção 0.5 CTABr: 1 SiO₂ (CT0.5-Na0.5) reteve a maior percentagem cátions e consequentemente, tem a maior quantidade de sítios silóxi ($\text{mol}_{\text{cátion}} = \text{mol}_{\text{silóxi}}$). Entretanto, para essa sílica CT0.5-Na0.5 o valor de TOF₀ foi o segundo menor obtido nesse conjunto de sílicas, seguido pela sílica CT0.4-Na0.5 e CT0.2-Na0.5. Nestes casos, uma grande quantidade de sítios ativos não estavam acessíveis para a reação, possivelmente estão em locais de difícil acesso ou cercados por sílica formando um envelope, impossibilitando o contato com o reagente. A sílica padrão CT0.4-NH12.5 também teve quantidade de sítios silóxi inferior da CT0.4-Na0.5, porém apresentou maior taxa inicial de reação e assim teve maior atividade catalítica por sítio em t = 0 minutos (TOF₀). Observa-se ao comparar essa sílica CT0.5-Na0.5 e a CT0.4-NH12.5, que apesar da CT0.5-Na0.5 ter uma maior quantidade de material orgânico retido (Tabela 31) a sua forma de partículas (Figura 86) foi menos definida que a da CT0.4-NH12.5 (Figura 54). Além disso a CT0.4-NH12.5 apresentou partículas menores, aumentando sua área de contato e acessibilidade aos sítios silóxi. Com as observações do valor de TOF₀ e acessibilidade dos sítios, a CT0.2-NH12.5 e CD0.4-NH12.5 se destacam por estruturalmente ter uma das menores quantidades de sítios catalíticos, mas um valor de TOF₀ igual ou levemente superior ao da sílica CT0.4-NH12.5. A explicação para esse resultado também pode ser atribuída à maior acessibilidade ou basicidade dos sítios da sílica contendo CADMA⁺, que compensou a menor quantidade de sítios silóxi.

Para explicar a diferença de atividade das sílicas híbridas contendo diferentes cátions (CTA⁺, CADMA⁺ ou CPy⁺) será preciso comparar também a força dos sítios

catalíticos. Na Tabela 31 pode-se verificar que a modificação do surfactante catiônico para obter as sílicas (Surf.0.4-NH12.5, Surf.= CT, CD ou CP), resultou em menor atividade e TOF_0 para a CP0.4-NH12.5. De acordo com Martins et al. (2006a) a basicidade das peneiras moleculares híbridas aumenta com o tamanho do cátion, o que, nesse caso, seguiria a sequência inversa da atividade apresentada. Para confirmar se a basicidade do sítio silóxi segue esta sequência, ela foi medida através da energia de ligação do elétron da camada 1s do oxigênio (O 1s) usando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A Figura 98 apresenta os espectros de XPS das três sílicas, bem como a sua deconvolução do pico para o sinal de O 1s pertencente aos grupos químicos $\equiv\text{SiO}^-$, $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ e $\equiv\text{SiOH}$.

Figura 98. XPS O1s das sílicas híbridas e sua deconvolução de picos (a: $\equiv\text{SiO}^-$, b: $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ e c: $\equiv\text{SiOH}$), contendo dos cátions: (A) CTA^+ : CT0.4-NH12.5, (B) CADMA^+ : CD0.4-NH12.5, (C) CPy^+ : CP0.4-NH12.5.



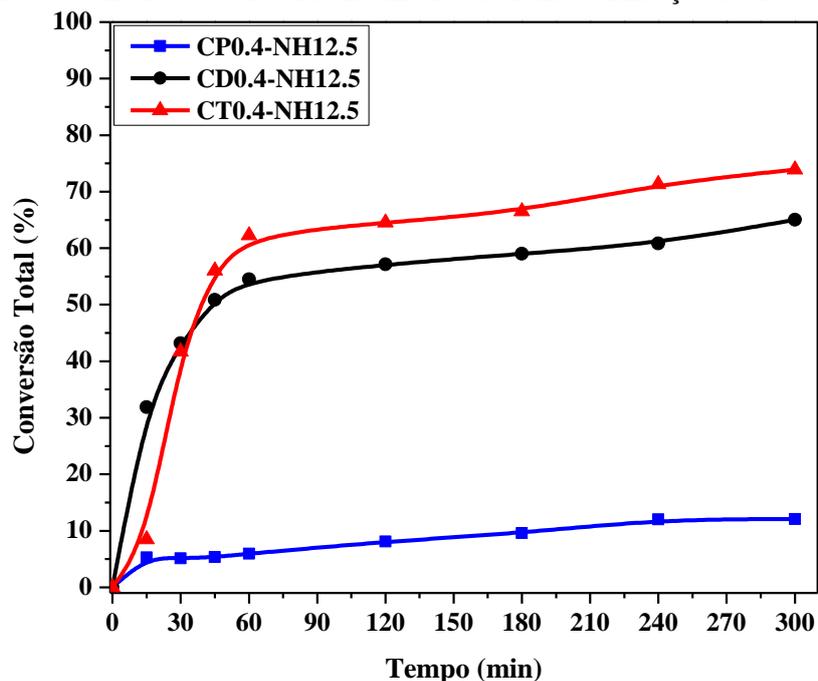
O resultado da energia de ligação do elétron da camada 1s do oxigênio (O 1s) (eV) e intensidade (área (%)) dos grupos químicos $\equiv\text{SiO}^-$ (a), $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ (b) e $\equiv\text{SiOH}$ (c) obtidos por decomposição dos picos no espectro de XPS são apresentados na Tabela 32. Os valores para a energia de ligação dos grupos químicos $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ e $\equiv\text{SiOH}$ estão de acordo com os apresentados pelos autores Ganai et al., (2010) e Santos et al., (2015).

Tabela 32. Energia de ligação do O 1s (eV) e intensidade (Área (%)) dos grupos químicos $\equiv\text{SiO}^-$, $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ e $\equiv\text{SiOH}$ obtidos por decomposição dos picos para os espectros de XPS.

Sílica Híbrida	Energia de ligação O 1s (eV)			Área (%)		
	Si-O ⁻	Si-O-Si	Si-OH	Si-O ⁻	Si-O-Si	Si-OH
CT0.4-NH12.5	529,77	531,06	532,61	25,06	67,44	7,50
CD0.4-NH12.5	529,65	531,14	532,64	15,39	75,64	8,97
CP0.4-NH12.5	529,59	531,34	533,06	11,04	79,32	9,67

A Tabela 32 indica que, de fato, as energias de ligação do O 1s do grupo $\equiv\text{Si-O}^-$ diminuem à medida que a cabeça dos cátions aumenta, conseqüentemente, a basicidade do ânion $\equiv\text{Si-O}^-$ aumenta na mesma seqüência. Além disso, a Tabela 32 mostra que a área (%) do sinal $\equiv\text{Si-O}^-$ pertencente a sílica contendo cátions CTA^+ (CT0.4-NH12.5) foi maior, o que está em concordância com a quantidade de cátions na sílica determinado pela análise termogravimétrica (Tabela 31). Portanto, a quantidade do $\equiv\text{Si-O}^-$ e também maior acessibilidade (Figura 54e) podem explicar a maior atividade catalítica da sílica contendo cátions CT0.4-NH12.5 comparadas a sílica contendo CADMA^+ , CPy^+ , como observado na Figura 96a. Por outro lado, a sílica híbrida que contém o cátion CPy^+ , embora tenha sítios catalíticos com maior basicidade, tem o menor número de sítios e eles ainda podem estar menos acessíveis aos reagentes e conseqüentemente, essa sílica foi a menos ativa. Para a sílica CD0.4-NH12.5, apesar da atividade intermediária, o valor de TOF_0 foi levemente superior ao da CT0.4-NH12.5 mostrando que a maior basicidade influenciou neste caso.

Para finalizar a avaliação catalítica das sílicas híbridas sintetizadas com a proporção 0,4 Surfactante: 1 SiO_2 , realizou-se também a cinética na reação de transesterificação do óleo de soja em condições brandas (80 °C e apenas 2% em massa de catalisador). A Figura 99 apresenta os resultados da conversão total do óleo de soja, sendo que esta conversão refere-se à formação de biodiesel, monoglicerídeos e diglicerídeos.

Figura 99. Conversão total obtida na cinética da transesterificação de óleo vegetal.

Nos primeiros 15 minutos de reação a sílica CD0.4-NH12.5 já apresentou ~32% de conversão total, enquanto a sílica padrão teve apenas 8% (Figura 99). A máxima conversão total (~74%) foi obtida para a sílica CT0.4-NH12.5, seguida pela sílica CD0.4-NH12.5 com 65% e a CP0.4-NH12.5 com 12% de conversão. Apesar das mudanças de temperatura e reagentes, manteve-se a sequência de atividade catalítica das sílicas tanto no teste cinético para a reação modelo quanto para a reação com óleo de soja. Portanto, a reação modelo de transesterificação descreve bem o comportamento dos catalisadores na avaliação dos sítios básicos. Fabiano et al. (2010) avaliaram a CTA-MCM-41 na reação de transesterificação com óleo de canola e etanol, mas com maior razão etanol/óleo (18:1) e tiveram conversão total de 65%. Já Barbosa (2014), utilizou as mesmas condições de reação com óleo de soja e metanol avaliadas neste trabalho e obteve conversão total de 46% para a CTA-MCM-41. O que diferencia essas sílicas híbridas das avaliadas neste trabalho são os métodos de síntese e a quantidade de material orgânico retido nos poros e na superfície. Comparando a máxima conversão total obtida para a sílica híbrida CT0.4-NH12.5 com o resultado apresentado por Fabiano et al. (2010) e Barbosa (2014), nota-se que a MCM-41 sintetizada pelo método de Araújo et al. (2013) apresentou melhor resultado.

Como já descrito na revisão bibliográfica deste trabalho, a reação de transesterificação de triglicerídeo é uma reação em série: o triglicerídeo reage com metanol e forma um diglicerídeo, que por sua vez reage com o mesmo álcool e forma o

monoglicerídeo e esse reage originando o produto de interesse (biodiesel) e o glicerol. A Figura 100 e Figura 101 mostra o decréscimo da percentagem de triglicerídeo (reagente), e a formação de diglicerídeo, monoglicerídeo e biodiesel ao decorrer de 5 horas de reação, além da conversão total já apresentada na Figura 99.

Figura 100. Percentagem de reagente e produtos na cinética da transesterificação de óleo vegetal para as sílicas híbridas: a) CT0.4-NH12.5; b) CD0.4-NH12.5.

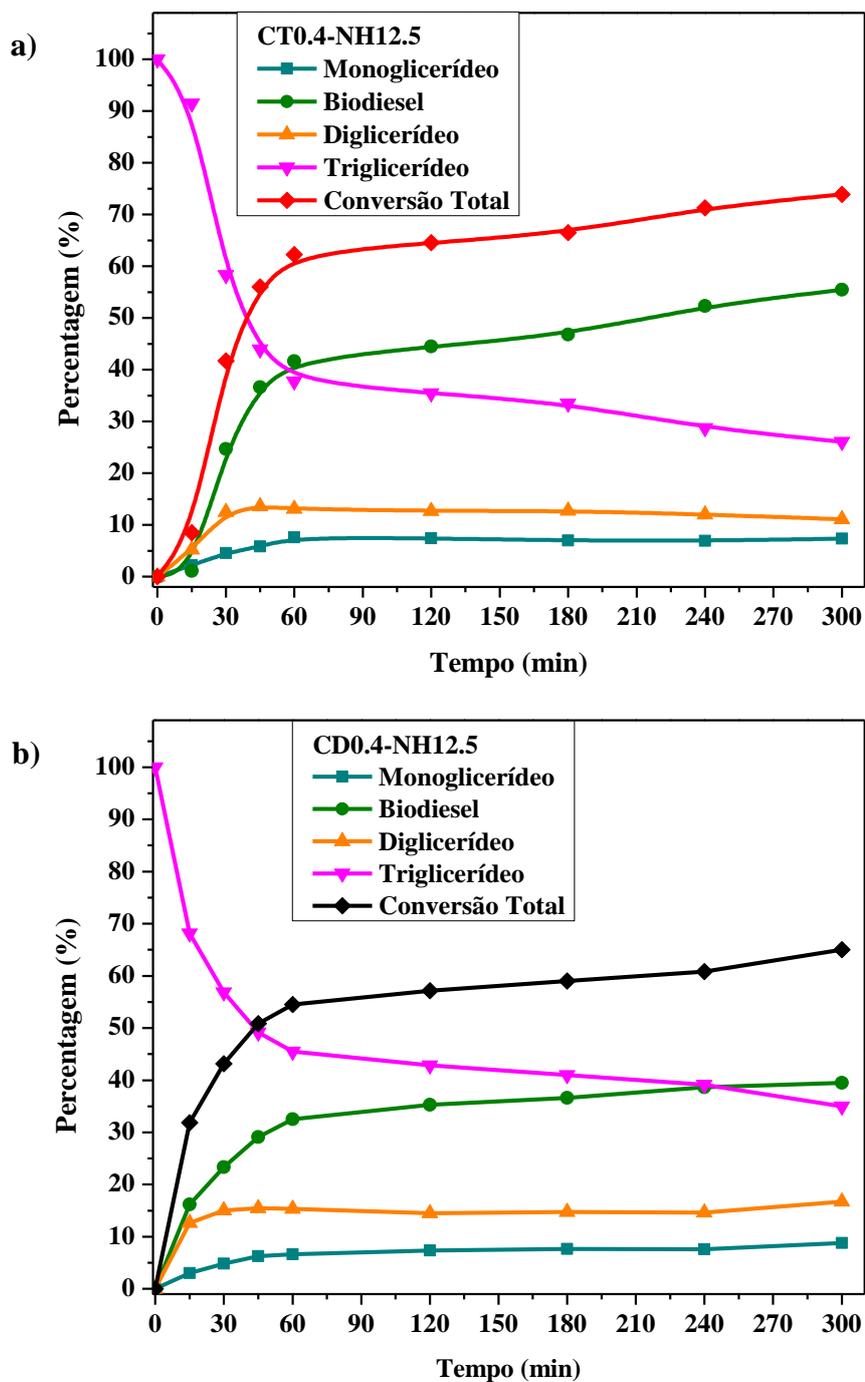
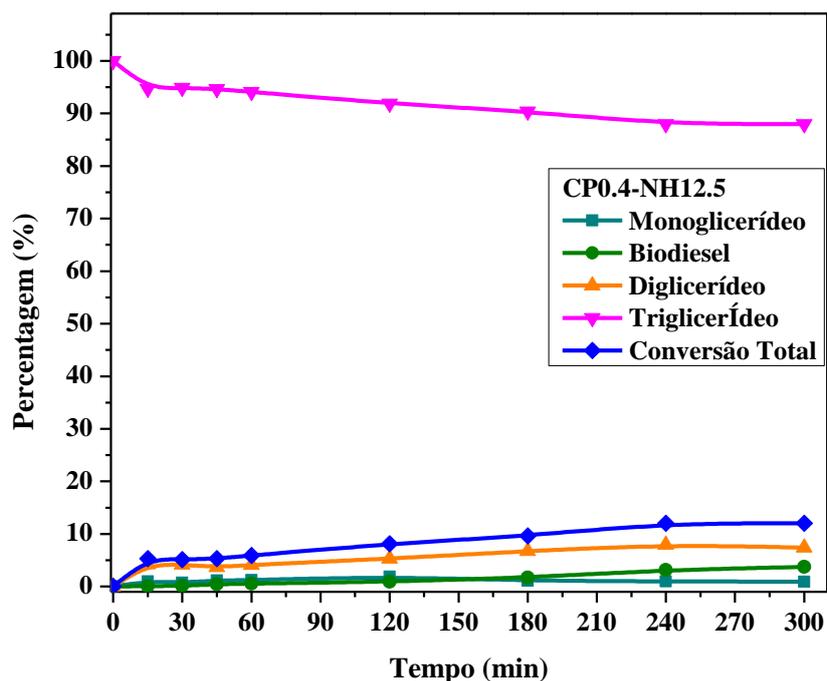


Figura 101. Percentagem de reagente e produtos na cinética da transesterificação de óleo vegetal para a sílica híbrida CP0.4-NH12.5.



A Tabela 48, Tabela 49 e Tabela 50 foram adicionadas ao Apêndice H, para melhor comparação das percentagens já apresentada na Figura 99. Tais tabelas contém as percentagens obtidas em cada alíquota para o triglicerídeo não reagido e dos subprodutos formados nas etapas da reação até o Biodiesel utilizando como catalisadores as sílicas CT0.4-NH2.5, CD0.4-NH2.5 e CP0.4-NH2.5, respectivamente.

Nos primeiros 15 minutos de reação houve maior formação de diglicerídeo para as sílicas CT0.4-NH12.5 (Tabela 48) e CP0.4-NH12.5 (Tabela 50), enquanto para a sílica CD0.4-NH12.5 (Tabela 49) a maior seletividade foi para o Biodiesel (~16%). Aos 30 minutos de reação a percentagem de biodiesel formado é a mesma para as sílicas CT0.4-NH12.5 e CD0.4-NH12.5. Entretanto, a CT0.4-NH12.5 foi a sílica com maior seletividade para biodiesel (55,5%) ao final das 5 horas de reação (Figura 100a). Este resultado confirma mais uma vez a influência da maior razão $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$, ou seja, maior quantidade de material orgânico nos poros e superfície desta sílica (Tabela 15). Assim como nos demais testes catalíticos, a sílica CP0.4-NH12.5 (Figura 101) apresentou a menor conversão total e conseqüentemente a menor percentagem de formação de biodiesel (~4%). Além disso, observa-se a maior seletividade de diglicerídeo para esta sílica híbrida.

Para finalizar esse trabalho, vale ressaltar que os objetivos propostos foram alcançados. Obteve-se uma sílica híbrida com estrutura MCM-41 e com maior atividade catalítica (CT0.5-Na0.5), durante a avaliação cinética, do que a apresentada pela amostra padrão (CT0.4-NH12.5). Além disso, as modificações no método de síntese de Araújo et al. (2013) com NaOH resultou na formação de sílicas com maior estabilidade catalítica (CT0.4-Na0.5, CT0.5-Na0.5 e CT0.6-Na0.6). Desta forma, destaca-se a importância deste trabalho para os próximos projetos do grupo visando a melhoria da estabilidade e atividade da sílica híbrida com estrutura MCM-41.

6. CONCLUSÕES

A ideia principal do trabalho foi avaliar as propriedades estruturais das sílicas híbridas sintetizadas com diversas modificações, entre elas a substituição do surfactante usual CTABr pelo CADMABr, CPyBr ou C_nTABr (n = 10, 12, 14 ou 18). Para verificar a influência dessas modificações na atividade catalítica utilizando a reação modelo de transesterificação de monoéster e a reação de transesterificação com óleo vegetal.

Antes da síntese das sílicas híbridas, os surfactantes CTABr, CADMA e CPyBr foram caracterizados por condutividade elétrica e por espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS). Por condutividade elétrica foi possível observar que os valores da CMC_{exp} diminuem com o aumento do volume da cabeça hidrofílica dos surfactantes, ou seja, o CPyBr em dispersão aquosa tem a formação dos agregados micelares em menores concentrações do que o surfactante padrão CTABr. Além disso, o CADMABr possui a menor fração de carga micelar neutralizada (β), ou seja, os ânions Br⁻ possuem menor interação com o cátion CADMA⁺, devido a deslocalização da carga positiva no grupo polimerizável. Já o SAXS das dispersões em diferentes concentrações molares, incluindo as concentrações das sínteses das sílicas híbridas (até 150 vezes maiores que a CMC), apresentou um perfil típico para formação de micelas catiônicas apenas para o CTABr e CADMABr. Houve o aumento da desorganização do sistema micelar com o aumento do volume da cabeça hidrofílica do surfactante.

Entre as sílicas híbridas sintetizadas neste trabalho com os diferentes surfactantes e composições de sínteses, a CD0.5-NH12.5 (Método de Araújo et al. (2013) modificado) foi a que apresentou a maior intensidade relativa (IR%), cerca de 154% mais que a sílica padrão. Para este método, independente do surfactante e da composição molar houve a formação da estrutura MCM-41 com todos os quatro picos de difração. Diferente dos métodos modificados de Burkett, Sims e Mann (1996) e Araújo et al. (2013) com NaOH, que utilizando o CADMABr não se obteve uma sílica com estrutura MCM-41.

As sílicas híbridas Surf.0.4 -NH12.5 foram calcinadas e caracterizadas por fisissorção de N₂. Pode-se concluir dessa técnica, com o auxílio da difração de raios X, que o aumento da cabeça hidrofílica dos surfactantes (CTABr < CADMABr < CPyBr) levou ao aumento do diâmetro dos poros das sílicas de 2 nm para 3,0 nm e também a diminuição da espessura média de parede (e) de 1,57 para 1,03 nm. Neste caso, a sílica CP0.4-NH12.5 possui a menor estabilidade estrutural.

As sílicas híbridas CTx-Na0.5, com $x = 0.4, 0.5$ ou 0.6 , (Método de Araújo et al. (2013) modificado com NaOH) se destacaram pela maior estabilidade catalítica após quatro usos na reação modelo de transesterificação. Essa melhor estabilidade deve-se a maior razão molar de cátions por sílica obtida para este material tal como sintetizado (0,34 e 0,43) e também a maior razão molar de cátions restantes na estrutura após quatro usos catalíticos (0,22 e 0,16), enquanto para a CT0.4-NH12.5-4U esta razão foi igual a 0,13.

Entre as sílicas híbridas Surf.0.4-NH12.5, a CT0.4-NH12.5 foi a que apresentou a maior conversão inicial na reação modelo (17,2%) e também a maior seletividade para biodiesel (55,5%) ao final das 5 horas de reação. Este resultado confirma a influência da maior razão molar de cátion por sílica ($N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$) entre as sílicas avaliadas na reação de transesterificação com óleo vegetal, ou seja, a maior quantidade de material orgânico nos poros e superfície desta sílica (0,26) para a formação de sítios catalíticos. Já as sílicas sintetizadas com CPyBr (CP0.4-NH12.5, CP0.2-NH12.5, CP0.12-Na0.5 e CP0.4-Na0.5), apresentaram a menor atividade catalítica na reação modelo e conseqüentemente a CP0.4-NH12.5 teve a menor percentagem de biodiesel formado (~4%). Apesar destas sílicas terem praticamente a mesma razão molar $N_{\text{cátion}}/N_{\text{sílica}}$ das sílicas contendo o cátion CADMA (com atividade catalítica semelhante as sílicas com CTA⁺). Nesse sentido, pode-se concluir que a maioria dos sítios formados não são acessíveis para que ocorra a reação catalítica, confirmando a necessidade de realizar mais modificações na síntese utilizando o CPyBr. Outra possibilidade é que as sílicas com CPy⁺ têm a maior quantidade dos cátions na estrutura não associada ao ânion silóxi, formando os silanóis.

Com os testes cinéticos das sílicas Surf.0.4-NH12.5 na reação modelo de transesterificação e na transesterificação com óleo vegetal, pode-se concluir que a reação modelo descreve bem o comportamento dos catalisadores na avaliação dos sítios básicos. Apesar das mudanças de temperatura e complexidade dos reagentes, manteve-se a seqüência de atividade catalítica dessas sílicas híbridas.

Portanto, a substituição do surfactante CTABr favoreceu a organização da estrutura MCM-41, mas reduziu a atividade catalítica inicial. O mesmo ocorreu com o uso de maiores caudas hidrofóbicas (C₁₈TABr).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Calcinar as sílicas híbridas CT0.5-NH12.5, CT0.2-NH12.5, CD0.2-NH12.5 e CP0.2-NH12.5 e realizar a análise de Fisissorção de N₂, para verificar se houve aumento da espessura de parede das sílicas com a variação da proporção molar xSurf: 1SiO₂.
2. Calcinar as sílicas híbridas C_nT0.4-NH12.5, com n = 10, 12, 14 e 18 e realizar a análise de Fisissorção de N₂, para verificar o aumento do D_p e a variação na espessura de parede das sílicas com a variação da cauda hidrofóbica.
3. Calcinar as sílicas híbridas CT0.5-Na0.5 e CT0.4-Na0.5, CD0.4-Na0.5 e CP0.4-Na0.5 e realizar a análise de Fisissorção de N₂, para verificar se houve aumento do diâmetro de poros com o aumento da cabeça hidrofílica e com o aumento da proporção de surfactantes.
4. Realizar RMN ²⁹Si das sílicas sintetizadas com diferentes cátions, para verificar a relação entre Q₃ e Q₄;
5. Avaliar o CADMABr com diferentes proporções de síntese xCD: yNaOH (x ≥ 0.6 e y = 0.5, 0.3 e 0.1), para obter maiores conclusões sobre a influência da modificação da fonte de hidroxilas para esse surfactante;
6. Avaliar a mudança da cauda hidrofóbica do surfactante C_nTABr na síntese com NaOH, C_nTx-Na0.5, para verificar se há maior influência na razão molar cátion por sílica;
7. Avaliar o efeito da agitação da mistura de síntese para as sílicas com maior razão molar cátion por sílica obtidas neste trabalho, para diminuir o tamanho de partícula e melhorar a acessibilidade aos sítios catalíticos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAIKUMAR, S.; PANDURANGAN, A.; Reaction of benzaldehyde with various aliphaticglycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: a convenient synthesis of cyclic acetals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 290, p. 35-43, 2008.

ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D.; Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. *Química Nova*, v.33, p. 1077-1081, 2010.

ANACHKOV, S.E.; DANOV, K. D.; BASHEVA, E. S.; KRALCHEVSKY, P. A.; K. P. ANANTHAPADMANABHAN. Determination of the aggregation number and charge of ionic surfactant micelles from the stepwise thinning of foam films. *Advances in Colloid and Interface Science* 183–184, p. 55–67, 2012.

ANP, 2014. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel. Fevereiro de 2014. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?dw=65299>>. Acesso em: Fevereiro, 2016.

ANP, 2016. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel. Outubro de 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/3138-anp-divulga-anuario-estatistico-2016>> Acesso em: Janeiro, 2017.

ANTUNE, W.M.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C.A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catal. Today*, 133-135, 548-554, 2008.

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, 2013.

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.

BANDYOPADHYAY, M; BIRKNER, A.; VAN DEN BERG, M. W. E.; KLEMENTIEV, K. V.; SCHMIDT, W.; GRÜNERT, W.; GIES, H. Synthesis and characterization of mesoporous MCM-48 containing TiO₂ nanoparticles, *Chem. Mater.*, 17, 3820-3829, 2005.

BARBOSA, J. P. Síntese da CTA-MCM-41 a partir de trissilicato de sódio e avaliação na transesterificação de ésteres. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373, 1951.

BECK, J. S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T.-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARDT, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates *Am. Chem. Soc.*, 14, p. 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.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 16, p. 2839–2849, 2012.

BRASIL. Lei nº11097/2005. E Resolução CNPE Nº6. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA. Disponível em: [http:// www.senado.gov.br/legbras](http://www.senado.gov.br/legbras). Acesso: Outubro de 2015.

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

BRONKEMA, J. L.; BELL, A. T. Mechanistic studies of methanol oxidation to formaldehyde on isolated vanadate sites supported on MCM-48, *J. Phys. Chem. C*, 111, 420-30, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), 309-319, 1938.

BURKETT, S. L.; SIMS, S. D.; MANN, S. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chem. Commun.*, 1367-1368, 1996.

CAI, Q.; LIN, W. -Y.; XIAO, F. -S.; PANG, W. -Q.; CHEN, X. -H.; ZOU, B. -S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous Mesoporous Mater.* 32, 1-15, 1999.

CAMPOS, A. F. P. Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes catiônicos Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

CAMPOS, A. F. P.; FERREIRA, A. R. O.; CARDOSO, D. Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes cetiltrialquilamônio. *Química Nova*, 39(3), 279-285, 2016.

CANTRELL, D. G.; GILLIE L.J.; LEE A. F.; WILSON K. Structure–reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Appl Catal A*, 287, p. 183–190, 2005.

CARDOSO, D.; SILVA, L. L.; ZAPELINI, I. W.. Mesoporous Silicas as Basic Heterogeneous Catalysts for the Formation of Biodiesel. In: Sergio González-Cortés; Freddy Emilio Imbert (Org.). *Advanced Solid Catalysts for Renewable Energy Production*. 1ed. Hershey, PA: IGI Global, p.119-155, 2018.

CARDOSO, D.; SILVA, L. L.; CRUZ, I. H.; ARAÚJO, J. Processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas e uso das peneiras moleculares mesoporosas obtidas. INPI: BR 10 2014 002430 1, 2014.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J.; 2º Curso Ibero-americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes, [S.l.: s.n.], 2001.

CARPENA, P.; AGUIAR, J.; BERNAOLA-GALVÁN P.; RUIZ, C. C. Problems Associated with the Treatment of Conductivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. *Langmuir*, Vol. 18, No. 16, 6054-6058, 2002.

CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-fid. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 23, n. 4, p. 763–769, 2012.

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

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quim. Nova*, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

CORMA, A.; IBORA, S. Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 49, 239–302, 2006.

CRUZ, F. T.; CARDOSO, D. Catálise básica usando sílica mesoporosa estabilizada por acrilatos encapsulados. *Química Nova*, 37, p. 761-765, 2014.

CRUZ, H. I. Avaliação do híbrido CTA-MCM-41, modificado por poliestireno, na transesterificação catalítica de monoéster. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 3rd Edition, p. 514, 1967.

DAL-BÓ, A. G.; LAUS, R.; MINATTI, E. Autoassociação de misturas dos surfactantes dodecanoato de sódio (SDOD) e decanoato de sódio (SDEC) com o polímero hidrofobicamente modificado etil (hidroxietil) celulose (EHEC). *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 6, 1001-1006, 2011.

DEEKAMWONG, K.; KAIYASUAN, C.; JITCHAROEN, J.; WITTAYAKUN, J. Influence of gel composition and microwave-assisted hydrothermal time in MCM-41 synthesis, *Materials Chemistry and Physics* 201, 384-390, 2017.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Ind Eng Chem Res* 45 p. 3009–3014, 2006.

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

EISING, R.; MORÉS, S.; BELLETTINI, I. C.; FELIPPE, A. C.; DAL-BÓ, A. G.; ZANETTE, D. Formação de micelas mistas entre o sal biliar colato de sódio e o surfactante aniônico dodecanoato de sódio. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 8, 2065-2070, 2008.

ELWORTHY, P. H.; FLORENCE, T. A.; MACFARLANE, C. B.; “Solubilization by surface active agents and its applications in chemistry and the biological sciences”, London, Ed. Chapman & Hall, 1968.

EPE, 2014. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Paginas/Produ%C3%A7%C3%A3odeetanolcrescepeplo3%C2%BAanoconsecutivoebaterecorde.aspx> > Acesso em: Dezembro, 2015.

EVANS, D. F.; WENNERSTROM, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 2nd Ed. New Your: Wiley-VCH, 1999.

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.

FABIANO, D. P.; MARTINS, L.; OLIVEIRA, A. C.; CARDOSO, D., Processo catalítico à base de peneiras moleculares para reações de transesterificação. PI 0803611-0, 2008.

FABIANO, D. P; CARDOSO, D.; CRUZ, I. H. ; TOKUMOTO, SILVA, S. C. F. Processo de Obtenção de Peneiras Moleculares Mesoporosas de Estabilidade Aperfeiçoada. PI1002575-8 A2, 2012.

FRAHM, J.; DIEKMANN, S.; HAASE, A. Electrostatic properties of ionic micelles in aqueous-solutions. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 84, n.6, p. 566-571, 1980. ISSN 0005-9021.

GALGANO, P. D.; EL SEOUD, O. Surface active ionic liquids: Study of the micellar properties of 1-(1-alkyl)-3-methylimidazolium chlorides and comparison with structurally related surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 361, p. 186 194, 2011.

GALGANO, P. D.; EL SEOUD, O. A. Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl- 3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 345, n.1, p.1–11, 2010.

GAMA, P. E.; SAN GIL, R. A. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 9, 1859-1862, 2010.

GANAI, A. K.; BHARDWAJ, R.; HOTH, S.; GUPTA, S. S.; PRASAD, B. L. V., Clicking' molecular hooks on silica nanoparticles to immobilize catalytically important metal complexes: the case of gold catalyst immobilization, *New J. Chem.*, 34, 2662–2670, 2010.

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.

GIES, H.; GRABOWSKI, S.; BANDYOPADHYAY, M.; GRÜNERT, W.; TKACHENKO, O. P.; KLEMENTIEV, K. V.; BIRKNER, A. Synthesis and characterization of silica MCM- 48 as carrier of size-confined nanocrystalline metal oxides particles inside the pore system. *Microporous Mesoporous Mater.* , 60, 31-42, 2003.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *27*, 207– 216, 1999.

GRYGLEWICZ S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresour Technol*;70, p.249–253, 1999.

HARRYS, D. *Análise Química Quantitativa*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

HARTLEY, G.S.; Ionenaggregation in Lösungen von Salzen mit langen Paraffinketten. *Kolloid-Zeitschrift*,v. 88, p. 22-40, 1939.

HINZE, W. L. "Solution chemistry of surfactants" K.L. Mittal, N.Y, Ed Plenum Press, 1979.

JALALI, F.; SHAEGHI RAD, A. Conductance Study of the Thermodynamics of Micellization of 1-Hexadecylpyridinium Bromide in Mixed Solvents Containing Dilute Electrolyte Solutions. *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 5, No. 2, pp. 309-315, June 2008.

KHUSHALANI, D.; KUPERMAN, A.; COOMBS, N.; OZIN, G.A. Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas. *Chemistry of materials* 8, 2188–2193, 1996.

KOBAYASHI, T.; MAO, K.; WANG, S.-G.; LIN, V. S.-Y.; PRUSKI, M. Molecular ordering of mixed surfactants in mesoporous silicas: A solid-state NMR study. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 39, p. 65–71, 2011.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S., HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, 87, p. 2798–2806, 2008.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710-712, 1992.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. A unified interpretation of high-temperature pore size expansion process in MCM-41 mesoporous silicas, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4590-4598, 1999.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO R.; KO, C. H. Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction, *J. Phys. Chem. B*, V. 104, N. 2, 292-301, 2000.

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.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 28, 500–518, 2010.

LEE, H.-H.; AHM, J.-W.; KIM, H. Preparation of MCM-41 with high structural stability. *Ceramics International*, 30, p. 817–822, 2004.

LIANOS P.; ZANA R. Fluorescence probe studies of the effect of concentration on the state of aggregation of surfactants in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 84, 100-107, 1981.

LIN, H-P.; CHENG, S.; MOU, C-Y. Effect of delayed neutralization on the synthesis of mesoporous MCM-41 molecular sieves. *Microporous Materials* 10, 111-121. 1997.

LIU, R.; WANG, X.; ZHAO, X., FENG, P. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*, v. 46, p.1664-1669, 2008

LIU, S., LU, L., YANG, Z., COOL, P., VANSANT, E. F. Further investigations on the modified Stöber method for spherical MCM-41. *Materials Chemistry and Physics*, v. 97, p. 203- 206, 2006.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR, J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5353-5363, 2005.

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

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15. 1999.

MANIASSO, N. Ambiente Micelares em Química Analítica. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.

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, *Appl. Catal. A*, 312, 77-85, 2006a.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas, *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 2, 358-364, 2006b.

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.

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.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. D. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Peneiras moleculares. Edição especial. Maio 2001.

MATH, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil: a review. *Energy for Sustainable Development*, n. 14, p. 339–345, 2010.

MCGRATH, K. M.; DRUMMOND, C. J. Polymerisation of liquid crystalline phases in binary surfactant / water systems. *Colloid & Polymer Science*, 274, 316–333, 1996.

MEYERS, D. *Surfactant Science and Technology*. ed. 20. VCH Publishers, Inc. New York. 1988.

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

MICHAUX, F.; NIKI, B.; IMPÉROTOR-CLERC, M.; MALFATTI, L.; FOLLIET, N.; GERVAIS, C.; MANET, S.; MENEAU, F.; PEDERSEN, J. S.; BABONNEAU, F. In Situ Time-Resolved SAXS Study of the Formation of Mesostructured Organically Modified Silica through Modeling of Micelles Evolution during Surfactant-Templated Self-Assembly. *Langmuir*, 28, 17477–17493, 2012.

MME, Ministério de Minas e Energia. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>> Acesso em: Janeiro, 2016.

MOKHONOANA, M. P.; COVILLE, N. J. Synthesis of [Si]-MCM-41 from TEOS and water glass: the water glass-enhanced condensation of TEOS under alkaline conditions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, n. 54, p. 83–92, 2010

MONNIER, A.; SCHÜTH, E.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R.S.; STUCKY, G. D.; KISHNAMURTHY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.;

JANICKE, M.; CHMELKA, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures, *Science*, 261, 1299-1303, 1993.

MORAES, J. R. Manual dos óleos vegetais e suas possibilidades energéticas. Confederação Nacional da Indústria, Departamento de Assistência à Média e Pequena Indústria. 1981.

MYERS, D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, 2nd Edition. 2. Ed. Wiley-VCH, 1999.

NAMBA, S.; MOEHIZUKI, A.; KITO, M. Preparation of highly ordered MCM-41 with docosyltrimethylammonium chloride (C₂₂TMAC1) as a template and fine control of its pore size. In: BONNEVIOT, L. et al. Mesoporous molecular sieves, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 117, 633p, 1998.

OTZEN, D. Protein-surfactant interactions: A tale of many states. *Biochimica Et Biophysica Acta-Proteins and Proteomics*, v. 1814, n.5, p. 562-591, 2011.

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.

PAL, N.; BHAUMIK, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 189-190, p.21-41, 2013.

PALEOS, C. M.; DAIS, P.; ANGELOS MALLIARIS, N. R. C. Polymerization of allyldimethyldodecylammonium. *Journal of Polymer Science*, 22, 3383-3391, 1984.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE. 2003.

PIRES, P. A. R.; EL SEOUD, O. A. M. A.; Síntese e propriedades de soluções de tensoativos catiônicos derivados de (3-dimetilaminopropil) amidas de ácidos carboxílicos. 2002. 184 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1242-1254, 2011.

ROSEN, M. J. Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons, New York. ed.2. 1989.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. Surfactants and Interfacial Phenomena. 4. ed. Wiley, 2012.

SANTOS, F. C.; HARB, S. V.; MENU, M.-J.; TURQ, V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P., On the structure of high performance anticorrosive PMMA Siloxane-Silica hybrid coatings, *RSC Adv.* 5, 106754-106763, 2015.

SASTRY, N. V.; VAGHELA, N. M.; ASWAL, V. K. Effect of alkyl chain length and head group on surface active and aggregation behavior of ionic liquids in water. *Fluid Phase Equilibria*, v. 327, p. 22-29, 2012.

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

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

SILVA, L. L. Síntese da sílica MCM-41 usando um surfactante catiônico polimerizável e avaliação na transesterificação catalítica. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.

SILVA L. L.; ALKIMIM, I. P.; VASQUEZ, P. A.S.; CARDOSO, D. Synthesis and properties of MCM-41 with polymerizable CADMA cationic surfactant. *Catalysis Today (Print)*, 289, 2–13, 2017.

SOLTERO, J. F. A.; PUIG, J. E.; SCHULZ, P. C.; ESPINOZA-MARTÕÂ, M. L. Polymerization of aqueous liquid-crystalline allyldimethyldodecylammonium bromide. *Colloid & Polymer Science*, 1219, 1215–1219, 1999.

STUCKY, G.D.; MONNIER, A.; SCHÜTH, F.; HUO, Q.; MARGOLESE, D.; KUMAR, D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B.F. Molecular and atomic arrays in nano-and mesoporous materials synthesis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240, 187-200, 1994.

STEIN, A.; MELDE, B. J. The Role of Surfactants and Amphiphiles in the Synthesis of Porous Inorganic Solids, in: *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, ed. by J. TEXTER, J.; DEKKER, M., New York, pp. 819-851, 2001.

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. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 667-676, 2007.

TADROS, F. T.; *Applied Surfactants: Principles and Applications*, ISBN: 3-527-30629-3, 2005.

TESTA, F.; PASQUA, L.; FRONTERA, P.; AIELLO, R. Synthesis of MCM-41 materials in the presence of cetylpyridinium surfactant. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 154, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10): 1051–1069, 2015.

TRIBET, C.; GABORIAUD, R.; GAREIL, P. Analogy between micelles and polymers of ionic surfactants: A capillary isotachophoretic aggregates in water-organic study of small ionic solutions, *Journal of Chromatography*, 608, 131–141, 1992.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, W. J.; ROTH, M. E.; LEONOWICZ, S. B.; MCCULLEN, S. D.; HELLRING, J. S.; BECK, J. L.; SCHLENKER, D.; OLSON, H.; SHEPPARD, E. W. Effect of Surfactant/ Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chem. Mater.*, v.6, n.2, p. 2317-2326, 1994.

XIE, W.; QI, C. Preparation of low calorie structured lipids catalyzed by 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene(TBD)-functionalized mesoporous SBA-15 silica in a heterogeneous manner. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(15), 3348-3355, 2014.

YAMAKAWA, C. K. Estudo dos parâmetros texturais da peneira molecular mesoporosa Si- MCM-41. Trabalho de Graduação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

YUAN, Z. Y.; MA, H. T.; LUO, Q.; ZHOU, W. Synthesis and characterization of manganese-modified MCM 41. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 77, p. 299-303, 2002.

ZANA, R.; FRASCH, J.; SOULARD, M.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Fluorescence Probing Investigations of the Mechanism of Formation of Organized Mesoporous Silica. *Langmuir*, 15, 2603-2606, 1999.

ZANETTE, D.; SCHWEITZER, B.; FELIPPE, A. C.; DAL BÓ, A.; LOPES, A.; The absence of cooperative binding in mixtures of sodium cholate and poly(ethylene oxide) as indicated by surface tension, steady-state fluorescence and electrical conductivity measurements. *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 279, Issues 1–3, 87–95, 2006.

ZHANG, Y.; DUBE, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Bioresour. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis *Technol.*, 90, 229- 240, 2003.

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

APÊNDICE A

Abaixo seguem os reagentes utilizados na preparação do surfactante, síntese das sílicas híbridas mesoporosas, além dos reagentes utilizados na reação de transesterificação de monoésteres e de triglicerídeos.

Tabela 33. Reagentes utilizados para desenvolvimento desta tese.

REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA
Acetato de Etila	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	Synth
Acetato de Metila	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	VETEC
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	ACRÓS ORGANICS
Água deionizada	H_2O	-
Brometo de Alila	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	SIGMA-ALDRICH
Brometo de Cetilpiridínio	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NBr}$	SIGMA-ALDRICH
Brometo de Deciltrimetilamônio	$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NBr}$	TCI
Brometo de Dodeciltrimetilamônio	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NBr}$	TCI
Brometo de Tetradeciltrimetilamônio	$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NBr}$	SIGMA-ALDRICH
Brometo de Cetiltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$	ACROS ORGANICS
Brometo de Octadeciltrimetilamônio	$\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{NBr}$	SIGMA-ALDRICH
Hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	SIGMA-ALDRICH
Hidróxido de Amônio PA (25-30%)	NH_4OH	QHEMIS
Hidróxido de Sódio	NaOH	SYNTH
Metanol	CH_3OH	SYNTH
N,N-Dimetil hexadecilamina	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$	TCI
Ortossilicato de Tetraetila	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	ACRÓS ORGANICS
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	SIGMA-ALDRICH

APÊNDICE B

Exemplo de planilhas utilizadas na síntese das sílicas híbridas:

- Método de Araújo et al., (2013) modificado:

1. Para CTABr como surfactante:

SÍNTESE DA CTA-MCM-41										
Reagentes		Preparação								
Surfactante	CTABr									
Fonte de SiO2	TEOS									
outros	NH4OH 29% EtOH H2O									
Composição molar:		1TEOS:12,5 NH3:0,4 CTABr: 174 H2O: 4 EtOH				1SiO2 : 12,5 NH3 : 0,2 CTABr :174 H2O:4 EtOH				
Reagentes	Proporção molar	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Massa teórica (g)	% mássica	Massa no meio reacional (g)	Densidade (g/mL)	Volume de reagente (ml)	Elemento Químico	PM	
TEOS	1	208,33	208,33	0,06	2,81	0,933	3,02	C	12,011	
CTABr	0,4	364,45	145,78	0,04	1,97	-	-	H	1,008	
NH4OH (29%)	12,5	17,03	212,88	0,06	9,92	0,910	10,90	O	15,999	
EtOH	0	46,07	0,00	0,00	0,00	0,789	0,00	Si	28,086	
H2O	174	18,02	3134,66	0,85	35,30	1,000	35,30	N	14,007	
Total			3701,65	1,00	50,00		49,21	Br	79,904	
Massa de gel	50,00	g								
Fator de Síntese	0,0135								AZUL: RESULTADO	VERMELHO: VAR. INDEPENDENTE

2. Para CADMABr como surfactante:

SÍNTESE DA CADMA-MCM-41										
Reagentes		Preparação								
Surfactante	CADMABr									
Fonte de SiO2	TEOS									
outros	NH4OH 29% EtOH H2O									
Composição molar:		1TEOS:12,5 NH3:0,2 CADMABr: 174 H2O: 4 EtOH				1SiO2 : 12,5 NH3 : 0,2 CADMABr :174 H2O:4 EtOH				
Reagentes	Proporção molar	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Massa teórica (g)	% mássica	Massa no meio reacional (g)	Densidade (g/mL)	Volume de reagente (ml)	Elemento Químico	PM	
TEOS	1	208,33	208,33	0,06	2,81	0,933	3,01	C	12,011	
CADMABr	0,4	390,48	156,19	0,04	2,10	-	-	H	1,008	
NH4OH (29%)	12,5	17,03	212,88	0,06	9,89	0,910	10,87	O	15,999	
EtOH	0	46,07	0,00	0,00	0,00	0,789	0,00	Si	28,086	
H2O	174	18,02	3134,66	0,84	35,20	1,000	35,20	N	14,007	
Total			3712,06	1,00	50,00		49,08	Br	79,904	
Massa de gel	50,00	g								
Fator de Síntese	0,0135								AZUL: RESULTADO	VERMELHO: VAR. INDEPENDENTE

3. Para CPyBr como surfactante:

SÍNTESE DA CPy-MCM-41

Reagentes		Preparação												
Surfactante	CPyBr	CPyBr	→	H ₂ O	→	NH ₄ OH (29%)	→	agitar 15min a 30° C	→	TEOS	→	agitar 2h a 30°C	→	Lavar, filtrar e secar
Fonte de SiO ₂	TEOS													
outros	NH ₄ OH 29% EtOH H ₂ O													

Composição molar: 1TEOS:12,5 NH₃:0,4 CPyBr: 174 H₂O: 4 EtOH 1SiO₂ : 12,5 NH₃ : 0,2 CPyBr :174 H₂O: 4 EtOH

Reagentes	Proporção molar	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Massa teórica (g)	% mássica	Massa no meio reacional (g)	Densidade (g/ml)	Volume de reagente (ml)	Elemento Químico	PM
TEOS	1	208,33	208,33	0,06	2,81	0,933	3,01	C	12,011
CPyBr	0,4	384,44	153,77	0,04	2,07	-	-	H	1,008
NH ₄ OH (29%)	12,5	17,03	212,88	0,06	9,89	0,910	10,87	O	15,999
EtOH	0	46,07	0,00	0,00	0,00	0,789	0,00	Si	28,086
H ₂ O	174	18,02	3134,66	0,85	35,23	1,000	35,23	N	14,007
Total			3709,64	1,00	50,00		49,11	Br	79,904

Massa de gel	50,00	g	AZUL:	RESULTADO
Fator de Síntese	0,0135		VERMELHO:	VAR. INDEPENDENTE

APÊNDICE C

Rendimento na síntese das sílicas híbridas

O rendimento mássico (R(%)) com base em SiO₂, a partir dos resultados de análise termogravimétrica (TG) de cada sílicas híbridas, foi calculado utilizando a Equação 1.

$$R(\%) = \frac{(M_{SiO_2})_{sólido}(g)}{(M_{SiO_2})_{MR}(g)} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

$(M_{SiO_2})_{sólido}$: massa de sílica (SiO₂) precipitada calculada a partir da análise termogravimétrica (g), sendo ((R1+R2+R3+R4)-100%). M_{SiO_2} precipitada);

$(M_{SiO_2})_{MR}$: massa de sílica (SiO₂) presente na quantidade de ortossilicato de tetraetila (TEOS) utilizado na síntese de cada uma das sílicas híbridas (g);

A Tabela 34, Tabela 35, Tabela 36, Tabela 37 e Tabela 38 apresentam os rendimentos obtidos para os três métodos de síntese e todas as modificações realizadas.

- **Método de Araújo et al. (2013) modificado:**

Tabela 34. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (Surf. x-NH12.5).

Sílicas	x	R (%)
CT _x -NH12.5	0,5	92,28
	0,4	92,19
	0,2	91,34
	0,1	58,81
CD _x -NH12.5	0,5	92,45
	0,4	90,85
	0,2	90,53
	0,1	70,94
CP _x -NH12.5	0,5	91,77
	0,4	91,05
	0,2	91,03
	0,1	59,88

Tabela 35. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (C_nT0.4-NH12.5).

Sílicas	n	R (%)
C _n T0.4-NH12.5	10	82,68
	12	84,09
	14	92,85
	16	92,19
	18	94,01

- Método de Burkett, Mann e (2013) modificado:

Tabela 36. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (Surf. 0.12-Na0.5).

Sílicas	R (%)
CT0.12-Na0.5	48,12
CD0.12-Na0.5	48,89
CP0.12-Na0.5	51,03

- Método de Araújo et al. (2013) substituindo NH₄OH por NaOH:

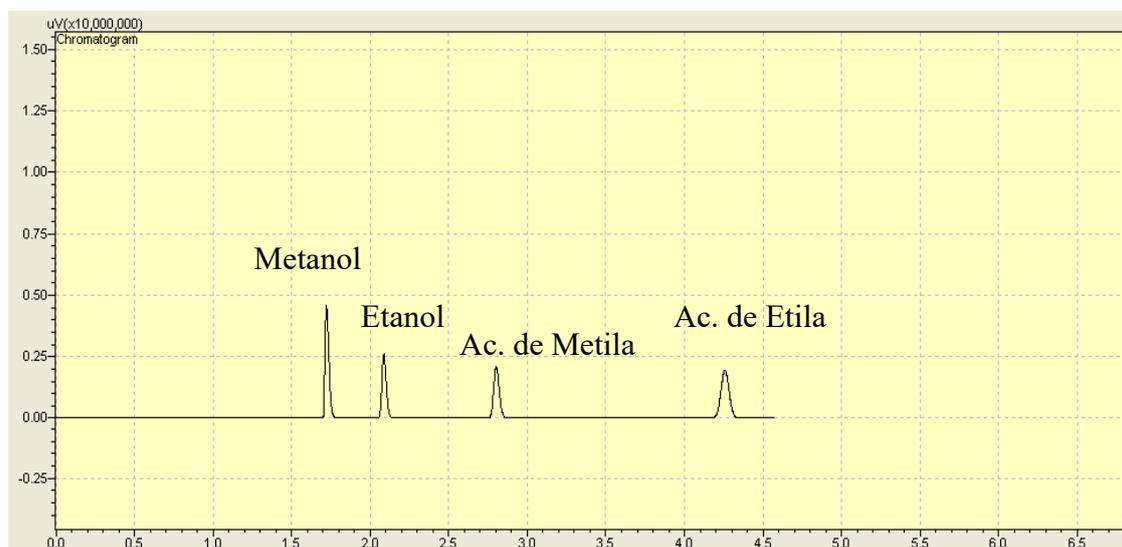
Tabela 37. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (CT_x-Na_y).

Sílicas	x	R (%)
CT _x -Na0.5	0,6	80,09
	0,5	77,64
	0,4	77,71
	0,3	-
	0,2	76,36
CT _x -Na0.3	0,4	-
	0,3	-
	0,2	90,76
CT _x -Na0.1	0,4	-
	0,3	-
	0,2	96,01

Tabela 38. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (Surf.x-Na0.5).

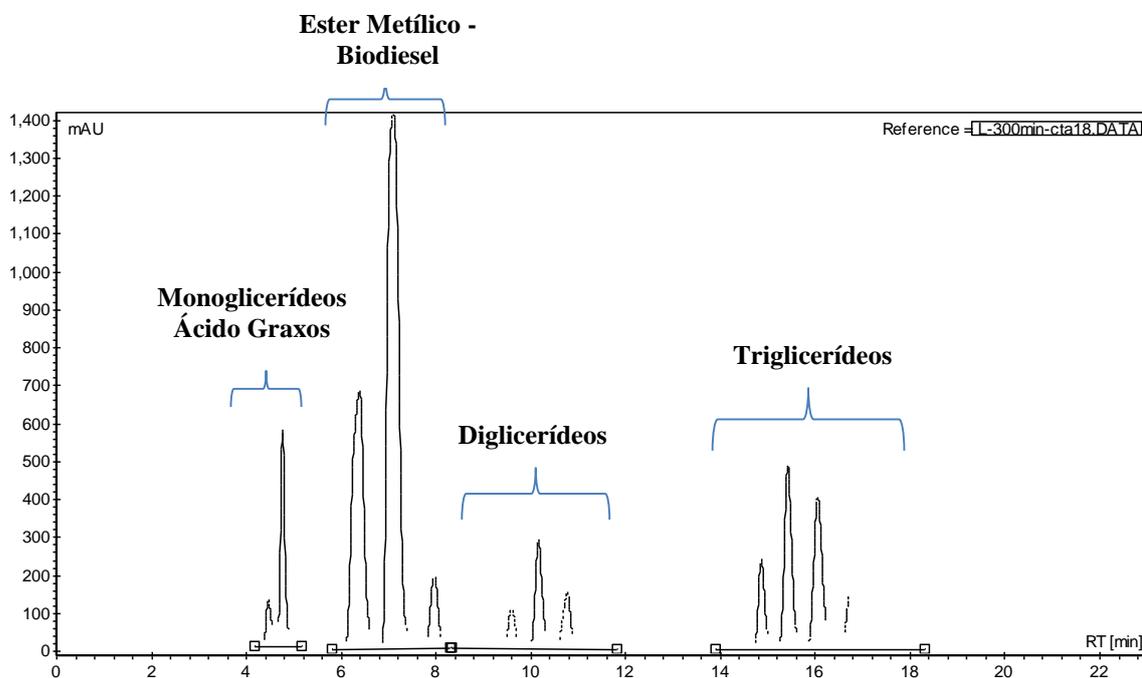
Sílicas	x	R (%)
CTx-Na0.5	0,5	77,64
	0,4	77,71
CDx-Na0.5	0,5	90,01
	0,4	-
CPx-Na0.5	0,5	80,25
	0,4	-

APÊNDICE D

1. Cromatograma típico da reação de transesterificação do acetato de etila e metanol (Cromatografia Gasosa)**Tempos de retenção durante a análise cromatográfica:**

- $t_{r \text{ Metanol}} = 1,7 \text{ min};$
- $t_{r \text{ Etanol}} = 2,0 \text{ min};$
- $t_{r \text{ Ac. Metila}} = 2,7 \text{ min};$
- $t_{r \text{ Ac. Etila}} = 4,2 \text{ min}.$

2. Cromatograma típico da transesterificação de triglicerídeos entre o óleo de Soja e metanol (Cromatografia Líquida)

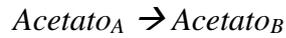


Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica:

- tr Monoglicerídeos Ácidos graxos (produto) = 3,89 min;
- tr Ester Metílico - Biodiesel (produto) = 6,05 min;
- tr Diglicerídeos (produto) = 8,47 min;
- tr Triglicerídeos (reagente) = 13,55 min;

3. 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 B através das medidas feitas no cromatógrafo, usaremos a área dos picos obtidas no cromatograma, como foi mostrado no início do Apêndice D.

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:

Onde:

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

M_A = massa molar do Acetato A

Teremos:

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

De modo análogo para o Acetato B, temos:

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

E considerando que $k_1 = k_2$, teremos:

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

4. Cálculo da conversão do óleo de soja em monoglicerídeos, diglicerídeos e éster metílico

Para o cálculo de conversão do triglicerídeo em monoglicerídeos, diglicerídeos e biodiesel foi utilizado as áreas abaixo dos picos dos componentes de interesse (*i*) apresentadas no cromatograma obtido para cada catalisador durante a cinética, segundo Carvalho et al., 2012).

Com as áreas dos picos correspondente a cada componente *i*, fornecido automaticamente pelo programa do HPLC utilizado, aplica-se os valores na equação abaixo:

$$\text{Conversão}_i = \frac{\text{Área dos picos do componente } i}{\text{Área total dos picos}} \times 100\%$$

Além da conversão de cada produto ou reagente, obteve-se o valor da conversão total de triglicerídeos, utilizando a equação:

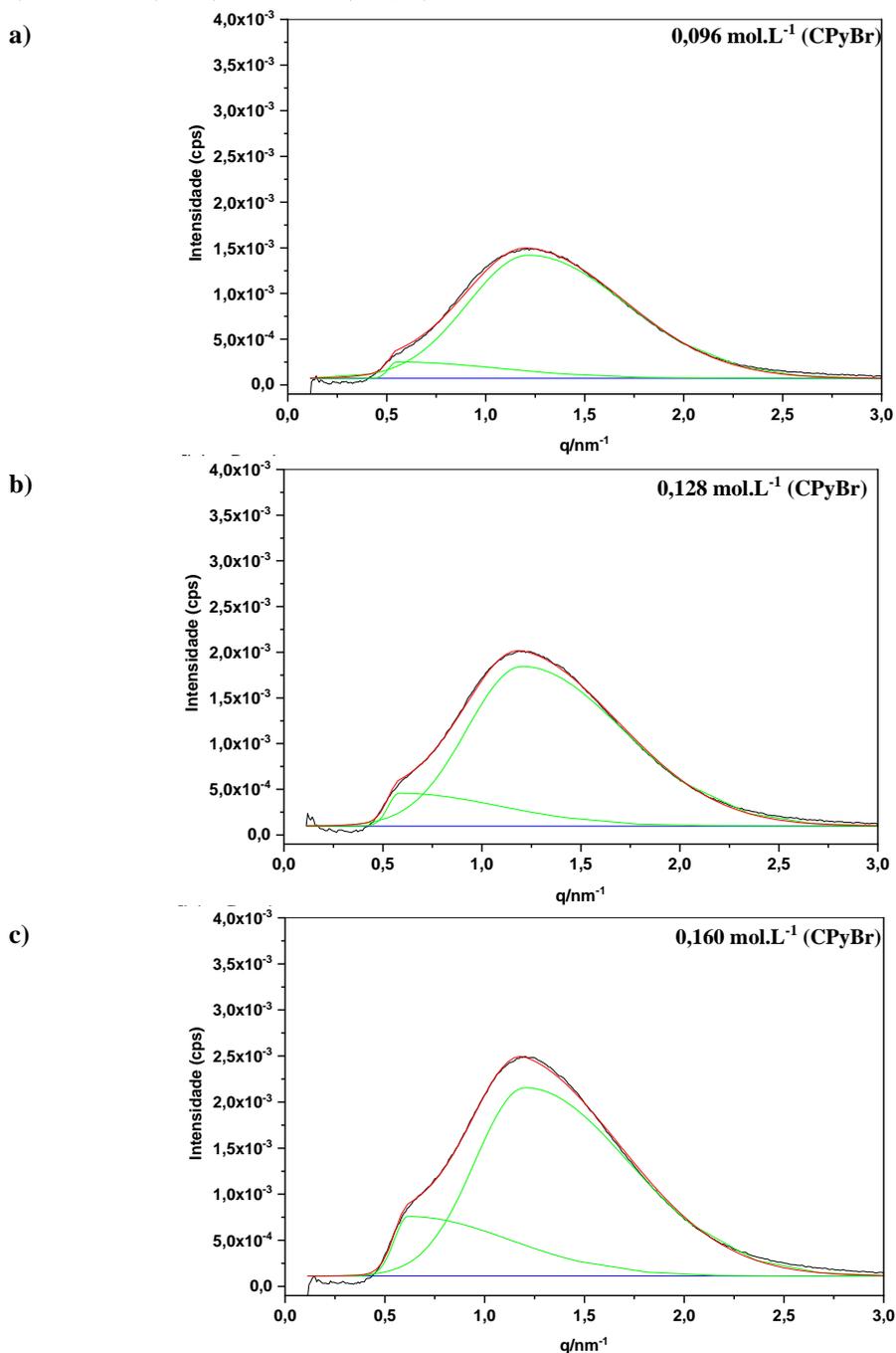
$$\text{Conversão}_{Total} = 100 - \frac{A_{Triglicerídeos}}{A_{Total}} \times 100\%$$

APÊNDICE E

Deconvolução dos picos das curvas de SAXS para o CPyBr

A Figura 102 apresenta as deconvoluções realizadas nas curvas de SAXS para as dispersões de CPyBr ($0,096 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,128 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,160 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizando gaussianas.

Figura 102. Deconvolução das curvas de SAXS para as dispersões de CPyBr, nas concentrações de: a) $0,096 \text{ mol.L}^{-1}$; b) $0,128 \text{ mol.L}^{-1}$; e c) $0,160 \text{ mol.L}^{-1}$.



APÊNDICE F

Conversões para a reação de transesterificação modelo

A Tabela 39, Tabela 40, Tabela 41, Tabela 42 e Tabela 43 contém as conversões (%) de acetato de etila em acetato de metila obtidas nos testes de estabilidade das sílicas: Surf.x-NH12.5 e Surf.x-Nay, sendo Surfactante = CTABr, CADMABr, CPyBr e C_nTABr (n = 10, 12, 14 ou 18), x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ou 0.6 e y = 0.1, 0.3 ou 0.5. Essas tabelas com os valores médios de conversão (%) foram colocadas no Apêndice F para melhor comparação das percentagens obtidas durante os quatro usos sucessivos apresentados na forma de gráfico nos tópicos de Avaliação Catalítica.

Tabela 39. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica Surf.x-NH12.5.

Sílicas Híbridas	Conversões (%)			
	Uso 1	Uso 2	Uso 3	Uso 4
CT0.5-NH12.5	18,22	9,10	7,55	6,83
0.4	17,17	9,79	8,36	6,86
0.2	17,19	6,40	5,90	4,49
0.1	7,59	3,74	2,30	1,60
CD0.5-NH12.5	17,99	8,97	7,82	6,96
0.4	15,92	9,49	3,97	2,51
0.2	15,58	6,34	5,22	5,02
0.1	7,46	3,69	2,47	1,88
CP0.5-NH12.5	3,51	3,22	3,19	2,08
0.4	2,74	2,38	1,85	0,41
0.2	1,52	1,25	1,07	1,06
0.1	8,06	3,47	2,02	1,38

Tabela 40. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica CnT.x-NH12.5.

Sílicas Híbridas	Conversões (%)			
	Uso 1	Uso 2	Uso 3	Uso 4
C ₁₀ T0.4-NH12.5	16,71	5,17	2,92	2,26
C ₁₂ T0.4-NH12.5	18,79	6,55	3,64	1,97
C ₁₄ T0.4-NH12.5	17,01	10,84	8,96	7,01
C ₁₈ T0.4-NH12.5	9,09	6,64	5,00	3,45

Tabela 41. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica Surf.0.12-Na0.5, Método de Burkett, Sims e Mann (1996).

Sílicas Híbridas	Conversões (%)			
	Uso 1	Uso 2	Uso 3	Uso 4
CT0.12-Na0.5	13,94	9,78	7,42	6,68
CD0.12-Na0.5	12,90	8,18	6,52	5,03
CP0.12-Na0.5	1,12	1,08	0,98	0,50

Tabela 42. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica CT.x-Nay, Método Araújo et al. (2013) com NaOH.

Sílicas Híbridas	Conversões (%)			
	Uso 1	Uso 2	Uso 3	Uso 4
CT0.6-Na0.5	17,52	13,93	12,60	11,48
0.5	18,68	12,78	10,91	9,39
0.4	17,17	10,82	9,32	8,78
0.3	16,10	11,98	10,27	7,78
0.2	13,55	7,49	5,55	4,55
CT0.4-Na0.3	18,94	9,69	6,60	4,83
0.3	16,01	7,18	4,44	3,45
0.2	16,39	6,92	4,04	3,33
CT0.4-Na0.1	1,73	1,22	1,13	0,75

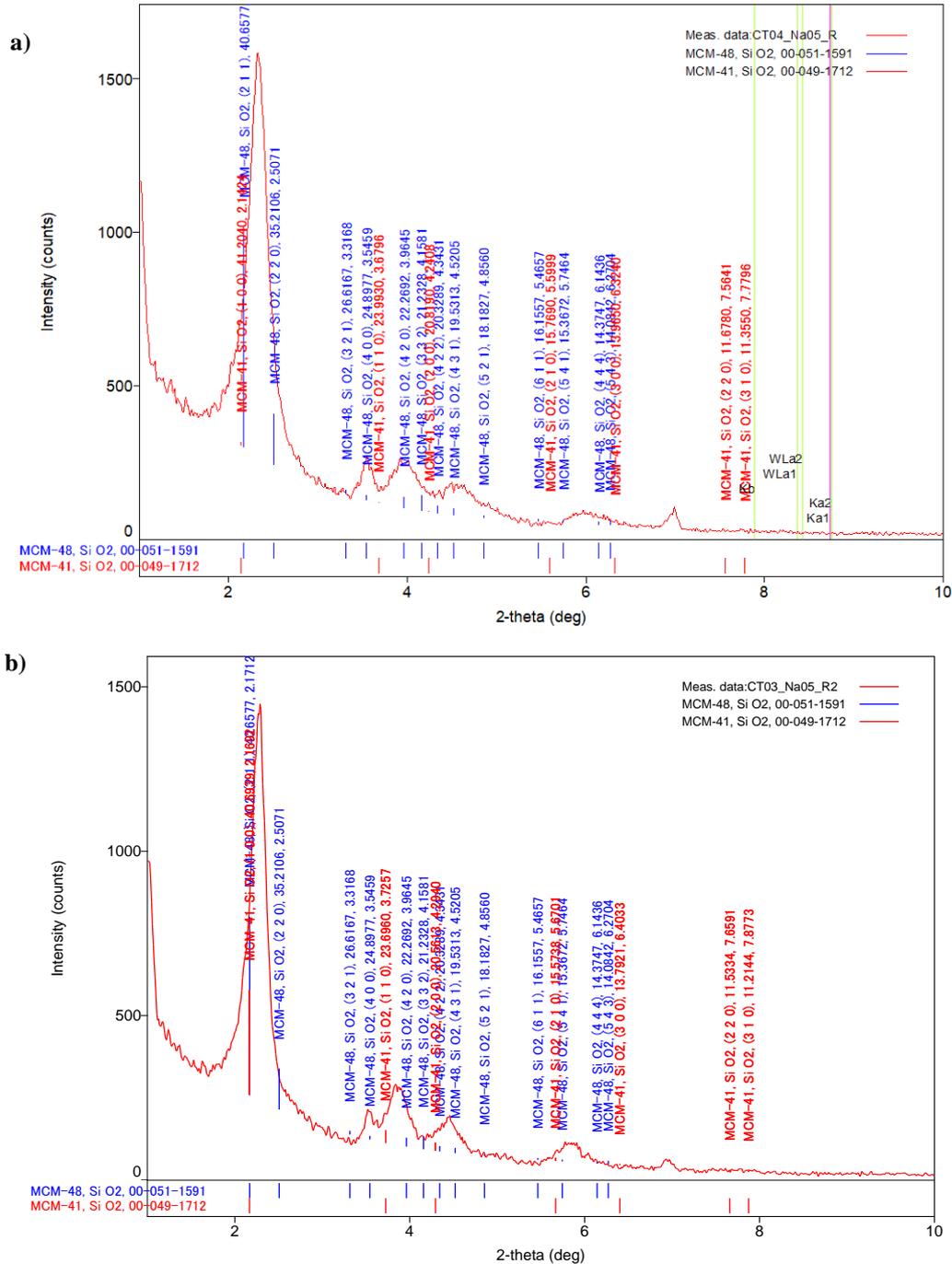
Tabela 43. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica Surf.x-Na0.5, com Surf. = CADMABr ou CPyBr e x = 0.4 ou 0.5 (Método Araújo et al. (2013) com NaOH.)

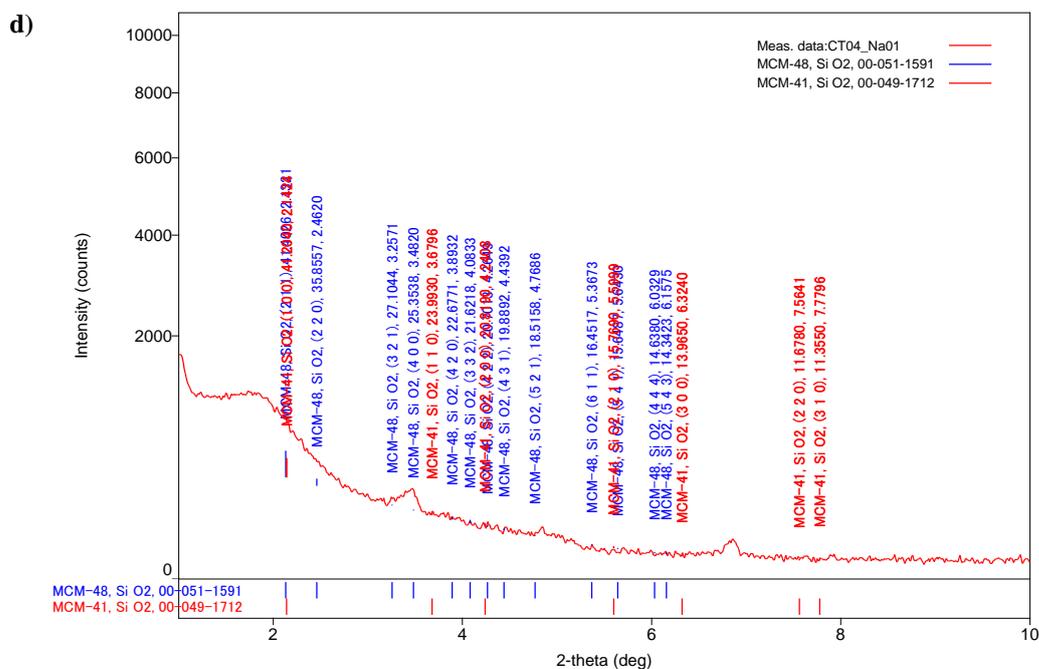
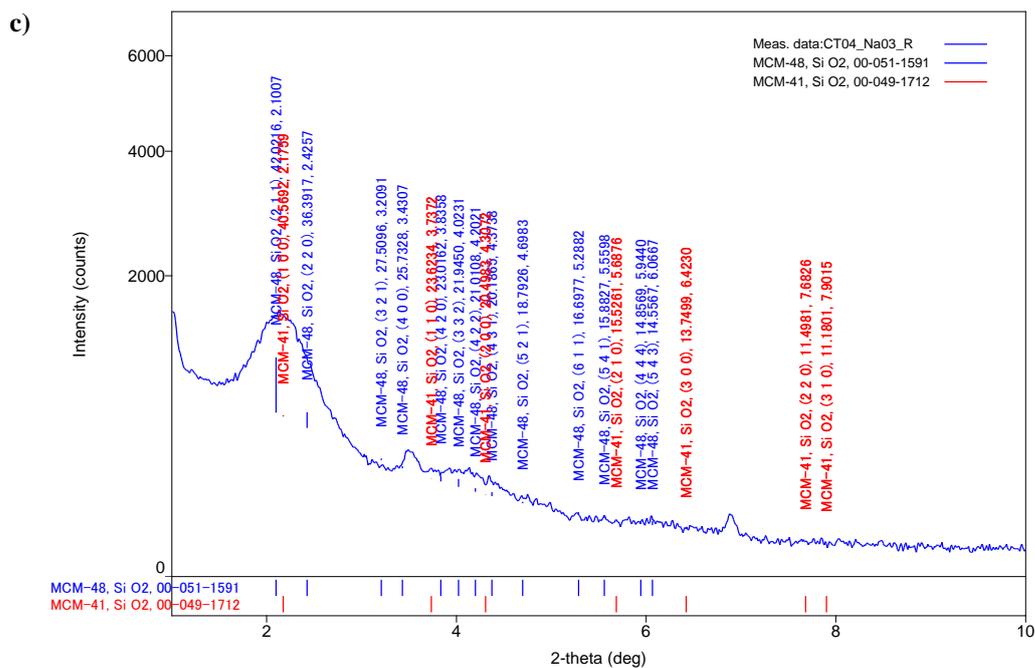
Sílicas Híbridas	Conversões (%)			
	Uso 1	Uso 2	Uso 3	Uso 4
CD0.5-Na0.5	16,06	7,24	4,37	2,93
CD0.4-Na0.5	11,40	9,15	7,57	5,39
CP0.5-Na0.5	6,39	5,40	2,42	0,16
CP0.4-Na0.5	2,56	2,38	0,25	0,06

APÊNDICE G

A Figura 103 apresentam a comparação realizada entre as sílicas CTx-Nay (x = 0.3 e 0.4; y = 0.5, 0.3 e 0.1) com um padrão da MCM-41 e MCM-48 contido no programa PDXL do difratômetro Miniflex da Rigaku.

Figura 103. Identificação dos picos das sílicas híbridas CTx-Nay utilizando padrão das estruturas MCM-41 e MCM-48 do equipamento Rigaku: a) CT0.4-Na0.5; b) CT0.3-Na0.5; c) CT0.4-Na0.3; d) CT0.4-Na0.1.





Observa-se na Tabela 44 todos os planos característicos e os valores das distâncias interplanares (d_{hkl}) das estruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50, segundo Beck et al., (1992) e Khushalani et al. (1996). Esses valores de d_{hkl} foram utilizados para verificar a relação entre o plano principal e os secundários de cada estrutura. Os valores teóricos foram utilizados para a identificação dos picos das sílicas híbridas CT_x-Nay (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 e 0.6; y = 0.5, 0.3 e 0.1).

Tabela 44. Planos hkl e distâncias interplanares (d_{hkl}) das estruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Fonte: Beck et al., (1992); Khushalani et al. (1996).

MCM-41			MCM-48		MCM-50	
hkl	d_{hkl} (nm)*	d_{hkl} (nm)**	hkl	d_{hkl} (nm)*	hkl	d_{hkl} (nm)*
100	3,98	4,12	211	3,30	100	3,62
110	2,29	2,38	220	2,86	200	1,79
200	1,98	2,07	321	2,17	300	1,19
210	1,49	1,56	400	2,03	-	-
300	-	1,38	420	1,81	-	-
220	-	1,24	332	1,73	-	-
310	-	1,14	422	1,65	-	-
-	-	-	431	1,59	-	-

* Beck et al., (1992); **Khushalani et al. (1996)

Tabela 45. Relação entre os valores de distância interplanar (d_{hkl}) da estrutura MCM-41.

Sílicas Híbridas	Relação entre d_{hkl} (MCM-41)					
	d_{100}/d_{110}	d_{100}/d_{200}	d_{100}/d_{210}	d_{100}/d_{300}	d_{100}/d_{220}	d_{100}/d_{310}
Beck et al., (1992)	1,74	2,01	2,67	-	-	-
Khushalani et al., (1996)	1,73	1,99	2,64	2,99	3,32	3,61
CT0.4-NH12.5	1,69	1,94	2,54	-	-	-
CT0.2-Na0.5	1,71	1,92	2,53	-	-	-
CT0.3-Na0.5	1,69	1,95	2,56	3,04	-	-
CT0.4-Na0.5	1,68	1,97	2,54	3,01	-	-
CT0.5-Na0.5	1,69	2,18	-	3,05	-	-
CT0.6-Na0.5	1,70	1,88	-	3,09	-	-
CT0.2-Na0.3	1,70	1,95	2,60	-	-	-
CT0.3-Na0.3	1,64	-	-	-	3,24	-
CT0.4-Na0.3	1,64	-	-	-	3,26	-
CD0.4-Na0.5	1,99	3,99	-	-	-	-
CP0.4-Na0.5	1,74	1,99	-	-	-	-
CP0.5-Na0.5	1,72	1,98	2,61	-	-	-

Tabela 46. Relação entre os valores de distância interplanar (d_{hkl}) da estrutura MCM-50.

Sílicas Híbridas	d_{hkl} (nm)			Relação entre d_{hkl} (MCM-50)	
	d_{100}	d_{200}	d_{300}	d_{100}/d_{200}	d_{100}/d_{300}
Beck et al., (1992)	3,62	1,79	1,19	2,02	3,04
CT0.3-Na0.5	3,86	2,5	1,27	1,54	3,04
CT0.4-Na0.5	3,79	2,49	1,26	1,52	3,01
CT0.5-Na0.5	3,94	2,55	1,29	1,55	3,05
CT0.6-Na0.5	3,98	2,55	1,29	1,56	3,09
CT0.3-Na0.3	4,15	2,53	1,28	1,64	3,24
CT0.4-Na0.3	4,17	2,54	1,28	1,64	3,26
CT0.2-Na0.1	4,42	2,55	1,29	1,73	3,43
CT0.3-Na0.1	4,8	2,51	1,28	1,91	3,75
CT0.4-Na0.1	5,08	2,55	1,29	1,99	3,94
CD0.4-Na0.5	3,91	1,96	0,98	1,99	3,99

Tabela 47. Relação entre os valores de distância interplanar (d_{hkl}) da estrutura MCM-48.

Sílicas Híbridas	Relação entre d_{hkl} (MCM-48)
	d_{211}/d_{321}
Beck et al., (1992)	1,52
CT0.3-Na0.5	1,54
CT0.4-Na0.5	1,52
CT0.5-Na0.5	1,55
CT0.6-Na0.5	1,56

APÊNDICE H

Conversões para a reação de transesterificação com óleo vegetal

As Tabela 48, Tabela 49 e Tabela 50 contêm as percentagens obtidas em cada alíquota para o triglicerídeo não reagido e dos subprodutos formados nas etapas da reação até o Biodiesel (como representado na Figura 104). Essas tabelas com os resultados para as sílicas CT0.4-NH2.5, CD0.4-NH2.5 e CP0.4-NH2.5 foram colocadas no Apêndice G, para melhor comparação das percentagens durante os 300 min de reação e já apresentadas na forma de gráfico na Figura 100 e Figura 101 no tópico 5.3 desta tese.

Figura 104. Etapas da reação de transesterificação com triglicerídeos. Fonte: Borges e Diaz, 2012.

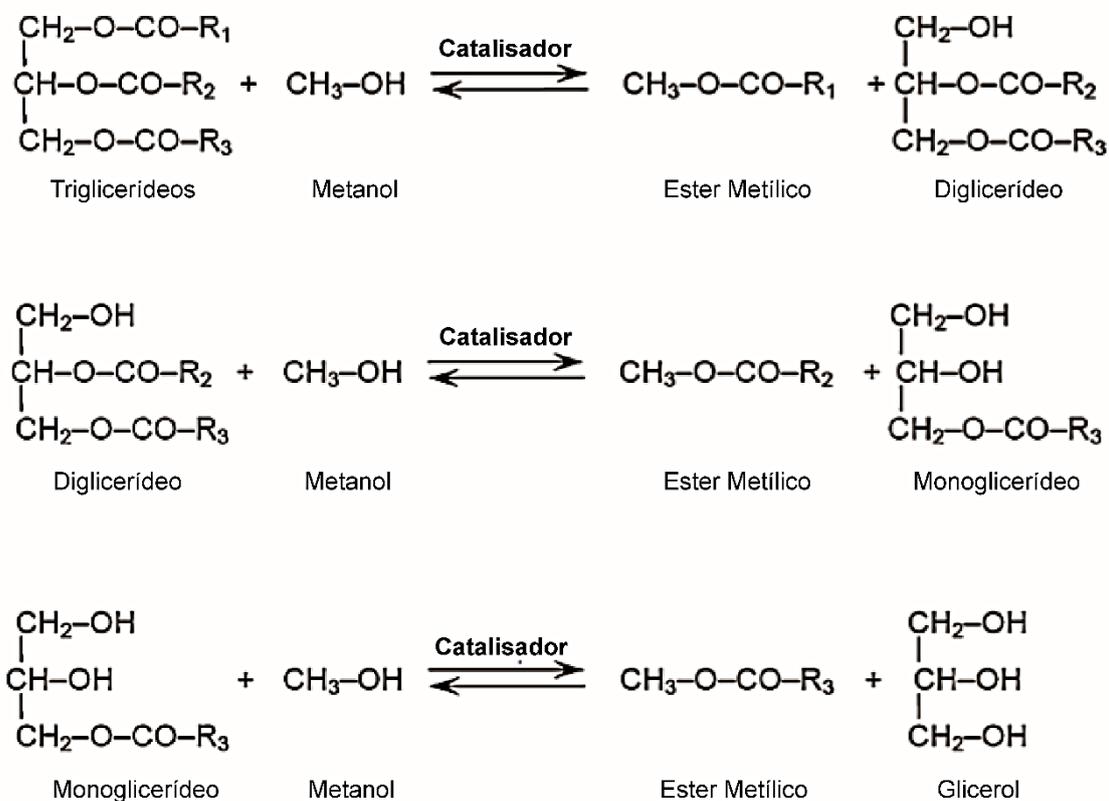


Tabela 48. Conversões obtidas durante a cinética na reação de transesterificação de óleo vegetal utilizando a sílica CT0.4-NH12.5.

CT0.4-NH12.5					
Tempo (min)	Triglicerídeo (%)	Diglicerídeo (%)	Monoglicerídeo (%)	Biodiesel (%)	Conversão Total (%)
15	91,49	5,23	2,16	1,12	8,51
30	58,32	12,46	4,57	24,65	41,68
45	43,96	13,6	5,82	36,62	56,04
60	37,74	13,07	7,56	41,63	62,26
120	35,45	12,65	7,41	44,48	64,54
180	33,48	12,72	6,97	46,83	66,52
240	28,71	12,03	6,92	52,34	71,29
300	26,09	11,12	7,32	55,48	73,92

Tabela 49. Conversões obtidas durante a cinética na reação de transesterificação de óleo vegetal utilizando a sílica CD0.4-NH12.5.

CD0.4-NH12.5					
Tempo (min)	Triglicerídeo (%)	Diglicerídeo (%)	Monoglicerídeo (%)	Biodiesel (%)	Conversão Total (%)
15	68,14	12,65	3,01	16,19	31,85
30	56,83	15,05	4,8	23,32	43,17
45	49,17	15,46	6,27	29,1	50,83
60	45,5	15,34	6,63	32,52	54,49
120	42,87	14,49	7,34	35,31	57,14
180	41	14,77	7,64	36,6	59,01
240	39,16	14,6	7,61	38,63	60,84
300	34,96	16,72	8,8	39,52	65,04

Tabela 50. Conversões obtidas durante a cinética na reação de transesterificação de óleo vegetal utilizando a sílica CP0.4-NH12.5.

CP0.4-NH12.5					
Tempo (min)	Triglicerídeo (%)	Diglicerídeo (%)	Monoglicerídeo (%)	Biodiesel (%)	Conversão Total (%)
15	94,72	4,22	0,96	0,1	5,28
30	94,9	4,19	0,75	0,16	5,1
45	94,67	3,7	1,17	0,46	5,33
60	94,08	4,12	1,22	0,59	5,93
120	91,9	5,29	1,87	0,95	8,11
180	90,39	6,77	1,11	1,73	9,61
240	87,96	7,94	0,97	3,12	12,03
300	87,96	7,39	0,91	3,75	12,05

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Percentagem de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras. Adaptado de: Lam, Lee, Mohamed (2010).	6
Tabela 2. Caracterização das sílicas sintetizadas com diferentes fontes de sílica (AS = “ <i>as synthesized</i> ”; SE = “ <i>surfactant extracted</i> ”). Adaptado de: Burkett, Sims e Mann (1996).	19
Tabela 3. Espessura da parede (e (nm)) e área superficial específica BET das sílicas calcinadas. Adaptado de: Lee; Ahm; Kim (2014).	22
Tabela 4. Transesterificação de óleo de canola com etanol. Adaptado de: Fabiano et al. (2010b).	24
Tabela 5. Exemplos de surfactantes. Adaptado de: Maniasso, 2001.....	33
Tabela 6. Surfactantes obtidos por reação de quaternização. Adaptado de: Campos (2015).	36
Tabela 7. Condições de configuração no cromatógrafo gasoso.	53
Tabela 8. Ajustes lineares para as duas regiões das curvas de condutividade dos surfactantes.	59
Tabela 9. Valores de concentração micelar crítica obtida da literatura ($CMC_{lit.}$), a experimental ($CMC_{exp.}$), o grau de ionização micelar (α) e a fração de carga micelar neutralizada (β).	59
Tabela 10. Concentrações molares das respectivas proporções de síntese das sílicas híbridas.	61
Tabela 11. Distâncias intermicelares calculadas utilizando os dados obtidos por SAXS.	65
Tabela 12. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de difração de raios X.....	74
Tabela 13. Propriedades das sílicas sintetizadas com 0,4 de CTABr, CADMABr ou CPyBr após a calcinação.	77
Tabela 14. Parâmetros estruturais obtidas pela técnica de DRX das sílicas após o quarto uso.....	89
Tabela 15. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO_2 (%).	92
Tabela 16. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO_2 (%).	95
Tabela 17. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO_2 (%).	97

Tabela 18. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de difração de raios X.....	101
Tabela 19. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de difração de raios X.....	106
Tabela 20. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO ₂ (%).	109
Tabela 21. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX.....	112
Tabela 22. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO ₂ (%).	116
Tabela 23. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX.....	119
Tabela 24. Parâmetros estruturais das sílicas CT _x -Na _y (x= 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 e y =0.5, 0.3, 0.1).	124
Tabela 25. Parâmetros estruturais das sílicas Surf.x-Na0.5 (Surf.: CT, CD ou CP; x: 0.4, 0.5).	127
Tabela 26. Parâmetros estruturais das sílicas CT _x -Na _y : x= 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 e y = 0.1, 0.3 e 0.5.	137
Tabela 27. Parâmetros estruturais das sílicas Surf.x-Na0.5-4U (Surf.: CT, CD e CP; x = 0.4, 0.5).	139
Tabela 28. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO ₂ (%).	141
Tabela 29. Perda de massa nas quatro regiões específicas, perda de material orgânico e SiO ₂ (%).	144
Tabela 30. Valor dos parâmetros obtidos no ajuste pela Eq. 12, R ² e taxa de reação equivalente.....	150
Tabela 31. TOF ₀ das sílicas híbridas avaliadas na reação modelo de transesterificação.	151
Tabela 32. Energia de ligação do O 1s (eV) e intensidade (Área (%)) dos grupos químicos ≡SiO ⁻ , ≡Si-O-Si≡ e ≡SiOH obtidos por decomposição dos picos para os espectros de XPS.	153
Tabela 33. Reagentes utilizados para desenvolvimento desta tese.....	171
Tabela 34. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (Surf. x-NH12.5).	174
Tabela 35. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (C _n T0.4-NH12.5).	175
Tabela 36. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (Surf. 0.12-Na0.5).	175

Tabela 37. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (CTx-Nay).....	175
Tabela 38. Rendimento (R(%)) obtido na síntese das sílicas híbridas (Surf.x-Na0.5).	176
Tabela 39. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica Surf.x-NH12.5.....	183
Tabela 40. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica CnT.x-NH12.5.....	184
Tabela 41. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica Surf.0.12-Na0.5, Método de Burkett, Sims e Mann (1996).	184
Tabela 42. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica CT.x-Nay, Método Araújo et al. (2013) com NaOH.....	184
Tabela 43. Conversões obtidas durante os testes de estabilidade na reação de transesterificação modelo utilizando a sílica Surf.x-Na0.5, com Surf. = CADMABr ou CPyBr e x = 0.4 ou 0.5 (Método Araújo et al. (2013) com NaOH.)	185
Tabela 44. Planos hkl e distâncias interplanares (d_{hkl}) das estruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Fonte: Beck et al., (1992); Khushalani et al. (1996).....	188
Tabela 45. Relação entre os valores de distância interplanar (d_{hkl}) da estrutura MCM-41.	188
Tabela 46. Relação entre os valores de distância interplanar (d_{hkl}) da estrutura MCM-50.	189
Tabela 47. Relação entre os valores de distância interplanar (d_{hkl}) da estrutura MCM-48.	189
Tabela 48. Conversões obtidas durante a cinética na reação de transesterificação de óleo vegetal utilizando a sílica CT0.4-NH12.5.	191
Tabela 49. Conversões obtidas durante a cinética na reação de transesterificação de óleo vegetal utilizando a sílica CD0.4-NH12.5.....	191
Tabela 50. Conversões obtidas durante a cinética na reação de transesterificação de óleo vegetal utilizando a sílica CP0.4-NH12.5.	192

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matérias-primas utilizadas no Brasil para produção de Biodiesel. Adaptado: ANP, (2016).	6
Figura 2. Estrutura dos principais ácidos graxos presentes no óleo de soja.....	6
Figura 3. Capacidade instalada de processamento de biodiesel. Fonte: (EPE, 2014; ANP, 2014).....	7
Figura 4. Rotas para se obter biodiesel. Adaptado de: Cardoso; Silva; Zapelini, (2018).	8
Figura 5. Representação esquemática da reação de transesterificação para produção do biodiesel.....	8
Figura 6. Reação de Transesterificação de triglicerídeos (independente da matéria-prima*): R1, R2 e R3 são as cadeias de carbono de ésteres alifáticos e R4 de álcoois. Fonte: Carvalho et al. (2012).....	9
Figura 7. Mecanismo para catálise básica heterogênea. Fonte: Cordeiro et al. (2011)..	11
Figura 8. Esquema representativo das estruturas que compõem a família M41S e seus respectivos difratogramas característicos: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50. Adaptado: Behrens et al. (1997); Beck et al. (1992).	13
Figura 9. Difratograma de raios X da sílica CTA-MCM 41. Fonte: (a) Adaptado de Khushalani et al. (1996); b) Adaptado de Cheng et al. (1997).....	16
Figura 10. Mecanismos propostos para a formação da MCM-41. Adaptado de: Stein; Melde (2001).	17
Figura 11. (a) Difratograma de raios X da MCM-41 tal como sintetizado a partir da composição 1,0 SiO ₂ : 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H ₂ O. (b) Relação entre a intensidade relativa do pico (100) e razão CTABr/SiO ₂ . Adaptado de: Cheng et al. (1997).	20
Figura 12. Difratograma de raios X da sílica tal como sintetizada. Fonte: Cai et al. (1999).	20
Figura 13. MEV da sílica MCM-41 preparada com: (a)CTABr; (b)CPyBr. Fonte: Grün et al. (1999).....	21
Figura 14. a) Difratogramas das sílicas e b) Representação esquemática dos cátions nos poros.	22
Figura 15. a) MCM-41 com poros preenchidos com CTA ⁺ (M ⁺). Fonte: Martins e Cardoso (2006b); b) Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel. Adaptado de: Martins et al. (2006a).....	23
Figura 16. Conversão em acetato de metila com reuso do catalisador. Fonte: Fabiano (2010a).....	24

Figura 17. a) Etapa adicionada a síntese da sílica híbrida; b) Conversão do acetato de etila nos usos do catalisador com o aumento da razão estireno/CTA na síntese. Adaptado de: Araújo et al. (2013).....	25
Figura 18. Atividade Catalítica da sílica CTA-MCM-41. Fonte: Cruz e Cardoso (2014).	26
Figura 19. Difratoogramas de raios X das sílicas sintetizadas a partir de surfactantes com cauda cetila e diferentes tamanhos de cabeça. Fonte: Campos; Ferreira; Cardoso (2016).	27
Figura 20. Micrografias das sílicas contendo os cátions (a) C16Me3 ⁺ , (b) C16Et3 ⁺ e (c) C16Pr3 ⁺ ; (b) Conversão na reação modelo de transesterificação das sílicas contendo C16Me3 ⁺ , C16Et3 ⁺ e C16Pr3 ⁺ . Adaptado de: Campos; Ferreira; Cardoso (2016).	28
Figura 21. Surfactante e a estrutura micelar formada. Adaptado de: Pal; Bhaumik (2013).	29
Figura 22. Representação esquemática de uma micela formada por moléculas de surfactante catiônico. Adaptado de: Pires; El Seoud (2002).	30
Figura 23. Perfil de condutividade específica por concentração molar de surfactante. .	31
Figura 24. Reação de quaternização para a síntese do CADMABr.....	34
Figura 25. Surfactante polimerizável e seu polímero correspondente.....	34
Figura 26. Surfactantes utilizados na síntese das sílicas híbridas: (a) Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr); b) Brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr); c) Brometo de cetilpiridínio (CPyBr); d) Brometo de alquiltrimetilamônio (C _n TABr, com n= 10, 12, 14 ou 18).....	38
Figura 27. Fluxograma de síntese das sílicas híbridas pelo Método de Araújo et al. (2013).	39
Figura 28. Resumo das sínteses das sílicas híbridas para o método de Araújo et al. (2013): a) x Surf.: 1SiO ₂ (Surf. = CTABr, CADMABr ou CPyBr); b) 0,4 Surf.: 1SiO ₂ (Surf. = C _n TABr).	40
Figura 29. Resumo das sínteses das sílicas híbridas para o método de Burkett, Sims e Mann (1996).	41
Figura 30. Sínteses das sílicas híbridas para o Método de Araújo et al. (2013) com NaOH.	42
Figura 31. Montagem do equipamento para análise de amostras líquidas.	45
Figura 32. Representação da distância média entre as micelas (d _{intermicelar}).....	45

Figura 33. Representação do arranjo hexagonal dos poros e parâmetros estruturais nas sílicas híbridas MCM-41: a) D_p , e , a_{H1} ; b) d_{100} . Adaptado de: Cardoso; Silva; Zapelini (2018).	47
Figura 34. TGD e TG da sílica CTA-MCM-41 sintetizada pelo método descrito por Zhao et al. (1996). Adaptado de: Zhao et al. (1997).....	48
Figura 35. Sílica híbrida com estrutura MCM-41 com cátions CTA^+ , $CADMA^+$ ou CPy^+ associados ao sítio silóxi. Adaptado de: Martins; Cardoso (2006b).	51
Figura 36. Reação modelo de transesterificação de monoéster.....	51
Figura 37. Reator utilizado para avaliação catalítica. Fonte: Martins (2008).	52
Figura 38. Esquema do reator Parr e controlador utilizado na reação de transesterificação com óleo vegetal. Fonte: Barbosa (2014).	55
Figura 39. Picos referentes aos produtos e reagentes da reação de transesterificação com metanol e óleo de soja na análise por HPLC. Adaptado de: Carvalho et al. (2012).	57
Figura 40. Curvas de condutividade ($\mu S.cm^{-1}$) por concentração molar dos surfactantes ($mmol.L^{-1}$).	58
Figura 41. Curvas de SAXS das dispersões aquosas com diferentes concentrações molares ($0,032$ até $0,160 mol.L^{-1}$) de CTABr.	61
Figura 42. Curvas de SAXS das dispersões aquosas com diferentes concentrações molares de: a) CADMABr; b) CPyBr.	62
Figura 43. Curva de espalhamento de raios X de uma dispersão aquosa de CTABr.	63
Figura 44. Comparação das curvas de SAXS das dispersões aquosas com concentração molar igual a $0,128 mol.L^{-1}$ de CTABr, CADMABr e CPyBr.....	64
Figura 45. Esquema representando as micelas de: a) CTABr; b) CADMABr; e c) CPyBr.	66
Figura 46. Nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Araújo et al. (2013) utilizando CTABr, CADMABr ou CPyBr ($x=0,1; 0,2; 0,4$ ou $0,5$).....	67
Figura 47. Difratomogramas das sílicas híbridas obtidas com $0,4$ de CTABr, CADMABr ou CPyBr.	68
Figura 48. Difratomogramas das sílicas híbridas obtidas com: a) $0,5$ CTABr e $0,5$ CADMABr; b) $0,5$ CTABr e $0,5$ CPyBr.	70
Figura 49. Difratomogramas das sílicas híbridas obtidas com $0,2$ de surfactante: a) CT0.2-NH12.5 e CD0.2-NH12.5; b) CT0.2-NH12.5 e CP0.2-NH12.5.	71
Figura 50. Difratomogramas das sílicas híbridas obtidas com $0,1$ de surfactante: a) CT0.1-NH12.5 e CD0.1-NH12.5; b) CT0.1-NH12.5 e CP0.1-NH12.5	72

Figura 51. Isotermas de Fisissorção de N ₂ das sílicas calcinadas e sintetizadas com 0,4 Surfactante: 1 SiO ₂	75
Figura 52. Distribuição do diâmetro de poros das sílicas calcinadas.	77
Figura 53. Micrografia eletrônica de varredura da CTA-MCM-41. Fonte: Araújo et al. (2013).	78
Figura 54. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas com aumento de 20000x e 100000x: (a) e (b) CD0.4-NH12.5; (c) e (d) CP0.4-NH12.5; (e) e (f) CT0.4-NH12.5;. 79	
Figura 55. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas com aumento de 20000x e 100000x: (a) e (b) CT0.2-NH12.5; (c) e (d) CT0.5-NH12.5; (e) e (f) CD0.5-NH12.5.. 80	
Figura 56. Conversões obtidas para as sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013).	82
Figura 57. Conversões obtidas para as sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) com 0,5 Surfactante: 1 SiO ₂	83
Figura 58. Conversões obtidas para as sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) com 0,2 Surfactante: 1 SiO ₂	84
Figura 59. Conversões obtidas para as sílicas híbridas sintetizadas pelo método modificado de Araújo et al. (2013) com 0,1 Surfactante: 1 SiO ₂	85
Figura 60. Difratoogramas das sílicas híbridas (0,4 Surfactante: 1 SiO ₂) tal como sintetizada e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação: a) CTABr; b) CADMABr; c) CPyBr.	86
Figura 61. Difratoogramas das sílicas híbridas (0,5 Surfactante: 1 SiO ₂) tal como sintetizada e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação: a) CTABr; b) CADMABr; c) CPyBr.	87
Figura 62. Difratoogramas das sílicas híbridas tal como sintetizada e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação: a) CT0.2 e b) CT0.1; c) CD0.2 e d) CD0.1; e) CP0.2 e f) CP0.1.	88
Figura 63. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.4-NH12.5, CT0.4-NH12.5-4U; c) e d) CD0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5-4U; e) e f) CP0.4-NH12.5, CP0.4-NH12.5-4U.	91
Figura 64. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.5-NH12.5, CT0.5-NH12.5-4U; c) e d) CD0.5-NH12.5, CD0.5-NH12.5-4U; e) e f) CP0.5-NH12.5, CP0.5-NH12.5-4U.	94
Figura 65. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.2-NH12.5, CT0.2-NH12.5-4U; c) e d) CD0.2-NH12.5, CD0.2-NH12.5-4U; e) e f) CP0.2-NH12.5, CP0.2-NH12.5-4U.	96

Figura 66. Comparação dos resultados de N_{agg} por concentração de surfactante para SDS (dodecilsulfato de sódio), CTAB e CPC. Adaptado de: Anachkov et al. (2012).	98
Figura 67. Nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Araújo et al. (2013) utilizando C_nTABr com $n = 10, 12, 14, 16$ ou 18	100
Figura 68. Difratogramas das sílicas híbridas obtidas com os surfactantes C_nTABr , com $n = 10, 12, 14, 16$ ou 18	100
Figura 69. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas: (a) e (b) $C_{12}T0.4-NH12.5$; (c) e (d) $C_{14}T0.4-NH12.5$	102
Figura 70. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas: (a) e (b) $C_{16}T0.4-NH12.5$;	103
Figura 71. Conversões obtidas para as sílicas híbridas $C_nT0.4-NH12.5$: $n = 18, 14, 16, 12$ ou 10	104
Figura 72. Difratogramas das sílicas híbridas $C_nT0.4-NH12.5$ tal como sintetizada e após o quarto uso na reação modelo de transesterificação, com C_n de: a) 10; b) 12; c) 14; d) 16; e) 18.	105
Figura 73. Análise termogravimétrica das sílicas $C_nT0.4-NH12.5$ e $C_nT0.4-NH12.5-4U$, com n : a) e b) 10; c) e d) 12; e) e f) 14; g) e h) 18; i) comparação.	107
Figura 74. Comparação das curvas de Massa (%) da termogravimetria das sílicas $C_nT0.4-NH12.5$	108
Figura 75. Representação dos cátions nos poros e na superfície da sílica híbrida.	110
Figura 76. Nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Burkett, Sims e Mann, (1996) (Surf.: CT para CTABr; CD para CADMABr e CP para CPyBr).	111
Figura 77. Difratogramas obtidos para síntese com CTABr, CADMABr ou CPyBr. .	112
Figura 78. Micrografias eletrônicas de varredura das: a) e b) $CT0.12-Na0.5$; c) e d) $CP0.12-Na0.5$	114
Figura 79. Termogramas das sílicas híbridas: a) $CT0.12-Na0.5$; b) $CD0.12-Na0.5$; c) $CP0.12-Na0.5$	115
Figura 80. Conversões obtidas com as sílicas híbridas $0.12Surf.-Na0.5$	117
Figura 81. Difratogramas das sílicas sem uso e após o quarto uso na reação modelo: a) $CT0.12-Na0.5$; b) $CD0.12-Na0.5$; c) $CP0.12-Na0.5$	118
Figura 82. Nomenclatura das sílicas híbridas sintetizadas pelo Método de Araújo et al. 2013 modificado com NaOH, (Surf.: CT para CTABr; CD para CADMABr e CP para CPyBr).	120
Figura 83. Difratogramas das sílicas híbridas $CTx-Nay$: a) $x = 0.2$ ou 0.3 e $y = 0.5$; b) $x = 0.4, 0.5$ ou 0.6 e $y = 0.5$	121

- Figura 84. Difratogramas das sílicas híbridas CT_x-Na_y: c) x= 0.4, 0.3 ou 0.2 e y = 0.3; d) x= 0.4, 0.3 ou 0.2 e y = 0.1..... 122
- Figura 85. Difratograma das sílicas Surf.x-Na0.5 (Surf.: CT, CD ou CP): a) x = 0.4 e b) x = 0.5..... 126
- Figura 86. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas: (a) e (b) CT0.4-Na0.5; (c) e (d) CD0.4-Na0.5; (e) e (f) CP0.4-Na0.5..... 129
- Figura 87. Micrografias eletrônicas de varredura da sílica com ampliações de 20000x e 100000x; (a) e (b) CT0.4-Na0.5; (c) e (d) CT0.5-Na0.5; (e) e (f) CT0.6-Na0.5..... 130
- Figura 88. Conversões obtidas para as sílicas híbridas CT_x-Na_y: a) x= 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 e y =0.5; b) x= 0.2, 0.3, 0.4 e y =0.3 e 0.1 c) comparação. 132
- Figura 89. Conversões obtidas para as sílicas Surf.x-Na0.5 (Surf. = CT, CD ou CP; x= 0.4 ou 0.5)..... 134
- Figura 90. Comparação dos difratogramas das sílicas híbridas antes e após o quarto uso na reação modelo: a) CT0.2-Na0.5; b) CT0.3-Na0.5; c) CT0.4-Na0.5; d) CT0.5-Na0.5; (e) CT0.6-Na0.5..... 135
- Figura 91. Comparação dos difratogramas das sílicas híbridas antes e após o quarto uso na reação modelo: a) CT0.2-Na0.3 e CT0.2-Na0.3-4U; b) CT0.3-Na0.3 e CT0.3-Na0.3-4U. 136
- Figura 92. Comparação dos difratogramas das sílicas híbridas antes e após o quarto catalítico (x=0.4 e 0.5): a) e b) CD_x-Na0.5 e CD_x-Na0.5 -4U; c) e d) CP_x-Na0.5 e CP_x-Na0.5-4U. 138
- Figura 93. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.4-Na0.5, CT0.4-Na0.5-4U; c) e d) CT0.2-Na0.5, CT0.2-Na0.5-4U; e) e f) CT0.2-Na0.3, CT0.2-Na0.3-4U; g) CT0.2-Na0.1. 140
- Figura 94. Análise termogravimétrica das sílicas: a) e b) CT0.6-Na0.5, CT0.6-Na0.5-4U; c) e d) CT0.5-Na0.5, CT0.5-Na0.5-4U; e) e f) CD0.5-Na0.5, CD0.5-Na0.5-4U; g) e g) CP0.5-Na0.5, CP0.5-Na0.5-4U. 143
- Figura 95. Tendência observada entre a variação da concentração molar Surf.: 1SiO₂ na síntese das sílicas híbridas Surf.x: NH12.5 ou CT_x:Na0.5 e a razão molar N_{cátion}/N_{sílica} obtida por TG. 146
- Figura 96. Curvas cinética das sílicas híbridas: a) CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5; b) CT0.4-NH12.5, CT0.2-NH12.5; c) CT0.5-Na0.5, CT0.4-Na0.5 e CT0.2-Na0.5. 147
- Figura 97. Taxas de reação obtidas para as sílicas híbridas: a) CT0.4-NH12.5, CD0.4-NH12.5 e CP0.4-NH12.5; b) CT0.4-NH12.5, CT0.2-NH12.5, CT0.5-Na0.5, CT0.4-Na0.5 e CT0.2-Na0.5..... 149

- Figura 98. XPS O1s das sílicas híbridas e sua deconvolução de picos (a: $\equiv\text{SiO-}$, b: $\equiv\text{Si O-Si}\equiv$ e c: $\equiv\text{SiOH}$), contendo dos cátions: (A) CTA+: CT0.4-NH12.5, (B) CADMA+: CD0.4-NH12.5, (C) CPy+: CP0.4-NH12.5. 152
- Figura 99. Conversão total obtida na cinética da transesterificação de óleo vegetal. .. 154
- Figura 100. Percentagem de reagente e produtos na cinética da transesterificação de óleo vegetal para as sílicas híbridas: a) CT0.4-NH12.5; b) CD0.4-NH12.5. 155
- Figura 101. Percentagem de reagente e produtos na cinética da transesterificação de óleo vegetal para a sílica híbrida CP0.4-NH12.5. 156
- Figura 102. Deconvolução das curvas de SAXS para as dispersões de CPyBr, nas concentrações de: a) $0,096 \text{ mol.L}^{-1}$; b) $0,128 \text{ mol.L}^{-1}$; e c) $0,160 \text{ mol.L}^{-1}$ 182
- Figura 103. Identificação dos picos das sílicas híbridas CTx-Nay utilizando padrão das estruturas MCM-41 e MCM-48 do equipamento Rigaku: a) CT0.4-Na0.5; b) CT0.3-Na0.5; c) CT0.4-Na0.3; d) CT0.4-Na0.1..... 186
- Figura 104. Etapas da reação de transesterificação com triglicerídeos. Fonte: Borges e Diaz, 2012..... 190

