

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

IAGO WILLIAM ZAPELINI

**PARTÍCULAS RUGOSAS DE SÍLICA HÍBRIDA APLICADAS NA
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

São Carlos – SP

2019

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

IAGO WILLIAM ZAPELINI

**PARTÍCULAS RUGOSAS DE SÍLICA HÍBRIDA APLICADAS NA
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos – SP

2019

Zapelini, Iago William

PARTÍCULAS RUGOSAS DE SÍLICA HÍBRIDA APLICADAS NA
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA / Iago William Zapelini. -- 2019.
83 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São
Carlos, São Carlos

Orientador: Dilson Cardoso

Banca examinadora: Dilson Cardoso, Leandro Martins, Marco André

Fraga

Bibliografia

1. Biodiesel. 2. Surfactantes. 3. Transesterificação. 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)

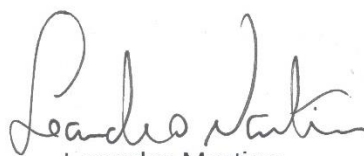
Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE IAGO WILLIAM ZAPELINI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 15 DE MARÇO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Leandro Martins
UNESP



Marco André Fraga
INT

“Não vos conformeis com este mundo, mas transformais-vos pela renovação da vossa mente”

(Rm 12:2)

Dedico este trabalho a meus pais Ivair Zapelini e Eliane G. Zapelini

AGRADECIMENTOS

A Deus, de onde todas as coisas procedem. Sem Ele eu nada seria e nada teria feito.

Aos meus pais Ivair e Eliane, com os quais divido a conquista desse trabalho. Meus maiores agradecimentos não são capazes de medir o esforço que vocês fizeram para que eu chegasse até este dia. Serei eternamente grato.

A meu irmão Igor, que torna as estadias no Paraná sempre mais alegres.

À minha noiva Anna Carla, pelo amor, companheirismo, auxílio e incentivo em todos os dias que estamos juntos, mesmo de longe. Sua presença tem tornado meus dias mais felizes, o que me motiva a querer viver o restante deles a seu lado.

Aos meus avós Maria e Noel por sempre me apoiarem, especialmente nos estudos. Agradeço especialmente a vó Maria, pois mesmo com pouco estudo me ajudou com as primeiras tarefas escolares.

Ao professor Dilson Cardoso, por todos os anos de orientação. Sua dedicação aos alunos, que ultrapassa os limites da universidade, são um exemplo a ser seguido. Levarei comigo, com muito respeito e admiração, cada conselho e ensinamento que recebi e ainda receberei.

Aos amigos membros e ex-membros do LabCat pelos momentos de diversão e companheirismo. São eles que dividiram as alegrias e preocupações do trabalho, todos os dias: João Guilherme, Pedro Paulo, Janaína, Maria Eduarda, João Vitor, Mariana, Flávio, Fernando, Aline, Alan, Marília, Gustavo, Luana.

À Chayene, pelas discussões sempre muito enriquecedoras e pela amizade.

À Laura, que muito contribuiu para a realização deste trabalho, na obtenção de dados, tratamento e interpretação dos mesmos.

À Karen pela dedicação às análises de infravermelho.

À Herica, por sua especial dedicação aos alunos do LabCat e pela amizade.

Aos amigos do LACAp pelos cafés de todos os dias e também a discussão dos resultados durante as atividades de laboratório: Juliana Floriano, Juliana Amorim, Lucas, Sérgio, Vinicius, Ricardo, Diógenes, Monize, William, Rafael Lima, Rafael Luiz.

Em especial agradeço a amiga Deise, que sempre me ajuda em todas as atividades e também no dia-dia.

À técnica Alexandra, pelo apoio com as análises de cromatografia e aos demais técnicos e servidores do DEQ-UFSCar.

Aos técnicos do LCE, em especial a Michele, Eduardo e Vitor, pelas análises de microscopia.

Ao professor Richard Landers pela contribuição com as análises de XPS.

Ao PPgEQ e ao DEQ-UFSCar pela infraestrutura para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora do exame de qualificação, Dra. Laura Lorena da Silva e Dra. Adriana Paula Ferreira.

Aos membros da banca examinadora da dissertação, Dr. Leandro Martins e Dr. Marco André Fraga.

À FAPESP, pela bolsa de mestrado (Processo n. 2016/21033-2) no convênio FAPESP/CAPES e à CAPES (código de financiamento 001) pelo apoio financeiro no âmbito do PPgEQ-UFSCar.

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Iago William Zapelini nasceu na cidade de Guaíra-PR, no dia 26 de fevereiro de 1993.

Em 2013 ingressou no curso de Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), concluindo-o em 2016. Em agosto de 2013 iniciou suas atividades no Laboratório de Catálise (LabCat) da UFSCar, como bolsista de iniciação científica do programa Jovens Talentos para a Ciência CAPES, sob orientação do professor Dr. Dilson Cardoso. Posteriormente, foi bolsista FAPESP de iniciação científica, sob a mesma orientação, de agosto de 2014 a julho de 2016, onde desenvolveu projeto relacionado à síntese da sílica MCM-41 para transesterificação catalítica, o qual resultou em seu trabalho de conclusão de curso de graduação intitulado “Influência da fonte de sílica nas propriedades da [CTA]-MCM-41”, posteriormente publicado na revista *Materials* sob o título “*Effect of hydrothermal treatment on structural and catalytic properties of [CTA]-MCM-41*”.

Em 2017, ingressou como aluno de mestrado no PPgEQ-UFSCar, sendo bolsista FAPESP sob orientação do professor Dr. Dilson Cardoso. Durante o mestrado, co-orientou dois trabalhos de conclusão de curso de graduação e um aluno de iniciação científica.

Até o momento, possui 3 artigos publicados em periódicos internacionais, 1 capítulo de livro e 37 trabalhos publicados em eventos nacionais ou internacionais.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO

- 1. ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Sílicas esféricas rugosas de diferentes tamanhos de partícula aplicadas na transesterificação catalítica.** In: XXVI Congresso Iberoamericano de Catálise, 2018, Coimbra.
- 2. ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Transesterificação catalisada por esferas rugosas de sílica híbrida com diferentes teores de surfactante.** In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018, São Paulo.
- 3. ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Transesterificação do acetato de etila catalisada por sílica híbrida rugosa.** In: 19o Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congreso Mercosur en Catálisis, 2017, Ouro Preto.

TRABALHOS SUBMETIDOS

- 1. ZAPELINI, I. W.; CARDOSO, D. Influence of alcohol chain length on the properties of as-synthesized [CTA⁺]-silicas.** In: 2019 North American Catalysis Society Meeting, 2019, Chicago.

RESUMO

Catalisadores heterogêneos são potenciais responsáveis pela redução do custo de produção do biodiesel, devido a sua capacidade de reuso ou uso em processos contínuos. Sílicas híbridas tal como sintetizadas, contendo sítios silóxi, podem ser usadas como catalisadores na transesterificação e são materiais interessantes devido a facilidade de controle de suas propriedades químicas e morfológicas. Neste trabalho, avaliou-se o efeito da concentração de surfactante CTABr e da cadeia de álcoois utilizados como cossolventes nas propriedades estruturais e catalíticas de sílicas híbridas contendo cátions CTA^+ ocluídos, os quais foram responsáveis pela geração de sítios básicos silóxi. Todos os materiais preparados apresentaram atividade na reação modelo de transesterificação. A variação da concentração de surfactante na síntese teve efeito positivo nas atividades de reação, elevando o TOF_0 em cerca de 2,5 vezes quando se aumentou a razão molar CTABr/TEOS de 0,1 para 0,8. Essa melhoria de atividade catalítica pode ser atribuída especialmente à redução do tamanho de partícula e também à formação de rugosidades superficiais na partícula. Da mesma forma, ao se utilizar álcoois com maior cadeia carbônica, observaram-se maiores valores de TOF_0 , sendo 1,8 vezes maior para o catalisador preparado com 1-butanol quando comparado com o preparado com etanol. Além disso, ambas variáveis tiveram efeito positivo sobre a estabilidade catalítica, mostrando que o uso de maiores teores de surfactante e de álcoois de cadeia carbônica maior são eficientes para a melhoria das propriedades catalíticas de partículas de sílica híbrida.

Palavras-chave: álcoois, biodiesel, CTABr, micelas, silóxi, surfactante.

ABSTRACT

Heterogeneous catalysts are potentially responsible for reducing the cost of producing biodiesel, due to its reusability or use in continuous process. As-synthesized hybrid silicas, containing siloxy sites, can be used as catalysts for the transesterification and are interesting materials due to the facile control of their chemical and morphological properties. In this work, the effect of CTABr surfactant content and cosolvent alcohol chain length on the structural and catalytic properties of hybrid silicas containing occluded CTA^+ cations was evaluated. All the prepared materials were active in the model transesterification reaction. The surfactant concentration in the synthesis had a positive effect on the reaction activity, increasing the TOF_0 by 2.5 times when the CTABr/TEOS molar ratio was increased from 0.1 to 0.8. This improvement in the catalytic activity can be attributed especially to the reduction of particle size and also to the formation of surface roughness in the silica particles. Likewise, when alcohols with a higher carbon chain were used, higher values of TOF_0 were achieved, increasing by 1.8 times higher for the catalyst prepared with 1-butanol in comparison with the one prepared with ethanol. In addition, both variables had a positive effect on catalytic stability, showing that the use of higher surfactant concentration and alcohols with longer carbonic chains are efficient for improving the catalytic properties of hybrid silica particles.

Keywords: alcohols, biodiesel, CTABr, micelles, siloxy, surfactant.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	18
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	20
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	21
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL.....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 BIODIESEL E REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	23
3.2 BASICIDADE DE MATERIAIS MESOPOROSOS.....	26
3.3 SÍLICAS HÍBRIDAS CONTENDO CTA ⁺ DE FORMATO ESFÉRICO.....	28
3.4 SÍLICAS ESFÉRICAS RUGOSAS.....	31
3.5 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE ESFERAS RUGOSAS DE SÍLICA.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
4.2.1 Espalhamento de raios-X a ângulos pequenos (SAXS).....	38
4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ..	39
4.2.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X de O1s (XPS O1s).....	39
4.2.4 Termogravimetria (TG).....	40
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).....	41
4.2.4 Difratometria de raios-X (DRX).....	41
4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 EFEITO DO TEOR DE SURFACTANTE.....	45
5.2 EFEITO DO TIPO DE ÁLCOOL.....	61
5.3 COMBINAÇÃO DOS DOIS EFEITOS.....	69
6 CONCLUSÕES	73
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
REFERÊNCIAS	75
ANEXOS	81

ANEXO 1 – PLANILHA DE SÍNTESE DOS CATALISADORES	81
ANEXO 2 – CÁLCULO DA CONVERSÃO	82
ANEXO 3 – CALIBRAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução do marco regulatório do biodiesel na matriz energética brasileira.	23
Figura 2. Mecanismo da transesterificação de um monoéster com catalisador básico.	24
Figura 3. Mecanismo da transesterificação de triglicerídeos via catálise básica homogênea.	25
Figura 4. Esquemático da geração do sítio básico $\equiv\text{SiO}^-$ na sílica CTA-MCM-41.	27
Figura 5. Conversões de benzaldeído na cinética de condensação de Knoevenagel em diferentes temperaturas.....	27
Figura 6. Mecanismo da reação de transesterificação através da CTA-MCM-41....	28
Figura 7. Micrografias da MCM-41 contendo CTABr sintetizada com etanol.	29
Figura 8. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas mesoporosas sintetizadas com diferentes teores de metanol: (a) sem metanol, (b) 29 mols de metanol/ mol de Si, (c) 58 mols de metanol /mol de Si, (d) 100 mols de metanol /mol de Si.	30
Figura 9. Taxas de conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol comparando as amostras sintetizadas sem metanol (MS-0) e a com 100 mol metanol/ mol Si (MS-100).	30
Figura 10. Aumento do teor de éter (O) em relação à água (W) na síntese de esferas de sílica.	32
Figura 11. Efeito do comprimento da cadeia do álcool na formação de rugosidades em esferas de sílica.	32
Figura 12. Micrografias eletrônicas de varredura de partículas rugosas de sílica híbrida preparadas em diferentes agitações: (a) 400, (b) 600, (c) 800 e (d) 1000 rpm.	33
Figura 13. Efeito do teor de surfactante na formação de rugosidades superficiais em esferas de sílica.	34
Figura 14. Cinética da redução da nitroanilina utilizando partículas de ouro suportadas sílicas esféricas rugosas nanométricas (WSS), MCM-41 e SBA-15 funcionalizadas com grupos amino.	35
Figura 15. Esquema da funcionalização de esferas rugosas de sílica com grupos hidróxido de fosfazênio para reações de transesterificação.....	36

Figura 16. Esquema da distância intermicelar (d_{int}) calculada pela Equação 1.....	38
Figura 17. Esquemático do reator encamisado usado nos testes catalíticos.	42
Figura 18. Conversões catalíticas obtidas na cinética de transesterificação para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.	45
Figura 19. Esquema da formação dos sítios silóxi no interior e na superfície das partículas de sílica.....	46
Figura 20. Espectros de FTIR obtidos para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.	46
Figura 21. Espectros de XPS O1s para os catalisadores 0.1/Et (a) e 0.8/Et (b).....	47
Figura 22. Curvas de termogravimetria em atmosfera oxidante para as sílicas híbridas preparadas com diferentes teores de CTABr.	49
Figura 23. Curvas de DTG em atmosfera oxidante dos catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr e suas quatro regiões: (1) dessorção de água; (2) decomposição dos cátions CTA ⁺ ; (3) combustão de produtos residuais e (4) desidroxilação.	50
Figura 24. Comparação entre as curvas de DTG para a amostra RSS 0.4/Et obtidas em atmosfera inerte e oxidante.	51
Figura 25. Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante (INSPECT).	55
Figura 26. Histogramas dos diâmetros de partícula e diâmetros médios de partícula dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante.	55
Figura 27. Relação entre os valores de TOF ₀ e diâmetro de partícula dos catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.	56
Figura 28. Curvas de espalhamento de raios-X a ângulos pequenos (SAXS) para as dispersões aquosas de CTABr e etanol utilizadas na preparação das esferas de sílica híbrida.	57
Figura 29. Modelo do efeito do aumento do teor de CTABr no confinamento dos precursores coloidais de sílica.	58
Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura em MEV Magellan para os catalisadores 0.2/Et, 0.4/Et e 0.8/Et.	58
Figura 31. Efeito do teor de CTABr na rugosidade superficial de membranas de TiO ₂ e rugosidades medidas por microscopia de força atômica.....	59

Figura 32. Difractogramas de raios-X dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante.....	59
Figura 33. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores 0.1/Et e 0.8/Et.	60
Figura 34. Resultados catalíticos de reuso durante 4 ciclos dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante.	61
Figura 35. Conversões catalíticas obtidas na cinética de transesterificação para os catalisadores preparados com diferentes álcoois.....	62
Figura 36. Espectros de FTIR obtidos para os catalisadores preparados com diferentes álcoois.	62
Figura 37. Espectros de XPS O1s para os catalisadores 0.1/Et (a) e 0.1/Bu (b).....	63
Figura 38. Termogramas em ar sintético das sílicas híbridas preparadas com diferentes álcoois.	64
Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores preparados com diferentes álcoois (INSPECT).....	66
Figura 40. Difractogramas de raios-X dos catalisadores preparados com diferentes álcoois.	67
Figura 41. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores 0.1/Et e 0.1/Bu.	67
Figura 42. Resultados catalíticos de reuso durante 4 ciclos dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante.	68
Figura 43. Conversões na cinética de transesterificação da sílica 0.8/Bu.....	69
Figura 44. Espectro de FTIR para o catalisador 0.8/Bu.....	70
Figura 45. TG e DTG em atmosfera oxidante da sílica 0.8/Bu.	70
Figura 46. Comparação entre o TOF ₀ e estabilidade de todos os catalisadores sintetizados.	71
Figura 47. Micrografias eletrônicas de varredura (esquerda) e de transmissão (direita) da sílica 0.8/Bu.....	72
Figura 48. Resumo gráfico deste trabalho.....	73
Figura 49. Modelo da planilha de síntese usada para a síntese dos catalisadores. .	81
Figura 50. Cromatograma típico obtido durante a análise dos produtos da reação.	83
Figura 51. Curvas de calibração do método cromatográfico por padronização interna pelo produto.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura dos catalisadores preparados de acordo com as variáveis estudadas.....	37
Tabela 2. Condições de operação do cromatógrafo durante a análise dos produtos da reação de transesterificação.	43
Tabela 3. Atribuição dos sinais observados nos espectros de FTIR.....	47
Tabela 4. Parâmetros do ajuste hiperbólico (Equação 4) dos dados cinéticos dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante e suas taxas iniciais de reação ($dX/dt _{t=0}$).	48
Tabela 5. Energias de ligação e áreas dos sinais relativos às espécies O1s nos espectros de XPS para as amostras 0.1/Et e 0.8/Et.	49
Tabela 6. Rendimentos de síntese calculados em base CTA ⁺ e em base sílica e relação molar [CTA ⁺]/[SiO ₂] para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.....	52
Tabela 7. Relação molar [CTA ⁺]/[SiO ₂] para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr como medida indireta da quantidade de sítios ≡SiO ⁻	53
Tabela 8. Valores de TOF ₀ para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.....	53
Tabela 9. Distâncias intermicelares para as dispersões de diferentes concentrações de CTABr em etanol e água.	57
Tabela 10. Estabilidades após 4 usos dos catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.....	61
Tabela 11. Parâmetros do ajuste hiperbólico (Equação 4) dos dados cinéticos dos catalisadores preparados com diferentes álcoois e suas taxas iniciais de reação ($dX/dt _{t=0}$).	63
Tabela 12. Energias de ligação e áreas dos sinais relativos às espécies O1s nos espectros de XPS para as amostras 0.1/Et e 0.1/Bu.	64
Tabela 13. Rendimentos de síntese calculados em base CTA ⁺ e em base sílica e relação molar [CTA ⁺]/[SiO ₂] para os catalisadores preparados com diferentes álcoois.	65

Tabela 14. Relação molar [CTA ⁺]/[SiO ₂] para os catalisadores preparados com diferentes álcoois como medida indireta da quantidade de sítios ≡SiO ⁻	65
Tabela 15. Valores de TOF ₀ para os catalisadores preparados com diferentes álcoois.	65
Tabela 16. Estabilidades catalíticas após 4 usos sucessivos dos catalisadores preparados com diferentes álcoois.....	68
Tabela 17. Rendimentos em base sílica e em base CTA ⁺ e teor de cátions no catalisador 0.8/Bu.....	71
Tabela 18. Conversões em reuso do catalisador 0.8/Bu e sua estabilidade catalítica.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATR – *Attenuated Total Reflection* (Reflexão total atenuada)

CTABr – Brometo de cetiltrimetilamônio

CTA⁺ – Cátion cetiltrimetilamônio

DRX – Difractometria de raios-X

DTG – Derivadas de termograma

FTIR – *Fourier-transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MET – Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV – Microscopia Eletrônica de Transmissão

$\equiv \text{SiO}^-$ – Ânion silóxi

TG - Termogravimetria

WSS – *Wrinkled Silica Spheres* (Sílicas esféricas rugosas)

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X)

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A dependência de uma matriz energética de origem fóssil é uma questão relevante no cenário atual. A possibilidade de escassez de combustíveis dessa natureza tem motivado a recente preocupação em se obter alternativas sustentáveis a partir de fontes renováveis, como por exemplo os biocombustíveis.

O biodiesel é um desses combustíveis, constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos, que pode ser obtido através da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais (MENEGETTI et al., 2013). O uso de catalisadores homogêneos, como o metóxido de sódio, ocasiona uma difícil separação dos produtos, uma vez que são solúveis no glicerol, sendo necessários tratamentos posteriores, elevando o custo do processo de produção (GEORGOGIANNI, 2009). Esses problemas motivam a busca de um catalisador heterogêneo para a síntese de biodiesel.

As sílicas híbridas tal como sintetizadas, quando preparadas com surfactantes catiônicos, como por exemplo o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), apresentam atividade catalítica na reação de transesterificação (FABIANO et al., 2010), principal rota para a síntese do biodiesel. Essa atividade é atribuída aos sítios básicos silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) que são formados pela presença do cátion orgânico como compensador de carga, gerando o par iônico $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$ (MARTINS et al., 2006).

A elevação da área externa de partículas de sílica permite aumentar a atividade catalítica, o que pode ser alcançado pelo aumento da rugosidade e/ou pela diminuição do tamanho de partícula (MOON e LEE, 2012). Nesse contexto, o uso de sílicas híbridas com rugosidade superficial apresenta-se como uma forma de aumentar a exposição e acessibilidade dos sítios catalíticos.

As sílicas esféricas rugosas calcinadas são materiais amplamente utilizados como suportes catalíticos (PANG et al., 2016), porém ainda não são encontradas aplicações desses materiais tal como preparados, isto é, ainda contendo o CTA^+ usado para a geração de mesoporos, o que motiva a preparação desses materiais e utilização dos mesmos na transesterificação catalítica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar sílicas híbridas de superfície rugosa contendo cátions CTA^+ como catalisadores básicos na reação modelo de transesterificação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da proporção de surfactante a ser utilizada na preparação das sílicas, buscando aumentar a atividade catalítica desses materiais;
- Verificar o efeito do comprimento da cadeia carbônica do álcool usado na síntese, nas propriedades estruturais e catalíticas das sílicas preparadas.

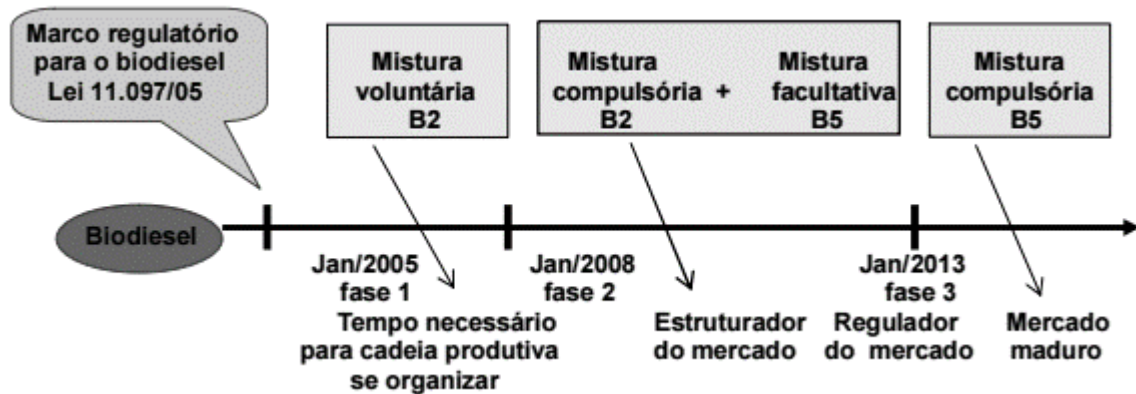
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL E REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A utilização de combustíveis renováveis para substituir combustíveis fósseis tem crescido consideravelmente nas últimas décadas. O uso da biomassa como fonte de energia alternativa e renovável para a produção de bicompostíveis vem reduzindo a influência dos combustíveis a base de petróleo no mercado (GOMEZ et al., 2013).

A inserção do biodiesel como aditivo na matriz energética brasileira se deu a partir do marco regulatório (Lei nº 11.097/2005), iniciando na adição voluntária de 2% de biodiesel ao diesel comum (mistura B2), chegando ao uso obrigatório de 5% em mistura com diesel de petróleo em 2013 (mistura B5), como esquematizado na Figura 1 (CHRISTOFF, 2007). A partir de 2018 se tornou obrigatório o teor de 10% de biodiesel adicionado a mistura com diesel de fonte fóssil.

Figura 1. Evolução do marco regulatório do biodiesel na matriz energética brasileira.



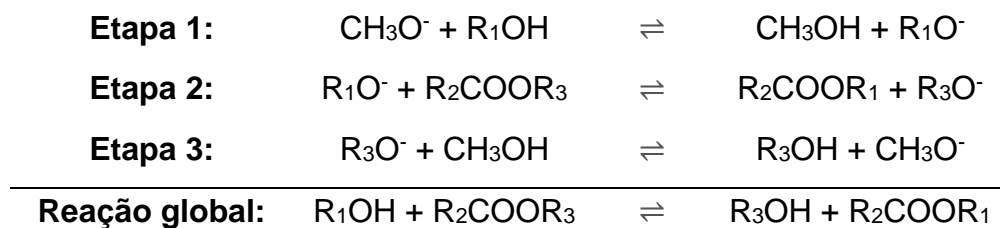
Fonte: Christoff (2007).

O biodiesel é um biocombustível constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente da biomassa, constituída por óleos vegetais ou gorduras animais. É comumente produzido através da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com excesso de um álcool de cadeia curta, normalmente o metanol (FABIANO et al., 2010), utilizando um catalisador básico, geralmente o metóxido de sódio (CH_3OHNa) ou o NaOH . Porém, a utilização desses catalisadores ocasiona uma difícil separação dos produtos, uma vez que são solúveis no glicerol, além da ocorrência

de reações de saponificação, sendo necessários tratamentos posteriores, elevando o custo do processo de produção do biodiesel.

A transesterificação homogênea via catálise básica é utilizada na indústria preferencialmente à catálise ácida, devido a maior velocidade de reação e condições operacionais mais brandas (MARCINIUK et al., 2010). A reação se inicia com a formação do ânion alcóxido (R_1O^-) através da reação do catalisador básico (usualmente metóxido de sódio, NaOMe) com o álcool R_1OH , protonando o ânion metóxido e formando o metanol (Etapa 1 da Figura 2). O alcóxido R_1O^- ataca nucleofilicamente a carbonila do éster, R_2COOR_3 , formando um intermediário tetraédrico que se decompõe no ânion R_3O^- e um éster R_2COOR_1 (Etapa 2 da Figura 1). O ânion R_3O^- desprotona o metanol, regenerando o ânion metóxido e formando o álcool R_3OH (Etapa 3 da Figura 2).

Figura 2. Mecanismo da transesterificação de um monoéster com catalisador básico.

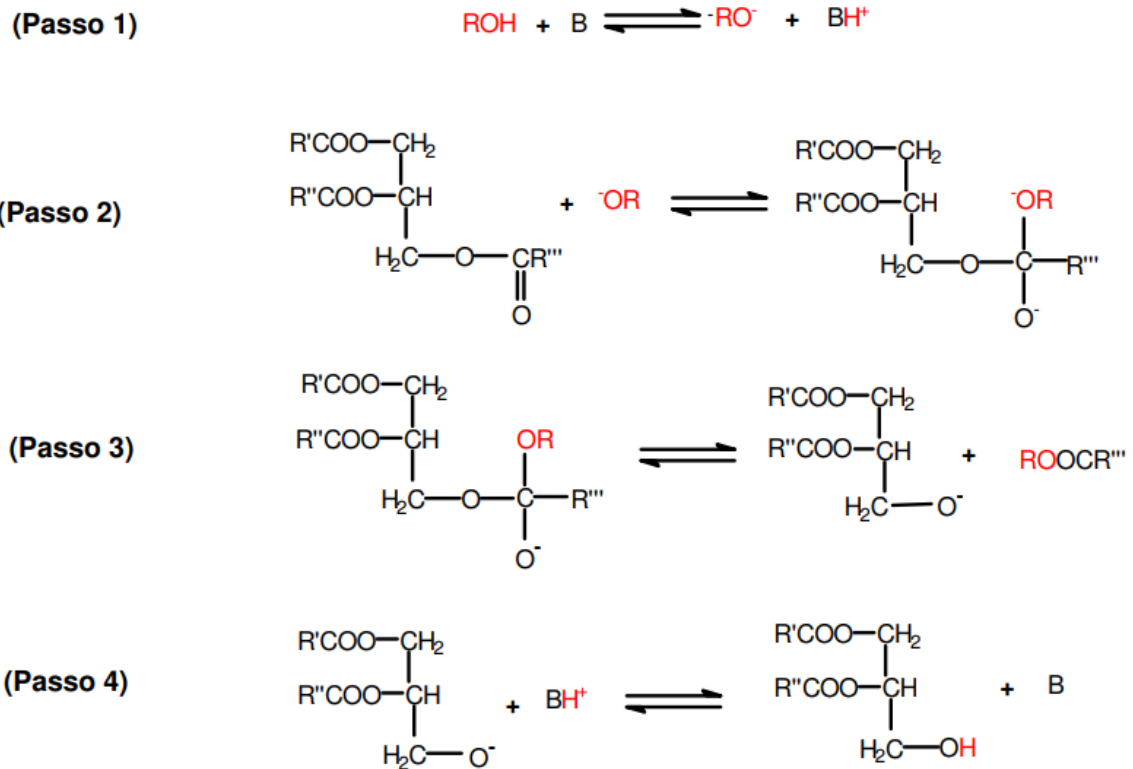


Fonte: Cardoso e colaboradores (2018).

No caso da formação do biodiesel, a reação também se inicia com a presença de um alcóxido (RO^-), gerado pela reação entre o álcool ROH e a base B , que ataca nucleofilicamente a carbonila do triglicerídeo, formando um intermediário que se decompõe no ânion do diglicerídeo e um éster alquílico. O ânion do diglicerídeo desprotona o catalisador, regenerando-o.

Esse mecanismo, ilustrado na Figura 3, é repetido mais duas vezes para converter as moléculas de diglicerídeo e monoglicerídeo (LOPEZ, 2007).

Figura 3. Mecanismo da transesterificação de triglicerídeos via catálise básica homogênea.



Fonte: Garcia (2006).

Em um processo de catálise heterogêneo, as etapas de pós-tratamento do biodiesel e do glicerol são eliminadas (MARCINIUK et al., 2014), sendo simplificadas à separação do catalisador do meio reacional, que pode, em muitos casos, ser realizada via filtração. Entre os catalisadores heterogêneos apresentados na literatura, podemos citar: metais, metais de transição, organometálicos e complexos de metal ancorado, como também sítios básicos e ácidos presentes em materiais como Al_2O_3 , SiO_2 , zeólitas, resinas de troca iônica, TiO_2 , ZrO_2 , óxidos de metais alcalino-terrosos, hidrotalcitas, carbonatos e as peneiras moleculares da família M41S (MARCINIUK et al., 2014).

Dentre os catalisadores mais ativos para a reação de transesterificação, estão os catalisadores básicos, pois favorecem uma maior taxa de conversão sob condições mais brandas (CASCI, 1994). Esse benefício, unido à possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, tem intensificado a procura por um catalisador básico ideal. Além disso, o catalisador utilizado tem influência direta no processo, impactando não somente na pureza do material, mas também na cinética da reação e posterior processamento do óleo (GEORGOGIANNI et al., 2009).

A principal matéria prima utilizada para a produção do biodiesel é o triglicerídeo (éster glicerol), material encontrado em óleos vegetais e gorduras animais. Devido às diversas substâncias que compõem os óleos e às dificuldades para a análise dos produtos, é preferível que se faça uso de moléculas-modelo para avaliar a influência do catalisador na sua atividade e seletividade sobre o substrato bem como a sua estabilidade (MARCINIUK et al., 2014; MARTINS et al., 2006). A reação de transesterificação entre o acetato de etila e o metanol tem sido utilizada como reação modelo para descrever o comportamento de catalisadores básicos visando a produção de biodiesel (SILVA et al., 2017; ALKIMIM et al., 2017; CAMPOS et al., 2018; ZAPELINI et al., 2018).

3.2 BASICIDADE DE MATERIAIS MESOPOROSOS

Uma das maneiras de se obter sítios básicos em materiais mesoporosos é através da dispersão e ancoragem de óxidos de metais alcalinos nos canais desses materiais mesoporosos, ou ainda a funcionalização da superfície com compostos orgânicos contendo aminas em sua composição (LIMA et al., 2016). No entanto, todos esses processos apresentam dificuldades para gerar sítios básicos, acarretando em outras etapas de processamento (calcinação, funcionalização, impregnação), que nem sempre formam sítios básicos fortes, estáveis ou acessíveis o suficiente para a catálise (MARCINIUK et al., 2014).

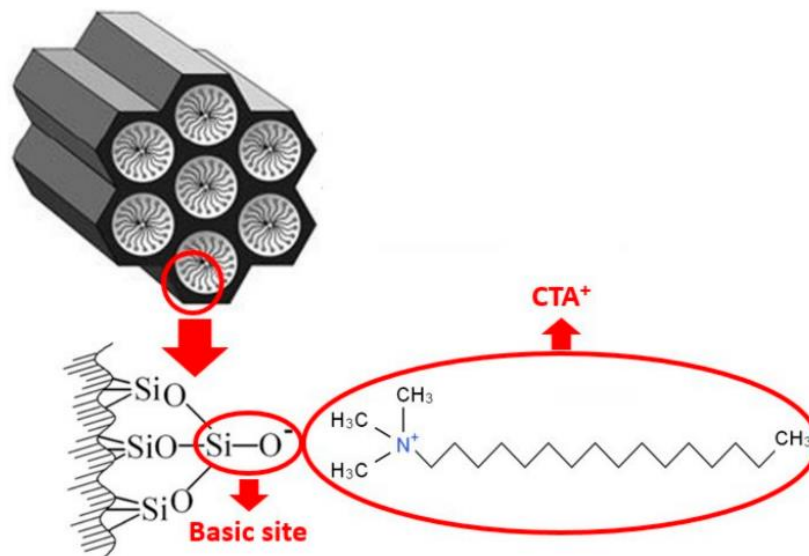
No trabalho apresentado por Kubota e colaboradores (2004), foram obtidos resultados até então desconhecidos na literatura, mostrando que a CTA-MCM-41 apresentava excelente atividade catalítica durante a condensação de Knoevenagel, uma reação modelo catalisada por base, com o surfactante cetiltrimetilamônio (CTA⁺) no interior dos seus poros.

A partir desses resultados, outros pesquisadores aplicaram esse material em outras reações de caráter básico, a fim de compreender melhor o mecanismo de formação e atividade deste sítio básico. Os pesquisadores Martins e colaboradores (2006) assim como Fabiano e colaboradores (2010) obtiveram resultados que confirmaram a presença e atividade desse sítio catalítico.

No trabalho desenvolvido por Martins e colaboradores (2006) foram realizados testes com o poro da MCM-41 preenchidos com o surfactante, onde foi constatado

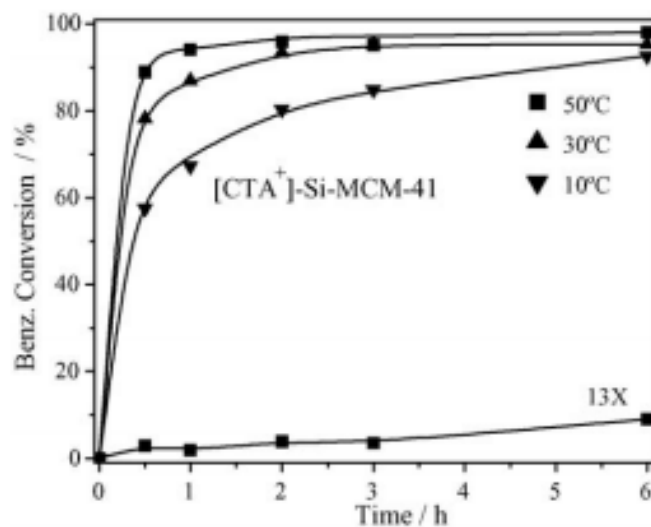
que a presença do cátion na estrutura do material provê a formação de um sítio básico forte (silóxi, $\equiv\text{SiO}^-$), conferindo uma alta atividade a MCM-41 (Figura 4). Os autores avaliaram a sílica tal como sintetizada na reação de condensação de Knoevenagel do benzaldeído com cianoacetato de etila, obtendo conversões elevadas mesmo em condições bastante desfavoráveis, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 4. Esquemático da geração do sítio básico $\equiv\text{SiO}^-$ na sílica CTA-MCM-41.



Fonte: Zapelini e colaboradores (2018).

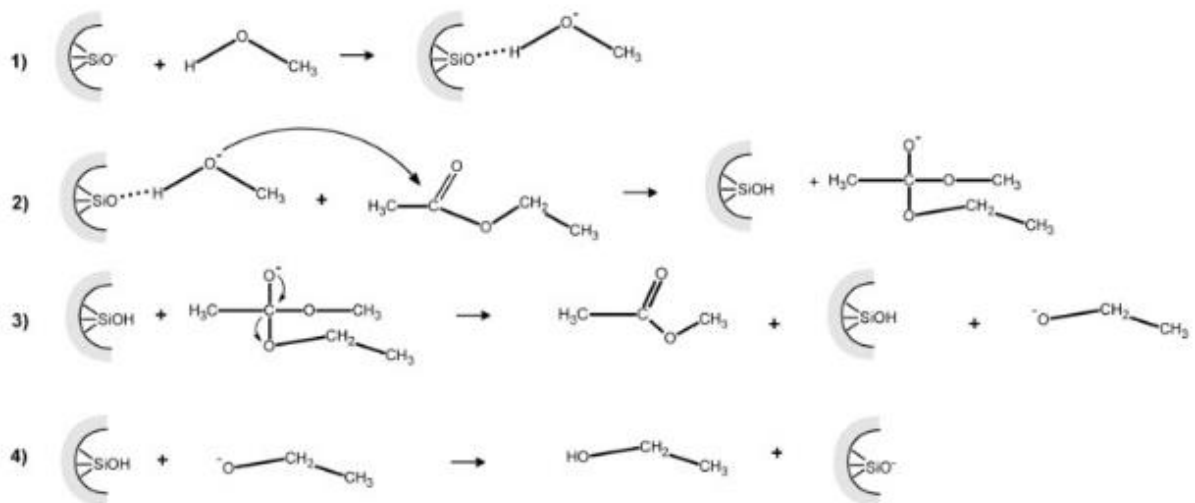
Figura 5. Conversões de benzaldeído na cinética de condensação de Knoevenagel em diferentes temperaturas.



Fonte: Martins e colaboradores (2006).

Mais tarde, Fabiano e colaboradores (2010) utilizaram a mesma sílica [CTA]-MCM-41 na transesterificação do óleo vegetal, obtendo conversões satisfatórias (67%) mesmo em condições brandas de reação (5 h, 79 °C e 2,5% em massa de catalisador). Um mecanismo heterogêneo equivalente, para a metanólise do acetato de etila, utilizando como catalisador o sítio básico silóxi compensado por um cátion CTA⁺ é demonstrado na Figura 6.

Figura 6. Mecanismo da reação de transesterificação através da CTA-MCM-41.



Fonte: Araújo e Cardoso (2016).

No caso de sílicas híbridas contendo o cátion CTA⁺ ocluído nos poros, a catálise ocorrerá somente nos sítios externos e nas bocas dos poros (MARTINS et al., 2006). Nesse sentido, o aumento da quantidade desses sítios expostos é um fator determinante na atividade catalítica, o que pode ser alcançado através do controle da forma, como por exemplo o uso de esferas, as quais possuem elevada razão área externa/volume, redução do diâmetro de partícula ou ainda com o uso de partículas de elevada rugosidade superficial.

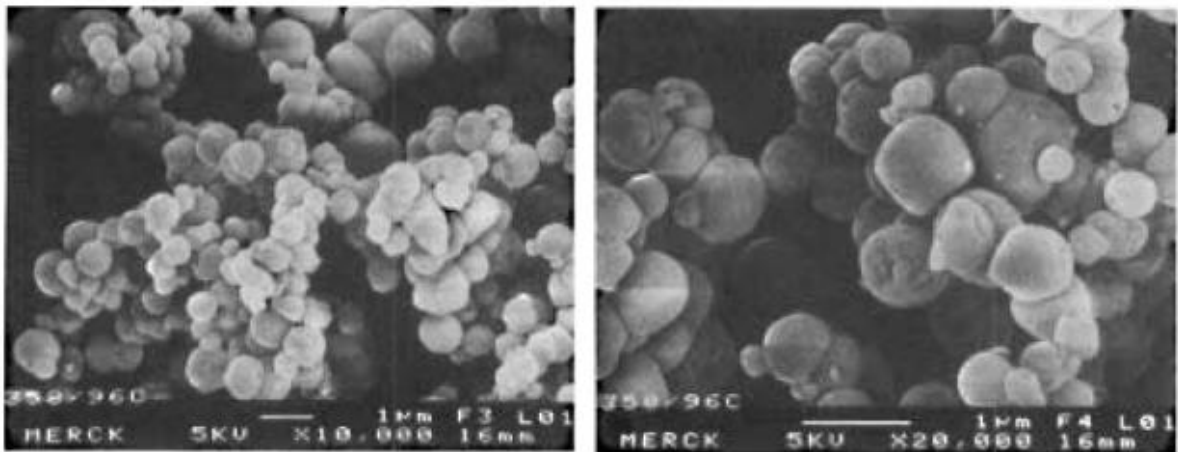
3.3 SÍLICAS HÍBRIDAS CONTENDO CTA⁺ DE FORMATO ESFÉRICO

A síntese de partículas esféricas de sílica tem diversas aplicações que se baseiam no controle do tamanho de partículas e composição do material (SHIBA et al., 2013). O primeiro método para produzir esses materiais foi publicado por Stober e

Fink (1968), no qual o crescimento das esferas de sílica é feito com o uso de diferentes álcoois. O crescimento das partículas em formato esférico é fomentado pelo uso de sistemas bastante diluídos, com pequenas quantidades de base, o que reduz a velocidade de hidrólise e condensação da sílica, resultando em um crescimento governado pela termodinâmica em que o formato menos energético é o esférico.

Usando esse método, Grun e colaboradores (1997) adicionaram à síntese o surfactante CTABr, obtendo sílicas híbridas esféricas com tamanho em torno de 620 nm (Figura 7) e estrutura de poros hexagonal relativa à formação da MCM-41, preparadas utilizando etanol como cossolvente.

Figura 7. Micrografias da MCM-41 contendo CTABr sintetizada com etanol.

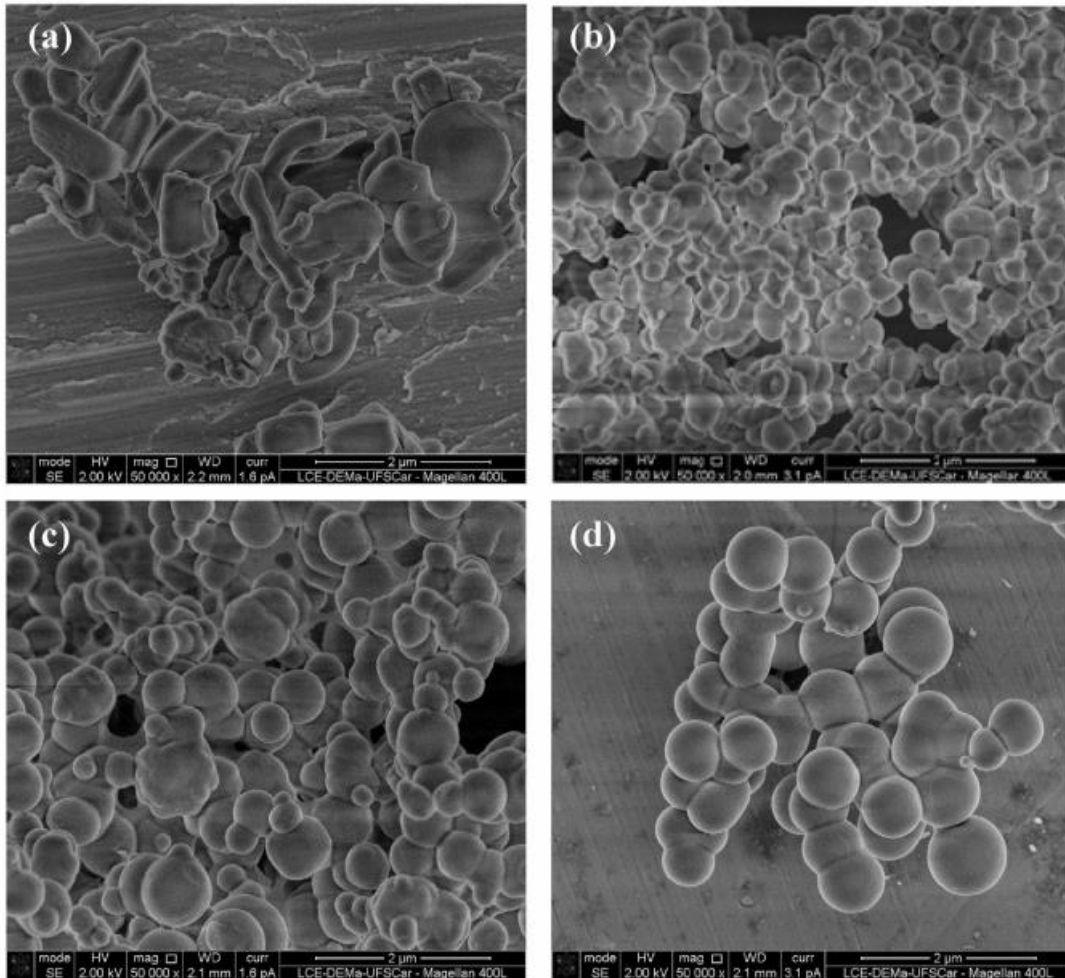


Fonte: Grun e colaboradores (1997).

Considerando a elevada razão área/volume das partículas esféricas, Alkimim e colaboradores (2017) empregaram o método de Grun para sintetizar esferas de sílica híbrida. Seus resultados demonstraram que quanto maior o teor de metanol usado na síntese da MCM-41, mais bem formadas são as esferas (Figura 8), confirmando o efeito do álcool na formação de partículas de formato esférico.

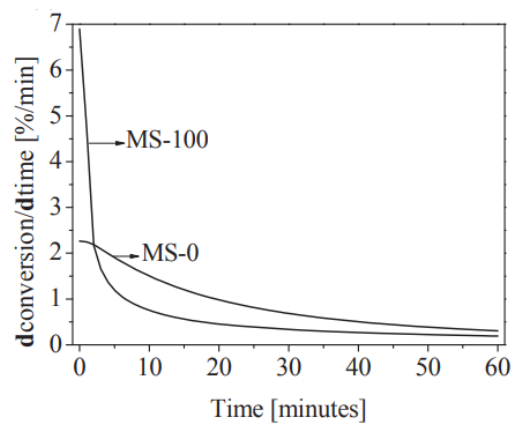
Os autores empregaram esses materiais na reação modelo de transesterificação do acetato de etila com metanol e mostraram que o uso de sílicas em formato esférico leva a maiores taxas iniciais de reação (Figura 9), sendo 3 vezes maior para a sílica com formato esférico, o que foi atribuído pelos autores a maior área externa das partículas.

Figura 8. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas mesoporosas sintetizadas com diferentes teores de metanol: (a) sem metanol, (b) 29 mols de metanol/ mol de Si, (c) 58 mols de metanol /mol de Si, (d) 100 mols de metanol /mol de Si.



Fonte: Alkimim e colaboradores (2017).

Figura 9. Taxas de conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol comparando as amostras sintetizadas sem metanol (MS-0) e a com 100 mol metanol/ mol Si (MS-100).



Fonte: Alkimim e colaboradores (2017).

Considerando o efeito positivo nas atividades catalíticas provocado pela maior área superficial, uma proposta relevante é a utilização de materiais de partículas esféricas com rugosidades superficiais, as sílicas esféricas rugosas, as quais já são bastante conhecidas na literatura por sua elevada área superficial, o que confere aplicações de suporte (PANG et al., 2016).

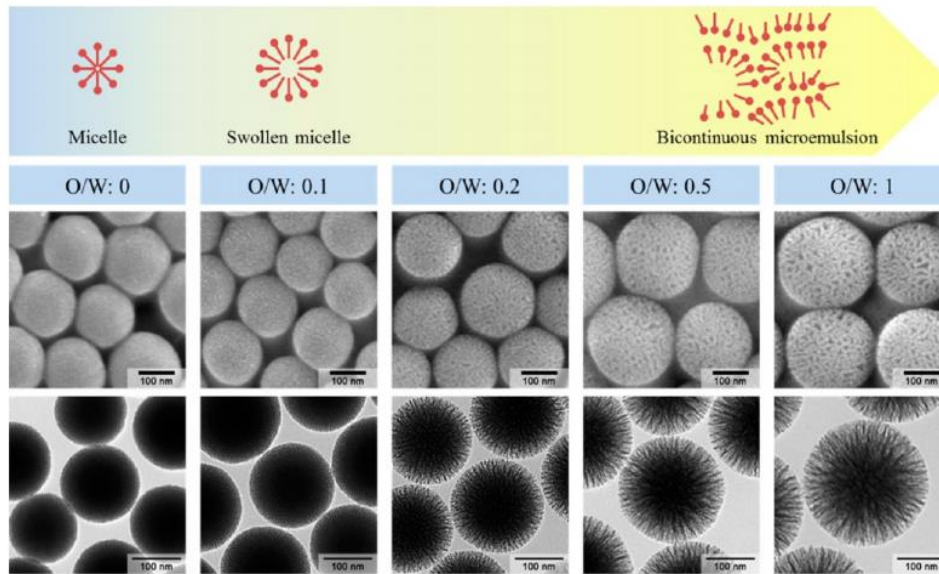
3.4 SÍLICAS ESFÉRICAS RUGOSAS

As esferas de sílica com superfície rugosa são conhecidas na literatura como WSS (*Wrinkled Silica Spheres*). São materiais com aplicação recente como portadores de medicamentos (*drug delivery*) e como suporte em catálise enzimática (PANG et al., 2016).

Encontra-se na literatura um procedimento para a geração de rugosidades nas superfícies de sílica, que consiste em criar cavidades na superfície do material através da utilização de gotículas de líquidos insolúveis na mistura de síntese contendo álcool, como exemplo, de éter dietílico. Seu uso em variadas proporções leva a formação de esferas nanométricas de sílica com rugosidades superficiais da ordem dos macroporos (DU e HE, 2010). Esse método é conhecido como W-O-W (*water oil water*), no qual um sistema bifásico é então formado pela mistura de uma porção de solvente hidrofílico com outra porção hidrofóbica (ZHOU et al., 2011). Em muitos casos, quando usado um hidrocarboneto bastante hidrofóbico, como o cicloexano, o sistema formado pela mistura de álcool + hidrocarboneto + surfactante é denominado de microemulsão bicontínua (MOON e LEE, 2012).

Moon e Lee (2012), usando como surfactante o brometo de cetilpiridínio, mostraram que quanto maior a proporção de fase hidrofóbica (cicloexano) usada na síntese dessas esferas, maior é o caráter rugoso da superfície das mesmas, conforme ilustrado na Figura 10. Resultados semelhantes foram publicados por Du e He (2010) usando o CTABr como surfactante num procedimento de síntese mais simplificado. Na ausência do cicloexano, Moon e Lee mostraram que as esferas formadas são perfeitamente lisas, comprovando a importância da fase hidrofóbica na formação das rugosidades superficiais.

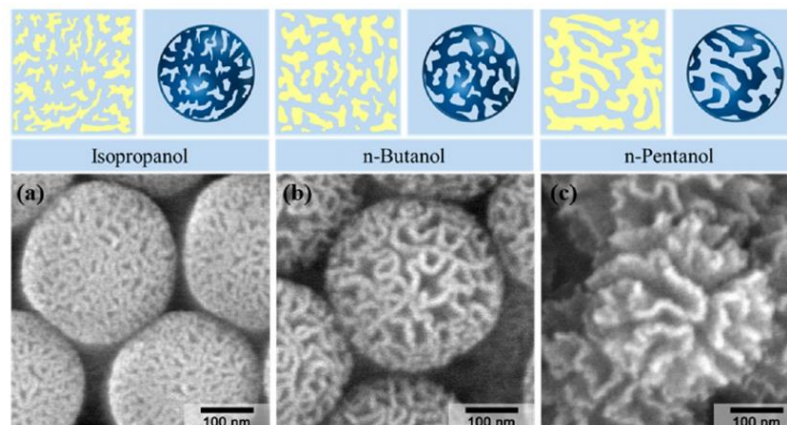
Figura 10. Aumento do teor de éter (O) em relação à água (W) na síntese de esferas de sílica.



Fonte: Moon e Lee (2012).

O álcool usado na preparação das esferas rugosas pode também colaborar com a formação das rugosidades superficiais, à medida em que se torna mais hidrofóbico. Esse efeito foi estudado por Moon e Lee (2012), os quais mostraram que com o aumento da cadeia carbônica do álcool, mais rugosas eram as partículas de sílica formadas, conforme mostrado na Figura 11. Os autores também observaram um aumento de área específica dos materiais. Nesse contexto, o efeito da cadeia do álcool também foi avaliado neste trabalho, motivado pelos resultados mostrados por esses autores.

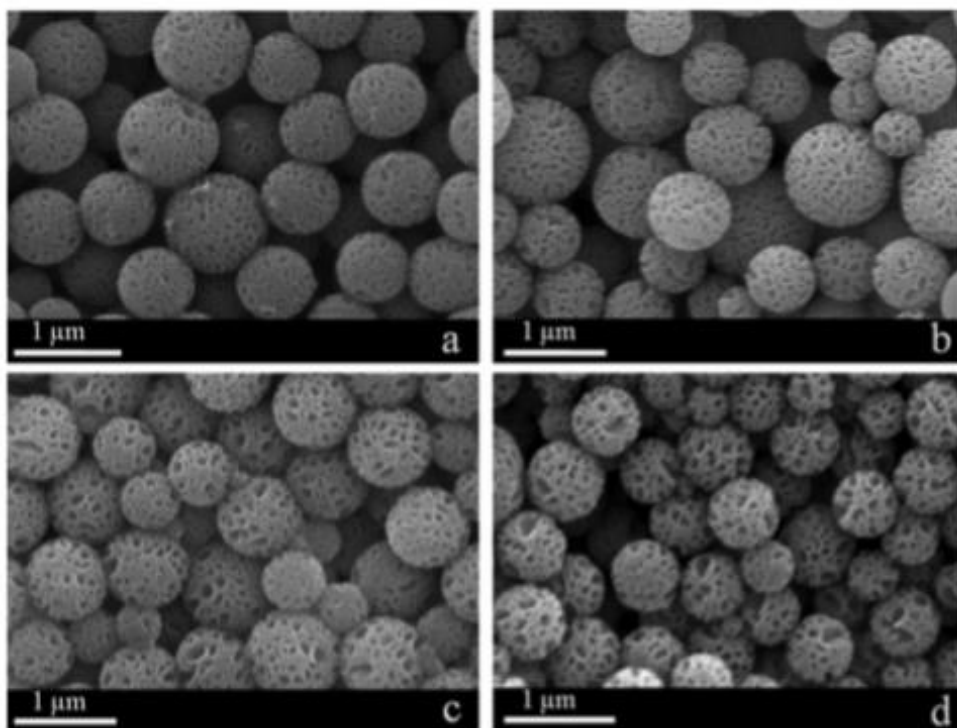
Figura 11. Efeito do comprimento da cadeia do álcool na formação de rugosidades em esferas de sílica.



Fonte: Moon e Lee (2012).

Por se tratar de sínteses em sistemas contendo mais de uma fase, é importante que a agitação durante a preparação dessas sílicas seja bastante eficiente. Du e colaboradores (2015) mostraram o efeito da agitação na formação das partículas rugosas de sílica. Em maiores agitações da mistura reacional, os autores mostram a formação de partículas mais rugosas, devido a maior interação entre as fases da mistura, e com menor tamanho de partícula.

Figura 12. Micrografias eletrônicas de varredura de partículas rugosas de sílica híbrida preparadas em diferentes agitações: (a) 400, (b) 600, (c) 800 e (d) 1000 rpm.

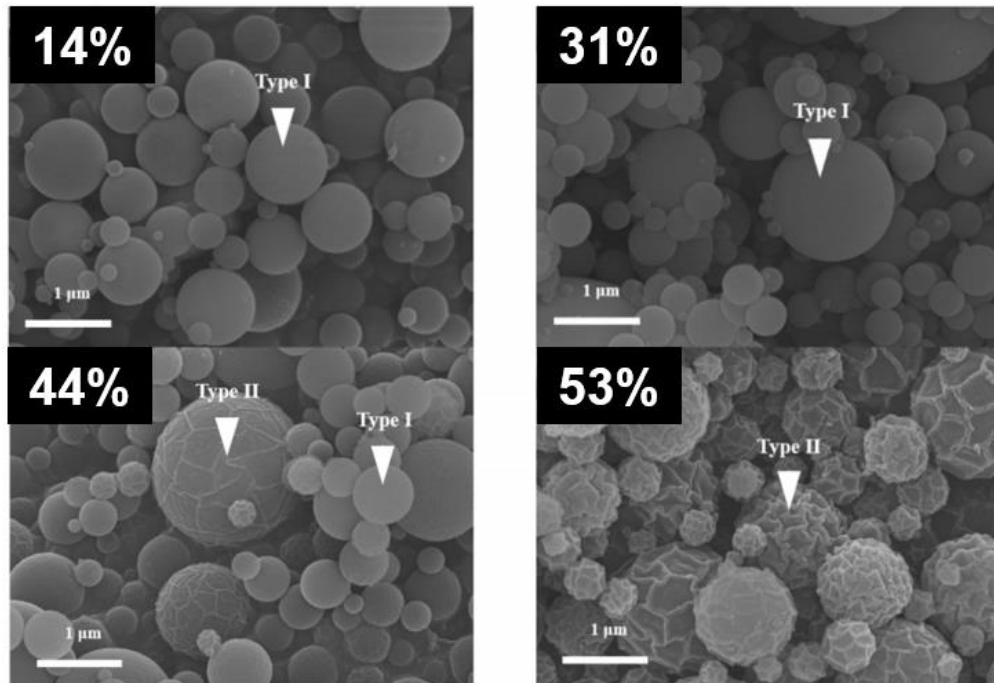


Fonte: Du e colaboradores (2015).

Outra variável que pode influenciar na formação de rugosidades em esferas de sílica foi apresentada por Shih e colaboradores (2016). Os autores utilizaram o surfactante F127 na síntese de esferas de vidro mesoporoso bioativo, usando o ortossilicato de tetraetila como fonte de sílica. Quatro teores de surfactante foram avaliados e os autores mostraram que esse composto adicionado na síntese tem papel fundamental na geração de rugosidades nas esferas de vidro (Figura 13). Os testes de bioatividade em fluido corporal simulado mostraram que para maiores teores de F127 melhores resultados foram obtidos, o que está intimamente ligado a maior

área específica das partículas rugosas formadas.

Figura 13. Efeito do teor de surfactante na formação de rugosidades superficiais em esferas de sílica.



Fonte: Adaptado de Shih e colaboradores (2016).

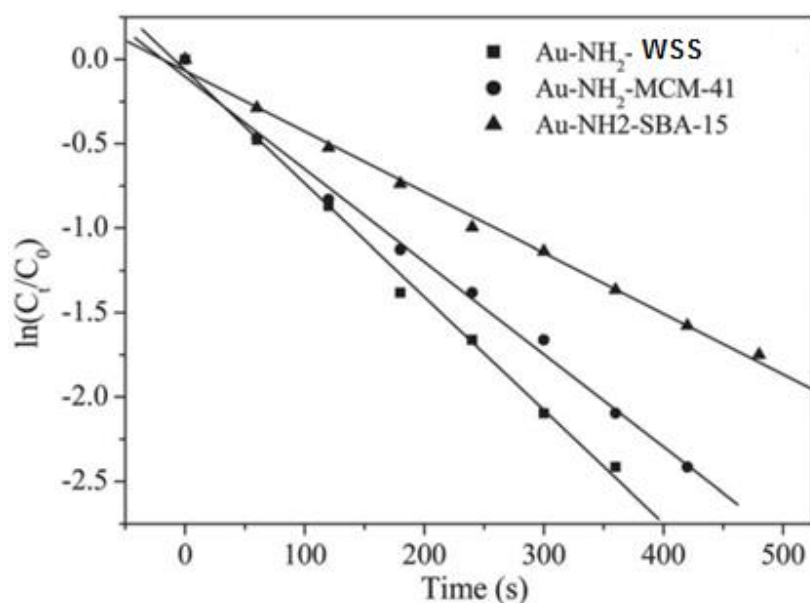
Dessa forma, o uso de diferentes teores do surfactante CTABr foi estudado neste trabalho, a fim de se obter partículas mais rugosas, e portanto, mais ativas na reação de transesterificação.

3.5 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE ESFERAS RUGOSAS DE SÍLICA

Nas aplicações catalíticas encontradas na literatura, as esferas de sílica rugosas foram calcinadas e, devido a sua elevada área superficial, foram utilizadas como suporte para catalisadores. Pang e colaboradores (2016) ancoraram a enzima lipase em esferas de sílica rugosa calcinadas, utilizando esse material como catalisador na esterificação do ácido oleico. Seus resultados mostraram que quanto maior o teor de CTABr usado na síntese, maior a capacidade de imobilização de lipase nos materiais calcinados e maior a conversão na reação. A maior capacidade de imobilização foi atribuída ao aumento da área superficial dos suportes preparados com maiores teores de CTABr.

Du e He (2011) sintetizaram sílicas esféricas rugosas nanométricas (WSS) e após calcinação para remover o surfactante CTABr, funcionalizaram o material com grupos $-NH_2$ e suportaram partículas de ouro, produzindo um catalisador que foi usado na redução da nitroanilina, uma reação modelo. Comparando com a MCM-41 e com a SBA-15, típicos suportes mesoporosos, as WSS apresentaram maior velocidade de redução na reação, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14. Cinética da redução da nitroanilina utilizando partículas de ouro suportadas sílicas esféricas rugosas nanométricas (WSS), MCM-41 e SBA-15 funcionalizadas com grupos amino.



Fonte: Adaptado de Du e He (2011).

Lim e colaboradores (2014) também compararam sílicas esféricas rugosas e os suportes MCM-41 e SBA-15 funcionalizados com hidróxido de fosfazênio (PzOH) (Figura 15) na transesterificação do óleo vegetal com metanol. Os resultados dos autores mostraram maior atividade catalítica das sílicas esféricas rugosas funcionalizadas, o que foi atribuído à maior acessibilidade das moléculas de reagentes aos grupos funcionais.

Resultados semelhantes foram apresentados por Wang e Balkus (2017) na oxidação do propeno com nanopartículas de titânio suportadas, onde os autores destacam a difusão tridimensional em sílicas esféricas rugosas, a qual não é possível em sistemas de poros do tipo MCM-41, onde a difusão é bidimensional.

Figura 15. Esquema da funcionalização de esferas rugosas de sílica com grupos hidróxido de fosfazênio para reações de transesterificação.



Fonte: adaptado de Lim e colaboradores (2014).

É importante destacar que não são encontradas aplicações de esferas rugosas de sílica contendo o surfactante ocluído em seus poros, em especial o surfactante CTA⁺, o qual é capaz de gerar sítios básicos silóxi no material tal como sintetizado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

As sínteses das sílicas contendo o surfactante CTABr ocluído foram realizadas empregando o método proposto por Du e He (2010), que consiste em hidrolisar o ortossilicato de tetraetila (TEOS) em uma dispersão aquosa contendo álcool, hidróxido de amônio (NH₄OH, Synth 28%), éter dietílico (EE, Synth 98%) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Sigma Aldrich 98%).

Dois conjuntos de experimentos foram realizados a fim de estudar o efeito do teor de surfactante, do comprimento da cadeia do álcool nas propriedades dos catalisadores. As composições molares da síntese foram tais que se manteve a seguinte relação estequiométrica: 1 TEOS : 1,1 NH₃ : 30 Álcool : 15 Éter : **X** CTABr : 350 H₂O.

No primeiro conjunto, o álcool foi fixado, sendo usado etanol em sínteses variando o teor de CTABr em **X** = 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8. No segundo experimento, o teor de CTABr foi fixado em **X** = **0,1**, e o tamanho da cadeia de álcoois lineares foi variado, sendo usados o 1-propanol e o 1-butanol.

Posteriormente, conhecidos os efeitos positivos do teor de CTABr e do comprimento da cadeia do álcool, uma amostra foi preparada com **X** = **0,8** e 1-butanol. Dessa forma, foram sintetizadas sete sílicas e suas nomenclaturas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura dos catalisadores preparados de acordo com as variáveis estudadas.

Catalisador	X	Álcool
0.1/Et	0,1	Etanol
0.2/Et	0,2	Etanol
0.4/Et	0,4	Etanol
0.8/Et	0,8	Etanol
0.1/Pr	0,1	1-Propanol
0.1/Bu	0,1	1-Butanol
0.8/Bu	0,8	1-Butanol

Fonte: o autor.

O método de síntese inicia-se com a preparação de uma dispersão do álcool, hidróxido de amônio, éter e surfactante em água, nas proporções molares anteriormente descritas. A mistura foi mantida em agitação a 1000 rpm por 30 minutos, a 30 °C, em um reator de vidro encamisado acoplado a um banho termostático. Em seguida, sob agitação, o TEOS foi adicionado por gotejamento lento com uma pipeta Pasteur e então mantém-se a agitação durante 4 horas a 30 °C.

O precipitado final foi recuperado por filtração à vácuo e lavado até pH constante em torno de 8, e então foi seco em estufa durante 24 horas, a 50 °C. Finalmente, o sólido foi moído e peneirado em uma peneira 35 Tyler.

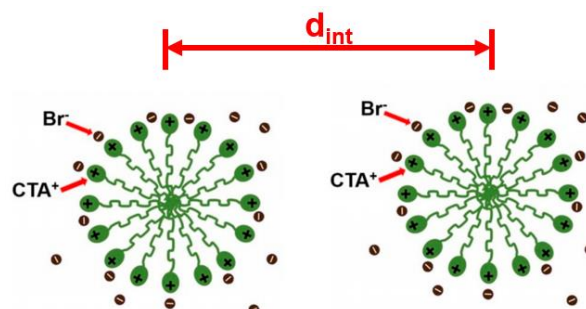
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

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

As dispersões aquosas de CTABr em água e etanol foram caracterizadas por espalhamento de raios-X a ângulos pequenos (SAXS) em três concentrações diferentes: 15 mmol/L, 30 mmol/L e 60 mmol/L, que correspondem às misturas líquidas usadas para a preparação dos catalisadores 0.1/Et, 0.2/Et e 0.4/Et, respectivamente.

As curvas foram obtidas na linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP, Brasil. Medidas de espalhamento com ângulos variando de 0,1 a 10° foram conduzidas utilizando um feixe de luz com comprimento de onda $\lambda = 0,15498$ nm numa distância detector-amostra de 562,5359 mm, obtendo-se a curva de intensidade de espalhamento em função do vetor espalhamento (q).

Figura 16. Esquema da distância intermicelar (d_{int}) calculada pela Equação 1.



Fonte: o autor.

A distância intermicelar (d_{int}) média foi calculada com base no primeiro pico de espalhamento, correspondente ao espalhamento dos núcleos micelares (q_{mic}), provenientes das caudas do surfactante, conforme a Equação 1 proposta por Aswal e colaboradores (2004).

$$d_{int} = \frac{2\pi}{q_{mic}} \quad (1)$$

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As propriedades vibracionais dos catalisadores foram determinadas no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Bruker, modelo Vertex 70. Para as medidas foi utilizado um acessório de espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, detector DLaTGS com janela de KBr e purga de N₂. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio (300 - 4000 cm⁻¹). A amostra foi posicionada e levemente pressionada, visando obter um máximo contato com o cristal opticamente denso de alto índice de refração. Para cada amostra foram realizados 64 *scans*.

4.2.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X de O1s (XPS O1s)

Os espectros de XPS foram obtidos em um analisador esférico VSW HA-100 com radiação AlK α radiation ($h\nu = 1486,6$ eV). A pressão da câmara durante as medidas foi de 6×10^{-8} mbar. O carregamento elétrico foi corrigido através do sinal C1s (284,6 eV).

As amostras em pó foram fixadas a um porta-amostras de aço inoxidável com fita de carbono dupla face e analisadas sem preparação adicional.

A deconvolução dos sinais foi realizada no *software* OriginPro 8 usando curvas gaussianas e linha de base do tipo Shirley. A contribuição das espécies $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$, $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ e $\equiv\text{SiOH}$ foi calculada pela deconvolução do sinal.

4.2.4 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi empregada para se obter o teor de cátion CTA^+ em cada material sintetizado, bem como os rendimentos de síntese em base sílica e em base CTA^+ . As análises foram feitas na termobalança TA Instruments modelo SDT Q600 V20.9. Aproximadamente 0,01 g de amostra foram aquecidas em um cadinho de alumina, entre 30 e 830 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante (ar sintético) ou de nitrogênio com vazão de 30 mL.min⁻¹.

Os rendimentos em base sílica foram determinados com base na quantidade de sílica remanescente após o processo de calcinação na termobalança, fazendo-se a razão entre a quantidade de sílica recuperada e a quantidade de sílica adicionada em cada síntese na forma de TEOS. Da mesma forma, considerando as regiões 2 e 3 de perda de massa, correspondente à decomposição dos cátions CTA^+ do material, calculou-se a razão entre a quantidade de CTA^+ recuperado na síntese e a quantidade de CTA^+ adicionado na preparação do material na forma do CTABr, sendo essa razão o rendimento em base CTA^+ .

Para se obter a quantidade de sítios catalíticos ($\equiv SiO^-$) de cada material preparado, a razão molar $[CTA^+]/[SiO_2]$ foi calculada baseada na decomposição do CTA^+ observada nos termogramas, delimitas pelas curvas de termogravimetria diferencial (DTG), empregando a Equação 2.

$$[CTA^+]/[SiO_2] = \frac{\frac{m_{2-3}}{M_{CTA^+}}}{\frac{m_{silica}}{M_{SiO_2}}} \quad (2)$$

onde m_{2-3} é a massa percentual correspondente às regiões 2 e 3 de perda de massa no termograma, M_{CTA^+} é a massa molar do cátion cetiltrimetilamônio, m_{silica} é a massa percentual remanescente após a calcinação na termobalança e M_{SiO_2} é a massa molar da sílica.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

Para a obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) os sólidos foram dispersos em metanol e submetidos à desaglomeração por ultrassom durante 30 minutos. A suspensão foi depositada em porta-amostras polido de alumínio e seca durante 24 horas. Foi utilizado um microscópio FEI Company modelo Magellan 400 L operando a 25 kV, para análise de rugosidade superficial e também um microscópio FEI Inspect S 50 operando a 25 kV para análise de tamanho de partículas.

O tamanho de partícula foi obtido como a média de 100 partículas medidas no *software* imageJ, sendo apresentados também os histogramas de tamanho.

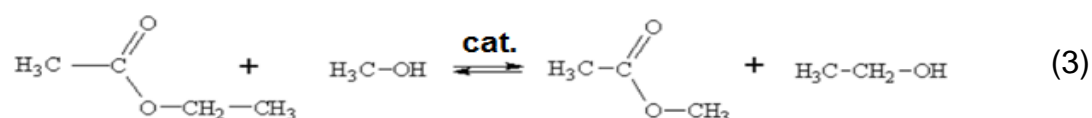
Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizado um microscópio FEI TECNAI G² F20 HRTEM com acessório EDS e operado a 200kV. As amostras foram preparadas por agitação ultrassônica em metanol durante 30 minutos e posteriormente depositadas em grades de cobre recobertas por carbono, onde foram secas em dessecador durante 24 horas.

4.2.4 Difractometria de raios-X (DRX)

Para caracterizar a estrutura das sílicas sintetizadas, a técnica de difratometria de raios-X foi utilizada numa varredura de ângulos 2θ entre 1° e 10° . As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 600. Os difratogramas foram obtidos por meio do método do pó, onde empregou-se a radiação K_α do Cu ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) com velocidade do goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

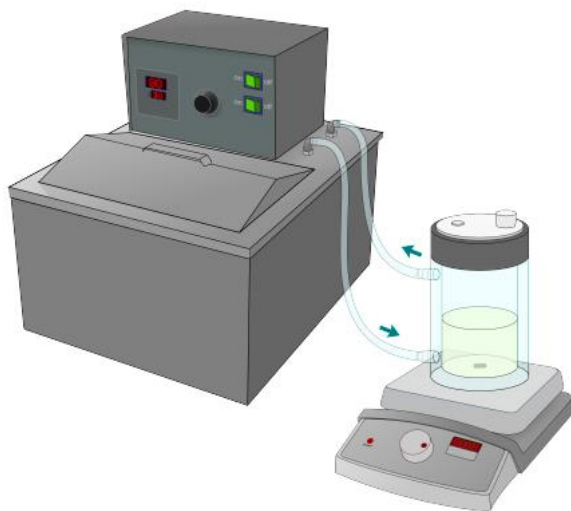
4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

As sílicas híbridas foram testadas como catalisadores na reação modelo de transesterificação, mostrada na Equação 3.



As reações foram realizadas em um reator batelada de vidro encamisado e agitado, com volume da mistura reacional de 20 mL, acoplado a um banho para o controle de temperatura (Figura 17). Condições brandas de reação foram adotadas para que a reação estivesse em regime cinético, tendo baixas conversões, sendo possível a diferenciação dos catalisadores; cada ciclo foi feito com 4% em massa de catalisador, a 30 °C, com proporção molar de 6:1 metanol: acetato de etila.

Figura 17. Esquemático do reator encamisado usado nos testes catalíticos.



Fonte: Barbosa (2014).

O estudo cinético foi realizado durante 70 minutos, recolhendo alíquotas de cerca de 0,2 mL da mistura reacional em tempos pré-determinados com uma seringa de polietileno. As amostras foram filtradas em um microfiltro de PTFE hidrofílico, sendo imediatamente injetadas no cromatógrafo para análise dos resultados.

Para verificar o efeito da estabilidade (estrutural e catalítica), foram realizados 4 usos de cada catalisador. Entre cada ciclo o material foi seco em chapa aquecedora a 60 °C para eliminar o excesso de voláteis remanescentes da reação. A estabilidade catalítica foi definida como sendo a razão entre a conversão obtida no 4º ciclo e a conversão no primeiro uso.

Os produtos da reação foram caracterizados por cromatografia a gás em um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com detector de ionização em chama (FID), usando a coluna de separação RTX-1 Restek (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) de fase estacionária polietilenoglicol, acoplado a um computador com o sistema GC *Solution* para

aquisição de dados (CAMPOS et al., 2016). A Tabela 2 mostra as condições de operação do cromatógrafo durante as análises.

Tabela 2. Condições de operação do cromatógrafo durante a análise dos produtos da reação de transesterificação.

Parâmetro	Valor
Temperatura da coluna	65 °C
Temperatura do injetor	150 °C
Temperatura do detector	170 °C
Tipo de injeção da amostra	<i>Split</i>
Gás de arraste	Hélio
Fluxo total	360 mL/min
Fluxo da coluna	2,4 mL/min

Fonte: o autor.

As curvas de conversão percentual ($X\%$) em função do tempo (t) foram ajustadas aos dados experimentais usando uma equação hiberbólica da forma da Equação 4, escolhida por seu bom coeficiente de ajuste e também por interceptar a origem dos eixos coordenados.

$$X\% = \frac{at}{t + b} \quad (4)$$

Dessa forma, a taxa de conversão inicial ($dX/dt|_{t=0}$) foi calculada como sendo a razão a/b dos parâmetros de ajuste da Equação 4. De posse dos valores de $dX/dt|_{t=0}$, divididos por um fator de 100 (conversões de 0 a 1), os *turnover frequencies* iniciais (TOF_0) foram determinados com base na Equação 5. Por hipótese assumiu-se que todos os sítios $\equiv SiO^-$ são acessíveis à catálise, o que de fato não é verdadeiro pois os sítios dentro dos poros do material não são disponíveis devido à presença do surfactante ocluído.

$$TOF_0 = \frac{V_{MR} M_{SiO_2} C_{A0} dX/dt|_{t=0}}{100 m_{SiO_2} m_{cat} \frac{[CTA^+]}{[SiO_2]}} \quad (5)$$

Onde $V_{MR} = 20$ mL é o volume da mistura reacional, $C_{A0} = 2,94$ mol.L⁻¹ é a concentração inicial de acetato de etila e $m_{cat} = 0,6667$ g é a massa de catalisador usada no teste catalítico;

Todos os testes catalíticos foram realizados em duplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

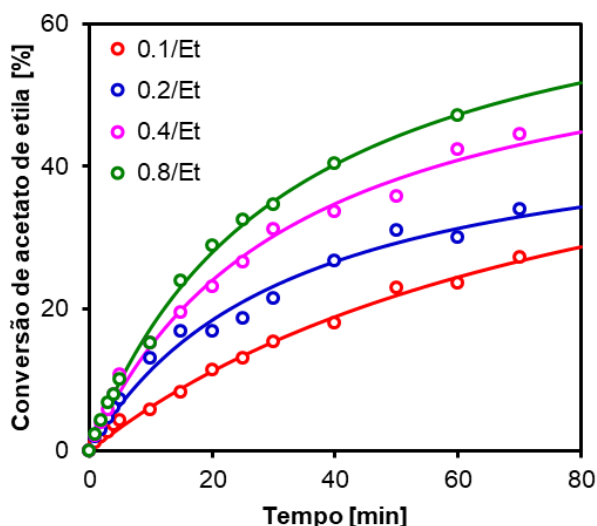
Os resultados deste trabalho foram divididos em três seções, a saber: efeito do teor de surfactante, apresentado na seção 5.1 e efeito do tipo de álcool, apresentado na seção 5.2; na seção 5.3 mostra-se o resultado dos efeitos combinados, bem como a comparação de todos os catalisadores preparados.

Primeiramente, mostram-se as conversões obtidas na cinética de transesterificação, as quais são discutidas com base nas caracterizações que prosseguem esses resultados.

5.1 EFEITO DO TEOR DE SURFACTANTE

As conversões de acetato de etila obtidas para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr são mostradas na Figura 18. Observa-se que à medida que se aumenta o teor de CTABr na síntese das sílicas, maiores conversões são obtidas, em todos os tempos de reação.

Figura 18. Conversões catalíticas obtidas na cinética de transesterificação para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.

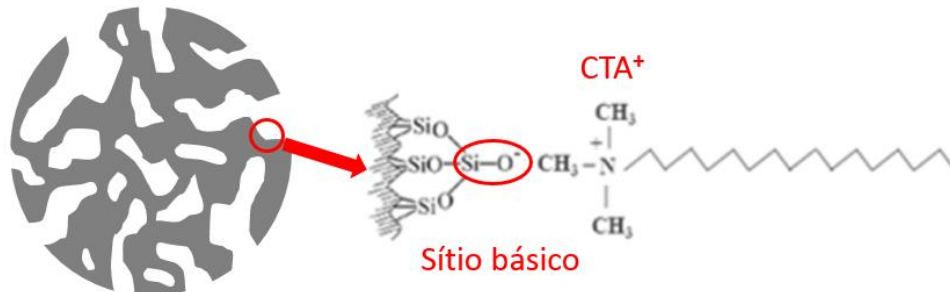


Fonte: o autor.

As conversões da reação podem ser atribuídas aos sítios básicos silóxi gerados na estrutura das sílicas tal como sintetizadas (Figura 19), com base no proposto por Kubota e colaboradores (2004) e comprovado por Espectroscopia Fotoeletrônica de

raios-X na banda do oxigênio (XPS O1s) e por Ressonância Magnética Nuclear de Silício (^{29}Si RMN) no trabalho de Martins e colaboradores (2006).

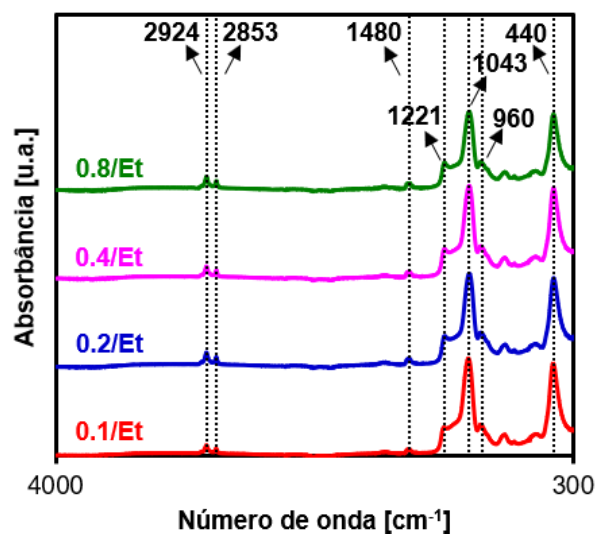
Figura 19. Esquema da formação dos sítios silóxi no interior e na superfície das partículas de sílica.



Fonte: o autor.

De fato, a presença do surfactante ocluído nas partículas de sílica foi comprovada pelos espectros de FTIR mostrados na Figura 20. Ao analisar os espectros, observa-se uma banda entre 1480 cm^{-1} , que segundo Holmes e colaboradores (1998) é ocasionada pelo modo de deformação angular assimétrica da ligação $\text{CH}_3\text{-(N}^+)$ da cabeça do surfactante catiônico. Também foram observadas duas bandas em 2853 e 2924 cm^{-1} referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 da cauda do surfactante.

Figura 20. Espectros de FTIR obtidos para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.



Fonte: o autor.

Por se tratar de uma estrutura de sílica, os espectros da Figura 20 permitem observar ainda uma banda de alta intensidade atribuída à deformação angular da ligação tetraédrica Si-O, ocorrendo em 440 cm^{-1} (HOLMES et al., 1998). A segunda banda de maior intensidade, em 1043 cm^{-1} e ombro de baixa intensidade aproximadamente em 1221 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento assimétrico da ligação Si-O (PALANI et al., 2006). Essas atribuições são resumidas na Tabela 3.

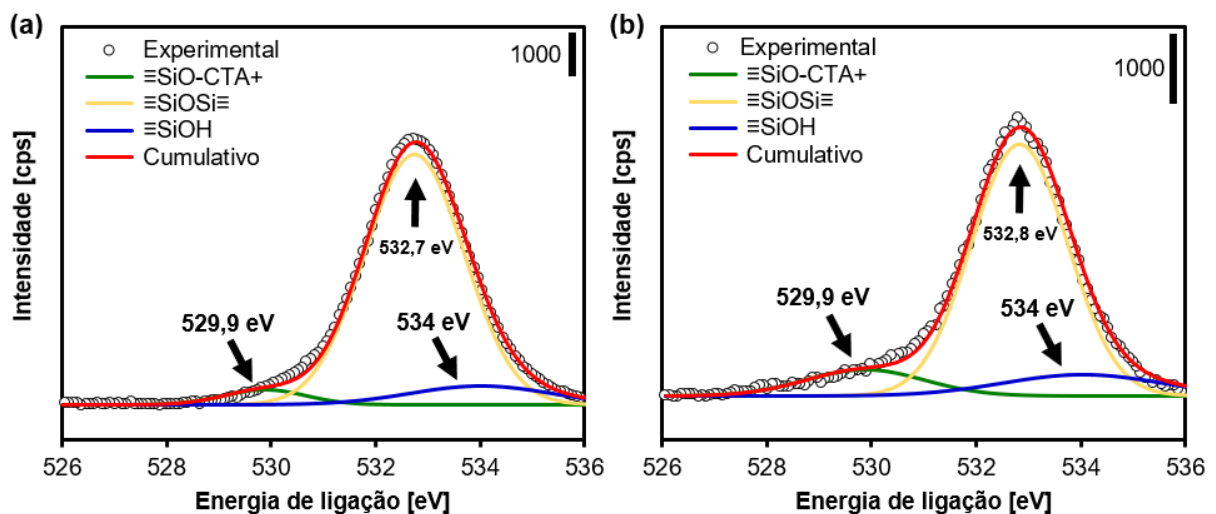
Tabela 3. Atribuição dos sinais observados nos espectros de FTIR.

Sinal [cm^{-1}]	Atribuição	Referência
440	Deformação angular Si-O tetraédrico	Holmes et al. (1998)
960	Ligações de silanol (Si-OH)	Palani et al. (2006)
1043	Estiramento assimétrico das ligações Si-O	Palani et al. (2006)
1221	Estiramento assimétrico das ligações Si-O	Palani et al. (2006)
1480	Deformação angular assimétrica $\text{CH}_3\text{-(N}^+)$	Holmes et al. (1998)
2853	Estiramento assimétrico CH_2	Holmes et al. (1998)
2924	Estiramento assimétrico CH_2	Holmes et al. (1998)

Fonte: o autor.

Dada a presença de cátions cetiltrimetilamônio nas partículas dos catalisadores, pode-se inferir que esses cátions sejam compensados pela carga dos ânions $\equiv\text{SiO}^-$. A presença dessa espécie aniônica foi comprovada por XPS O1s, apresentados na Figura 21.

Figura 21. Espectros de XPS O1s para os catalisadores 0.1/Et (a) e 0.8/Et (b).



Fonte: o autor.

Os espectros da Figura 21 mostram um sinal em torno de 529 eV para os catalisadores 0.1/Et e 0.8/Et (ZAPELINI et al., 2018; CAMPOS et al., 2018), o que explica as atividades catalítica observadas na Figura 18. Além disso, os espectros permitem observar um sinal em torno de 532,8 eV (STERCZYŃSKA et al., 2017), relativo as ligações tetraédricas de sílica e em 534 eV, relativo aos silanóis.

Os parâmetros curvas hiperbólicas da forma da Equação 4 ajustadas aos dados experimentais da cinética de reação são apresentados na Tabela 4, os quais descrevem os dados obtidos com bom coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$). Com base nesses dados calcularam-se os valores de taxa inicial de reação para cada um dos catalisadores.

Tabela 4. Parâmetros do ajuste hiperbólico (Equação 4) dos dados cinéticos dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante e suas taxas iniciais de reação ($dX/dt|_{t=0}$).

Catalisador	Parâmetros do ajuste			$dX/dt _{t=0}$ [%·min ⁻¹]
	a	b	R^2	
0.1/Et	59,64	86,68	0,9946	0,69
0.2/Et	48,05	32,34	0,9872	1,49
0.4/Et	63,15	32,63	0,9932	1,94
0.8/Et	72,43	31,81	0,9979	2,28

Fonte: o autor.

Os resultados da Tabela 4 mostram o efeito positivo do teor de CTABr usado na síntese sobre a conversão da reação, com taxa inicial do catalisador 0.8/Et 3,3 vezes maior que a taxa do catalisador 0.1/Et. Esse resultado pode ser atribuído, em princípio, a três fatores combinados: a força do sítio catalítico, à quantidade de sítios catalíticos e à acessibilidade desses sítios.

A força dos sítios catalíticos está relacionada à força básica dos ânions silóxi, a qual foi estimada pela da energia de ligação do O1s. Nos catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr não houve variação dos cátions usados na síntese, e portanto, não há expectativa de formação de diferentes sítios básicos (CAMPOS et al., 2018), pois todos os sítios são da forma $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$.

Através da deconvolução dos sinais das espécies O1s dos espectros de XPS da Figura 21, observa-se que não há diferença na energia de ligação par $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$ entre os catalisadores 0.1/Et e 0.8/Et (Tabela 5), sugerindo que os sítios silóxi gerados

nessas amostras possuem a mesma força básica. Nesse sentido, o aumento da conversão catalítica (Tabela 4) não está relacionado à formação de sítios básicos mais fortes na estrutura da sílica.

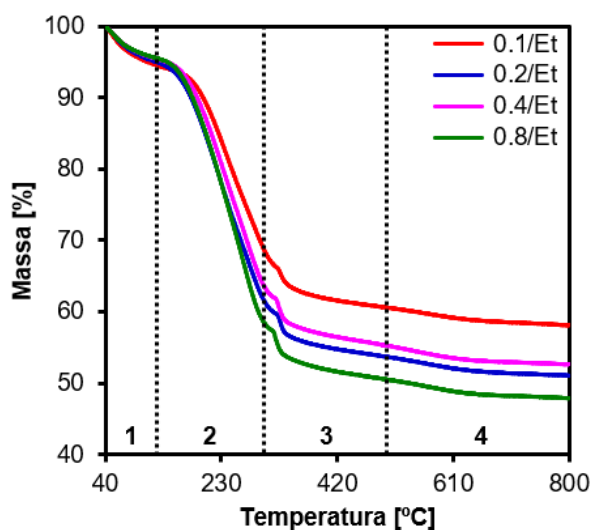
Tabela 5. Energias de ligação e áreas dos sinais relativos às espécies O1s nos espectros de XPS para as amostras 0.1/Et e 0.8/Et.

Catalisador	Energia de ligação O1s (eV)			Área do sinal (%)		
	$\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$	$\equiv\text{SiOSi}\equiv$	$\equiv\text{SiOH}$	$\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$	$\equiv\text{SiOSi}\equiv$	$\equiv\text{SiOH}$
0.1/Et	529,9	532,7	534,0	4,2	86,6	9,3
0.8/Et	529,9	532,8	534,0	10,1	78,6	11,4

Fonte: o autor.

Considerando a quantidade de sítios catalíticos, de fato, ao se elevar o teor de surfactante usado na síntese das sílicas, pode haver um aumento da quantidade de cátions CTA^+ que pode ser incorporada nas partículas do material e, portanto, maior a quantidade de sítios $\equiv\text{SiO}^-$. Os resultados da Tabela 5 mostram que o catalisador 0.8/Et possui maior quantidade de espécies $\equiv\text{SiO}^-$, indicando que há um aumento na quantidade de sítios quando se usa mais surfactante na preparação dos catalisadores. A quantidade de CTA^+ ocluído nas partículas dos demais catalisadores foi calculada através dos resultados de termogravimetria apresentados na Figura 22, para verificar esse comportamento.

Figura 22. Curvas de termogravimetria em atmosfera oxidante para as sílicas híbridas preparadas com diferentes teores de CTABr.



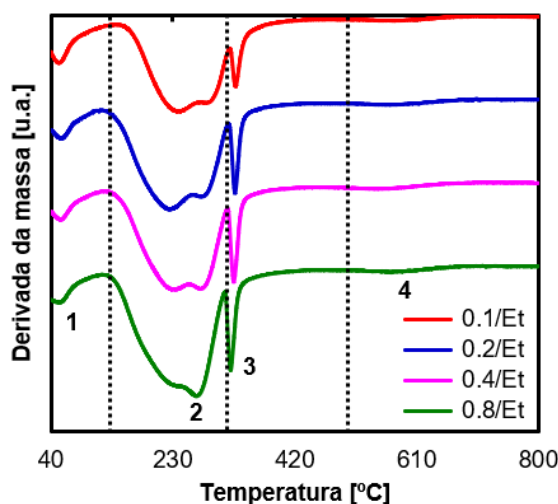
Fonte: o autor.

De acordo com Kleitz e colaboradores (2001), a sílica [CTA]-MCM-41 apresenta quatro regiões de perda de massa durante seu aquecimento em ar e os produtos das perdas de massa podem ser identificados através da Espectrometria de Massas (MS). A primeira etapa, até 100 °C, corresponde à saída de água fisicamente adsorvida. A segunda (entre 100 °C e 300 °C) e terceira (300 °C e 400 °C) etapas são relativas à decomposição do composto orgânico no interior da sílica, os cátions CTA⁺, representando a maior perda de massa do material. Por fim, na quarta região ocorre a desidroxilação dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) da estrutura do material, com a liberação de água.

Na região 2 de perda de massa ocorre a eliminação dos grupos da cabeça do surfactante, ou seja, a formação da trimetilamina e da cauda, com formação de olefinas via degradação de Hoffmann, especialmente o hexadeceno (KEENE et al., 1999). Além disso, segundo com Kleitz e colaboradores (2001), na etapa 3, foram detectadas por MS a presença de hidrocarbonetos menores, decorrentes da fragmentação do hexadeceno, além das moléculas de dióxido de carbono, dióxido de nitrogênio e água, produtos de reações de oxidação.

As curvas DTG da Figura 23 mostram que as sílicas preparadas neste experimento apresentam também essas regiões de perda de massa, conforme descrito por Kleitz e colaboradores (2001), as quais podem ser analogamente atribuídas aos eventos de perda de massa mencionados anteriormente.

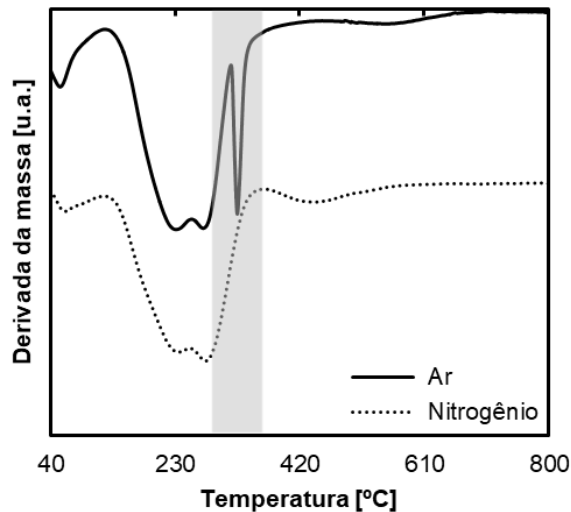
Figura 23. Curvas de DTG em atmosfera oxidante dos catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr e suas quatro regiões: (1) dessorção de água; (2) decomposição dos cátions CTA⁺; (3) combustão de produtos residuais e (4) desidroxilação.



Fonte: o autor.

O evento 3 de perda de massa, atribuído à combustão de compostos residuais orgânicos é característico de reações de oxidação devido à sua grande intensidade e faixa estreita de temperatura. Para confirmar essa hipótese, as curvas de DTG obtidas em atmosfera inerte (N_2) e oxidante foram comparadas para o catalisador 0.4/Et, as quais são mostradas na Figura 24. Observa-se com esses resultados que, ao retirar o oxigênio do processo de queima, o pico de perda de massa do evento 3 desaparece, indicando que as reações que ocorrem nessa etapa envolvem a combustão de moléculas orgânicas, o que foi analogamente considerado para os demais catalisadores apresentados neste trabalho.

Figura 24. Comparação entre as curvas de DTG para a amostra RSS 0.4/Et obtidas em atmosfera inerte e oxidante.



Fonte: o autor.

Conhecidas as temperaturas que delimitam cada um dos eventos de perda de massa (regiões 1, 2, 3 e 4), a análise quantitativa das perdas de massa foi realizada utilizando as curvas integrais de termogravimetria, mostradas na Figura 22.

Ao final do processo de calcinação o material residual no porta amostra é composto apenas de sílica (SiO_2). Conhecendo a massa de amostra usada em cada análise bem como a quantidade de TEOS usada para preparar cada um dos catalisadores, os rendimentos da síntese calculados em recuperação de sílica são mostrados na Tabela 6. Com o aumento da quantidade de CTABr usada na síntese, houve um aumento da recuperação de sílica, sendo 18% maior para o catalisador 0.8/Et comparado com o catalisador 0.1/Et, resultado importante no que se refere ao

ponto de vista econômico da produção de um catalisador heterogêneo, pois quanto maior a recuperação de sílica usada, menor deve ser o custo de preparação do catalisador.

Ainda com relação ao rendimento de síntese, utilizando as regiões 2 e 3 de perda de massa, calcularam-se as recuperações de cátions CTA⁺ para cada uma das sínteses (Tabela 6), que, ao contrário da recuperação de sílica, diminuiu drasticamente ao se elevar a quantidade CTABr adicionada à mistura de síntese, sendo cerca de 76% menor para o catalisador 0.8/Et comparado ao catalisador 0.1/Et. Esse resultado mostra que quanto maior a quantidade de surfactante utilizada na preparação do catalisador, maior a quantidade do mesmo que permanece na fase líquida e não é ocluído na estrutura da sílica. O surfactante presente na fase líquida está provavelmente na forma micelar e seu efeito será discutido adiante.

Tabela 6. Rendimentos de síntese calculados em base CTA⁺ e em base sílica e relação molar [CTA⁺]/[SiO₂] para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.

Catalisador	Rendimento [%]	
	em sílica	em CTA ⁺
0.1/Et	79	95
0.2/Et	80	68
0.4/Et	89	36
0.8/Et	94	23

Fonte: o autor.

De posse das quantidades de CTA⁺ e da quantidade de sílica presente em cada um dos materiais preparados, as relações molares [CTA⁺]/[SiO₂] servem como uma medida indireta da quantidade de sítios silóxi em cada catalisador, uma vez que para cada cátion cetiltrimetilamônio presente na estrutura da sílica, é necessário um ânion ≡SiO⁻ para compensação de cargas. Esses resultados são apresentados na Tabela 7 e mostram que há uma tendência de aumento na fração de sítios catalíticos à medida em que se eleva o teor de CTABr na síntese. De fato, o catalisador 0.8/Et apresenta 1,7 vezes mais sítios catalíticos que o catalisador 0.1/Et, em base molar, o que está de acordo com os resultados obtidos por XPS O1s (Tabela 5).

Tabela 7. Relação molar $[CTA^+]/[SiO_2]$ para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr como medida indireta da quantidade de sítios $\equiv SiO^-$.

Catalisador	$[CTA^+]/[SiO_2]$
0.1/Et	0,12
0.2/Et	0,17
0.4/Et	0,16
0.8/Et	0,20

Fonte: o autor.

Os resultados da tabela anterior estão de acordo com as taxas de conversão observadas na Tabela 4, exceto para o catalisador 0.4/Et. Nesse contexto, o aumento da conversão catalítica pode ser explicado pela maior quantidade de sítios catalíticos presentes em cada catalisador. Dessa forma, a fim de se elucidar o efeito do teor de CTABr nas propriedades catalíticas, as taxas iniciais de conversão foram ponderadas pela quantidade de sítios catalíticos presentes em cada material através do cálculo dos *turnover frequencies* iniciais (TOF₀).

Conhecidas as quantidades de sítios catalíticos de cada material, os valores de TOF₀, calculados conforme a Equação 5 estão apresentados na Tabela 8. Conforme mostrado, o aumento do teor de CTABr na síntese dos catalisadores levou a maiores frequências de reação, sendo observado um aumento de 2,5 vezes do catalisador 0.1/Et para o catalisador 0.8/Et, confirmando o efeito positivo do uso de maiores quantidades de surfactante na preparação dos materiais.

Tabela 8. Valores de TOF₀ para os catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.

Catalisador	TOF ₀ [mol acetato / $\equiv SiO^- \cdot mol \cdot min^{-1}$]
0.1/Et	0,53
0.2/Et	0,92
0.4/Et	1,21
0.8/Et	1,30

Fonte: o autor.

O TOF₀ pode ser entendido como a combinação de dois efeitos principais: o efeito químico e o efeito físico. O efeito químico é resultado da força do sítio catalítico,

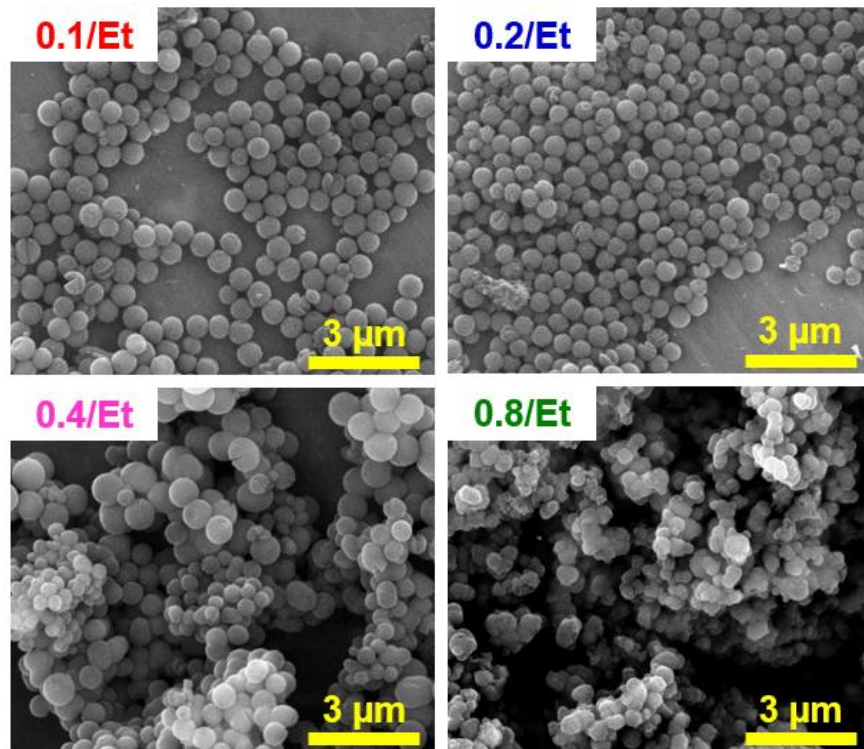
em que sítios mais fortes levarão a maiores valores de TOF_0 . Conforme discutido anteriormente, a basicidade dos sítios $\equiv SiO^-$ é o que determina a força do sítio, o que está intimamente ligado à polarizabilidade do cátion de compensação, no caso o CTA^+ . Dessa forma, como todos os sítios são da forma $\equiv SiO^-CTA^+$, não é esperada diferença na basicidade das espécies silóxi, o que foi comprovado por XPS O1s (Figura 21 e Tabela 5) e portanto, o efeito químico não é determinante nas diferenças de TOF_0 observadas.

Com relação ao efeito físico, em condições de não limitação à transferência de massa, o que irá influenciar o TOF_0 pode ser resumido em um termo denominado acessibilidade aos sítios catalíticos. No caso dos materiais com poros ocluídos pelo surfactante, por se tratar de uma catálise superficial, a acessibilidade será controlada pelo tamanho de partícula e pela rugosidade das mesmas: partículas menores e mais rugosas podem possuir maior quantidade de sítios externos acessíveis.

Considerando essas possibilidades, os tamanhos de partícula bem como as rugosidades superficiais das mesmas foram avaliados por técnicas de microscopia.

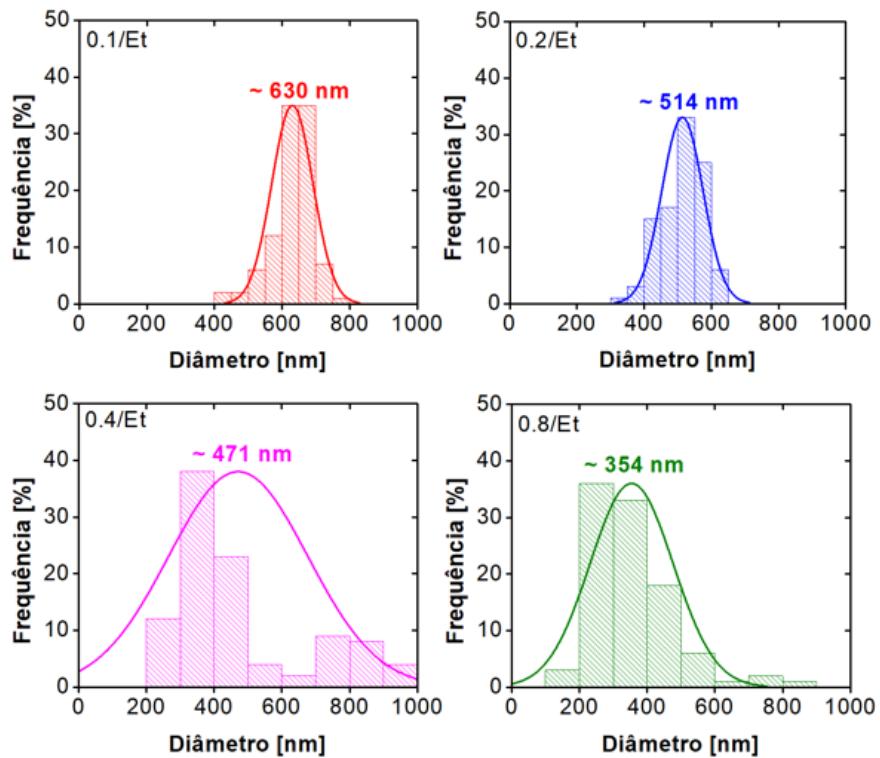
Observa-se através das micrografias da Figura 25 que o aumento da quantidade de surfactante usada na síntese leva à formação de partículas cada vez menores (ver histogramas de tamanho médio da Figura 26). Além disso, na amostra 0.8/Et observa-se uma perda da esfericidade das mesmas.

Figura 25. Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante (INSPECT).



Fonte: o autor.

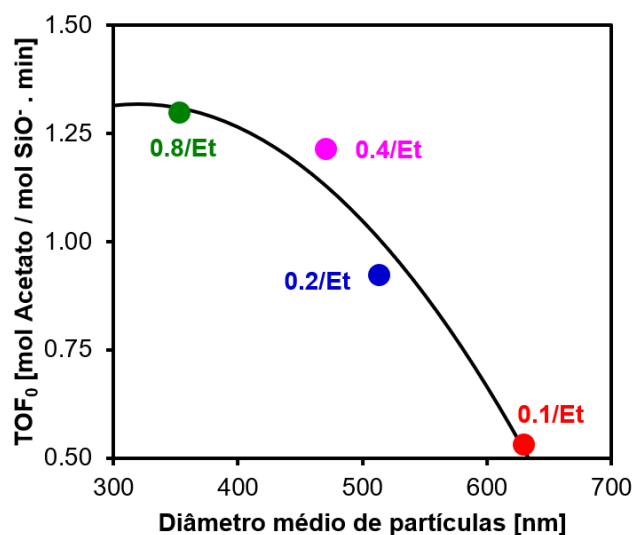
Figura 26. Histogramas dos diâmetros de partícula e diâmetros médios de partícula dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante.



Fonte: o autor.

Nesse sentido, o aumento do TOF_0 com o incremento do teor de CTABr na síntese está relacionado com a diminuição do tamanho de partícula (Figura 27), o que permite obter uma maior quantidade de sítios externos acessíveis por massa de catalisador, além de uma maior quantidade de bocas de poros expostas ao meio reacional. De fato, esses parâmetros são determinantes nessa reação, uma vez que a catálise ocorre nos sítios superficiais e naqueles presentes nas bocas dos poros (MARTINS et al., 2006).

Figura 27. Relação entre os valores de TOF_0 e diâmetro de partícula dos catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.



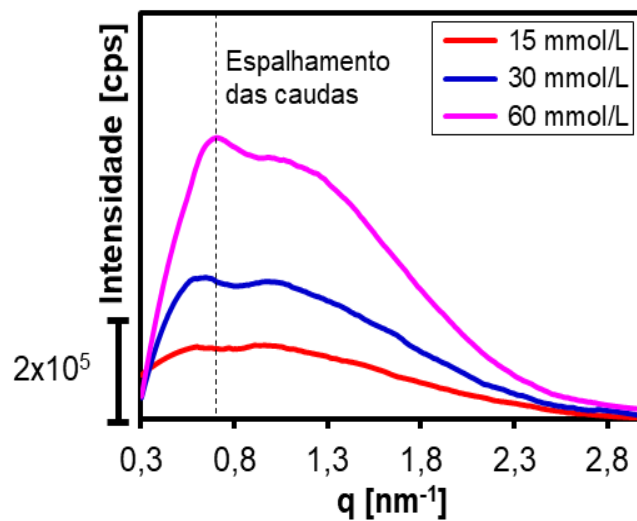
Fonte: o autor.

De acordo com ASWAL e colaboradores (2004), dispersões de CTABr em água apresentam dois picos de correlação na sua curva de espalhamento: o primeiro, em torno de $0,5 \text{ nm}^{-1}$, corresponde ao espalhamento dos núcleos das micelas (caudas hidrofóbicas) e o segundo, em torno de 1 nm^{-1} , refere-se ao espalhamento de raios-X provocado pela camada de contra-íons brometo, que são condensados em torno das cabeças das micelas catiônicas. A presença dos dois picos de espalhamento na curva de SAXS da solução de surfactante permite inferir que a solução aquosa é composta por micelas de CTABr, as quais direcionam a formação de mesoporos nas sílicas híbridas (MICHEAUX et al., 2012).

Observa-se que com o aumento da concentração de CTABr nas dispersões aquosas, maiores intensidades de espalhamento são obtidas, o que é resultado do aumento do número de micelas no meio líquido. Esse resultado permite inferir que o

aumento da concentração de micelas no meio de síntese diminui a mobilidade das partículas precursoras de sílica, reduzindo seu grau de polimerização e levando à menor crescimento (NAGAMINE et al., 2001). Para elucidar esse efeito, as distâncias intermicelares, calculadas com base no espalhamento das caudas (Equação 1), são mostrados na Tabela 9.

Figura 28. Curvas de espalhamento de raios-X a ângulos pequenos (SAXS) para as dispersões aquosas de CTABr e etanol utilizadas na preparação das esferas de sílica híbrida.



Fonte: o autor.

Tabela 9. Distâncias intermicelares para as dispersões de diferentes concentrações de CTABr em etanol e água.

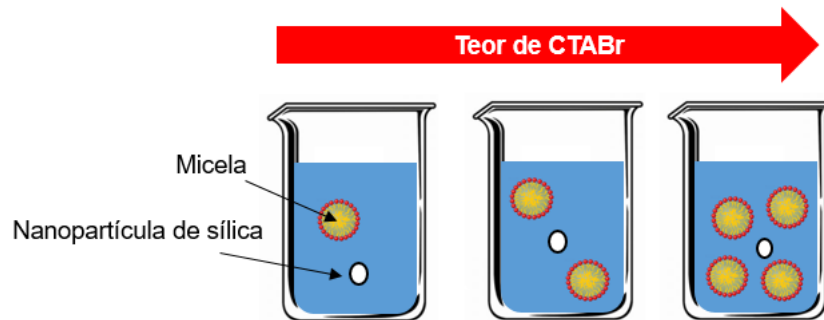
Dispersão	q_{mic} [nm^{-1}]	d_{int} [nm]
15 mmol/L	0,59	10,60
30 mmol/L	0,68	9,25
60 mmol/L	0,73	8,56

Fonte: o autor

Como se observa pela Tabela 9, conforme se aumenta a quantidade de CTABr na dispersão aquosa, menor é a distância intermicelar, resultado da maior quantidade de micelas no meio, provocando maior confinamento dos precursores de sílica, conforme o modelo da Figura 29, reduzindo o tamanho final das partículas. Esses resultados estão de acordo com os rendimentos de CTA⁺ apresentados Tabela 13:

quanto maior a quantidade de surfactante que permanece na fase líquida, menor o tamanho de partícula.

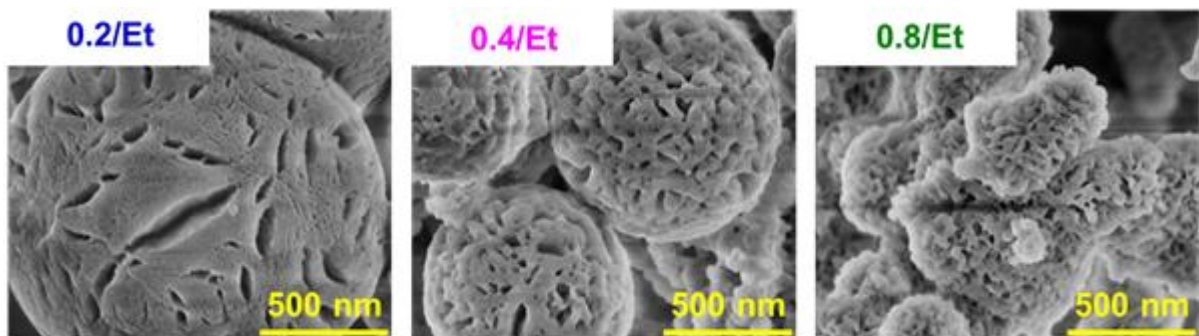
Figura 29. Modelo do efeito do aumento do teor de CTABr no confinamento dos precursores coloidais de sílica.



Fonte: o autor.

As micrografias eletrônicas de varredura obtidas em MEV Magellan (Figura 30) permitem observar maior rugosidade superficial dos catalisadores preparados com maiores quantidades de CTABr, o que provavelmente também levou a maiores valores de TOF_0 devido à maior acessibilidade dos sítios silóxi.

Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura em MEV Magellan para os catalisadores 0.2/Et, 0.4/Et e 0.8/Et.

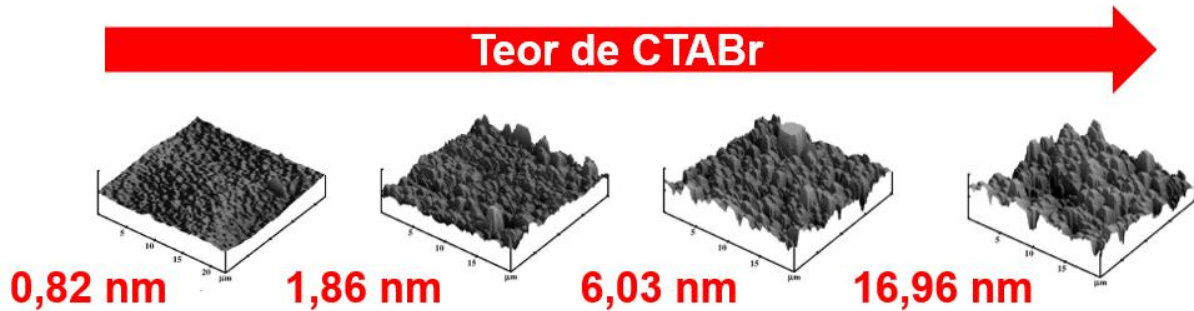


Fonte: o autor.

O aumento da rugosidade superficial das esferas de sílica híbrida pode ser devido à formação de agregados micelares, conforme se aumenta o teor de CTABr no meio aquoso, superando a concentração micelar crítica 2 (CMC_2) do surfactante. Resultados semelhantes foram relatados na síntese de filmes de TiO_2 com surfactante

CTABr (MEDINA-VALTIERRA et al., 2007), conforme a Figura 31, e na preparação de vidros bioativos (SHIH et al., 2016), conforme apresentado na Figura 13.

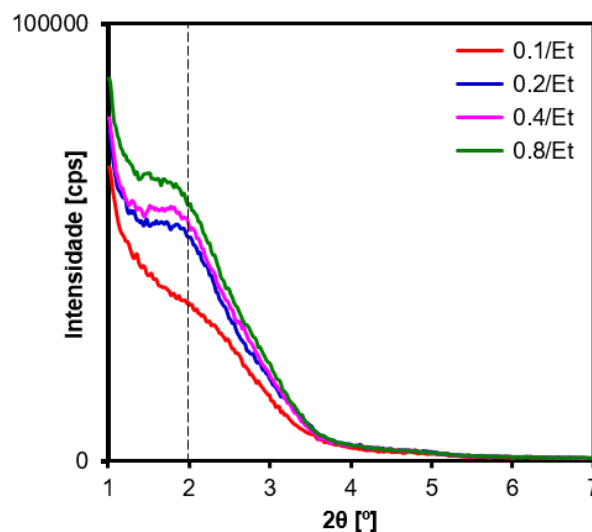
Figura 31. Efeito do teor de CTABr na rugosidade superficial de membranas de TiO_2 e rugosidades medidas por microscopia de força atômica.



Fonte: adaptado de Medina-Valtierra e colaboradores (2006).

Como a síntese das partículas rugosas acontece através da hidrólise do TEOS em meio básico contendo micelas de CTABr, há condições de se formar a fase MCM-41, a qual é constituída de poros organizados hexagonalmente. A fim de se verificar se houve a formação dessa estrutura, conforme o padrão de difração mostrado na Figura 32, também foram realizadas medidas de DRX nas amostras preparadas com diferentes teores de CTABr, as quais são apresentadas na Figura 32.

Figura 32. Difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante



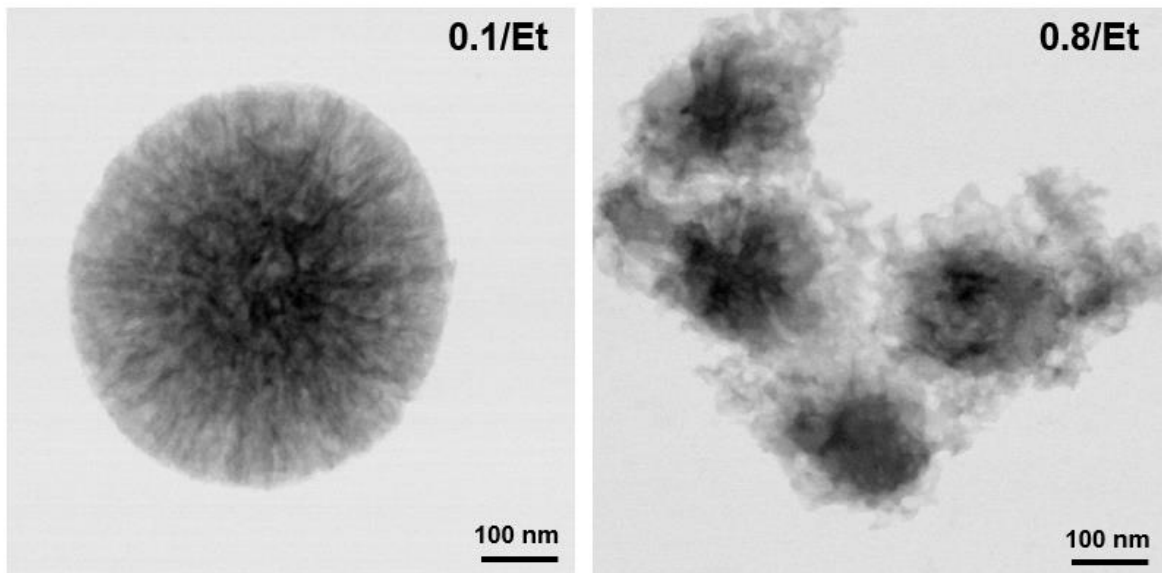
Fonte: o autor.

Os difratogramas de raios-X mostram apenas um sinal alargado em torno de 2° , o que provavelmente decorre da formação de poucos poros paralelos,

correspondendo a uma família de planos do tipo (10). A presença dos quatro picos de difração da MCM-41 não foi observada, o que está de acordo com o observado nas micrografias de transmissão, que mostram poros orientados para o centro da partícula, especialmente no caso da amostra 0.1/Et, onde os poros são radiais.

Novamente, observa-se pelas micrografias de transmissão que há uma diminuição no tamanho de partícula do catalisador 0.1/Et para o catalisador 0.8/Et. Além disso, também pode-se verificar o aumento da rugosidade superficial dessas partículas.

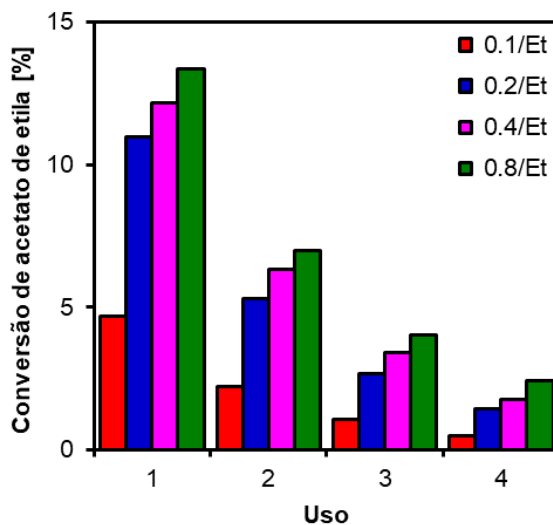
Figura 33. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores 0.1/Et e 0.8/Et.



Fonte: o autor.

Os resultados de reuso dos catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr são mostrados na Figura 34. Observa-se que após o primeiro uso todos os catalisadores perdem cerca de 50% de sua atividade, o que pode ser atribuído à lixiviação dos cátions CTA^+ do catalisador, através da protonação dos sítios silóxi pelo reagente metanol (FABIANO et al., 2010).

Figura 34. Resultados catalíticos de reuso durante 4 ciclos dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante.



Fonte: o autor

Para efeito de comparação, as estabilidades catalíticas após o 4º uso são mostradas na Tabela 11, pela qual se observa um aumento na estabilidade dos catalisadores à medida que se usa maior quantidade de surfactante na preparação dos catalisadores.

Tabela 10. Estabilidades após 4 usos dos catalisadores preparados com diferentes teores de CTABr.

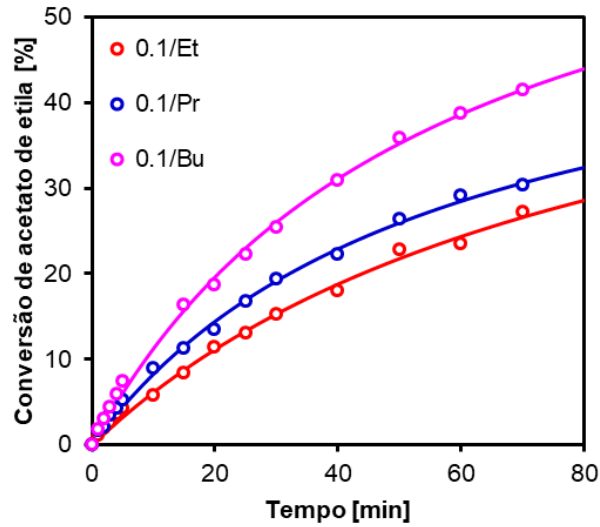
Catalisador	Estabilidade [%]
0.1/Et	10,2
0.2/Et	13,0
0.4/Et	14,7
0.8/Et	18,2

Fonte: o autor.

5.2 EFEITO DO TIPO DE ÁLCOOL

Na Figura 35 são mostradas as curvas de conversão em função do tempo para os três catalisadores preparados com diferentes tipos de álcool. Observa-se que, à medida que em se aumentou a cadeia carbônica do álcool, maiores conversões foram obtidas em todos os tempos de reação.

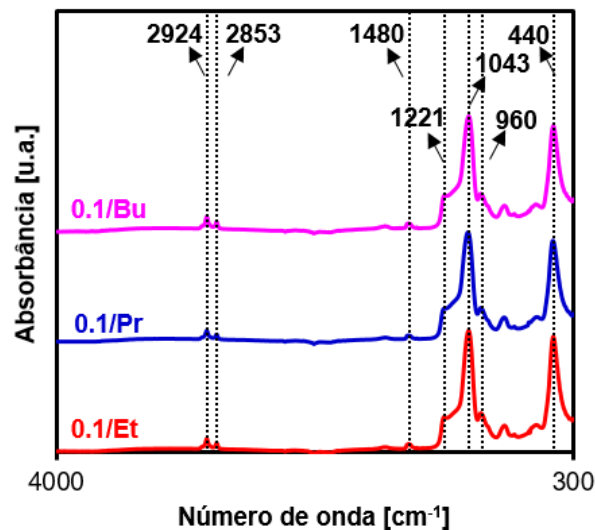
Figura 35. Conversões catalíticas obtidas na cinética de transesterificação para os catalisadores preparados com diferentes álcoois.



Fonte: o autor.

Os modos vibracionais correspondentes à presença do surfactante CTA⁺ e também a ligações de silício foram igualmente observados para as sílicas preparadas com diferentes álcoois, conforme é mostrado na Figura 36.

Figura 36. Espectros de FTIR obtidos para os catalisadores preparados com diferentes álcoois.

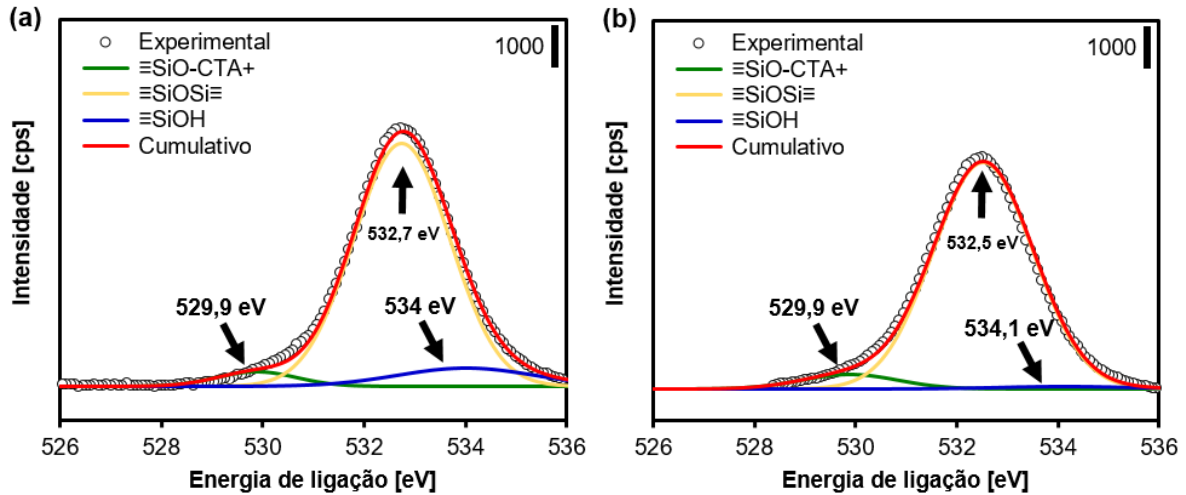


Fonte: o autor.

A comparação entre os espectros de XPS O1s para as amostras 0.1/Et e 0.1/Bu é mostrada na Figura 37. O sinal referente ao ânion silóxi, em 529,9 eV foi também identificado na amostra 0.1/Bu. Dessa forma, atribui-se a atividade catalítica

observadas para os catalisadores 0.1/Et, 0.1/Pr 0.1/Bu à presença dos ânions silóxi gerados por compensação de carga com cátions CTA⁺, conforme mencionado na seção 5.1.

Figura 37. Espectros de XPS O1s para os catalisadores 0.1/Et (a) e 0.1/Bu (b).



Fonte: o autor.

Os parâmetros do ajuste hiperbólico aos dados cinéticos da Figura 35 são apresentados na Tabela 11, bem com as taxas de conversão no início da reação.

Tabela 11. Parâmetros do ajuste hiperbólico (Equação 4) dos dados cinéticos dos catalisadores preparados com diferentes álcoois e suas taxas iniciais de reação ($dX/dt|_{t=0}$).

Catalisador	Parâmetros do ajuste			$dX/dt _{t=0}$ [%·min ⁻¹]
	a	b	R ²	
0.1/Et	59,64	86,68	0,9946	0,69
0.1/Pr	55,41	56,67	0,9974	0,98
0.1/Bu	74,78	56,14	0,9977	1,33

Fonte: o autor.

Semelhante ao teor de surfactante, o aumento da cadeia carbônica do álcool resultou em maiores taxas iniciais de conversão, sendo 1,93 vezes maior quando aumentou-se a cadeia de álcool de dois para quatro carbonos. Conforme discutido na seção 5.1, o aumento da conversão catalítica pode ser resultado da força dos sítios catalíticos, da quantidade de sítios e da acessibilidade dos mesmos.

A integração dos sinais da Figura 36 é apresentada na Tabela 12. Os sinais relativos ao ânion silóxi apresentam a mesma energia de ligação, indicando que a basicidade dos ânions é a mesma nas amostras 0.1/Et e 0.1/Bu. Portanto, a força dos ânions silóxi não é responsável pelo aumento das conversões catalíticas. Além disso, os resultados da integração mostram um pequeno aumento na quantidade de sítios silóxi, dada pela maior área do sinal em 529,9 eV da amostra 0.1/Bu. Entretanto, o aumento da área é pouco expressivo frente ao aumento dos valores de $dX/dt|_{t=0}$, indicando que o aumento da atividade não é função somente da maior quantidade de sítios catalíticos.

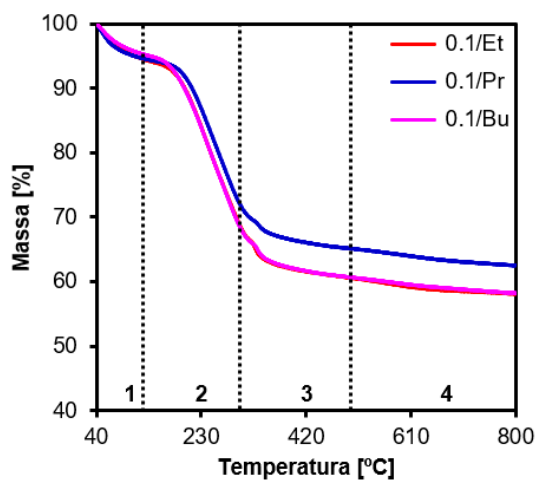
Tabela 12. Energias de ligação e áreas dos sinais relativos às espécies O1s nos espectros de XPS para as amostras 0.1/Et e 0.1/Bu.

Catalisador	Energia de ligação O1s (eV)			Área do sinal (%)		
	$\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$	$\equiv\text{SiOSi}\equiv$	$\equiv\text{SiOH}$	$\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$	$\equiv\text{SiOSi}\equiv$	$\equiv\text{SiOH}$
0.1/Et	529,9	532,7	534,0	4,2	86,6	9,3
0.1/Bu	529,9	532,5	534,1	5,7	93,1	1,3

Fonte: o autor.

Os rendimentos de síntese bem como as razões molares $[\text{CTA}^+]/[\text{SiO}_2]$ foram obtidas pela termogravimetria (Figura 38) e são apresentadas na Tabela 13 e Tabela 14, respectivamente.

Figura 38. Termogramas em ar sintético das sílicas híbridas preparadas com diferentes álcoois.



Os resultados não mostram uma tendência no efeito da quantidade de carbonos do álcool usado na síntese nos rendimentos de síntese e na quantidade de sítios catalíticos dos materiais finais.

Tabela 13. Rendimentos de síntese calculados em base CTA⁺ e em base sílica e relação molar [CTA⁺]/[SiO₂] para os catalisadores preparados com diferentes álcoois.

Catalisador	Rendimento em sílica [%]	Rendimento em CTA ⁺ [%]
0.1/Et	79	95
0.1/Pr	87	86
0.1/Bu	61	75

Fonte: o autor.

Tabela 14. Relação molar [CTA⁺]/[SiO₂] para os catalisadores preparados com diferentes álcoois como medida indireta da quantidade de sítios ≡SiO⁻.

Catalisador	[CTA ⁺]/[SiO ₂]
0.1/Et	0,12
0.1/Pr	0,10
0.1/Bu	0,12

Fonte: o autor.

De posse dos resultados de fração molar de sítios, foram calculados os valores de TOF₀ para esses catalisadores (Equação 4), os quais são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Valores de TOF₀ para os catalisadores preparados com diferentes álcoois.

Catalisador	TOF ₀ [mol acetato / ≡SiO ⁻ · mol min ⁻¹]
0.1/Et	0,53
0.1/Pr	0,85
0.1/Bu	0,98

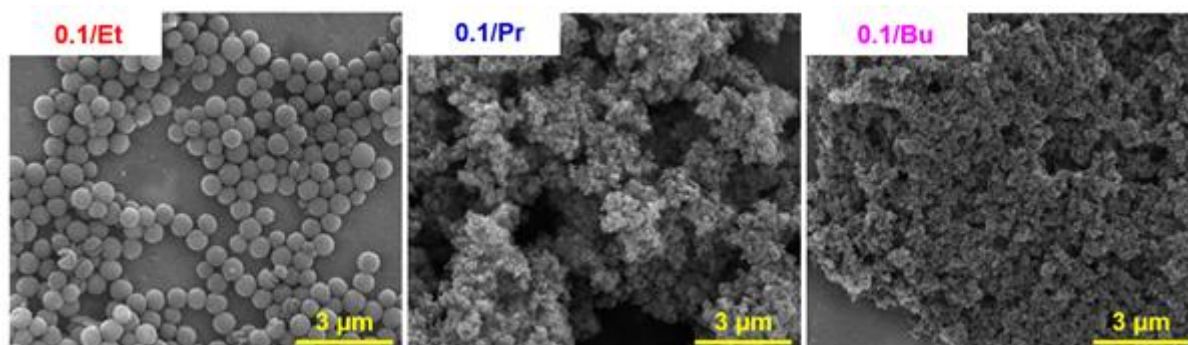
Fonte: o autor.

Com o incremento do número de carbonos na cadeia linear do álcool, houve uma clara tendência de aumento nas frequências de reação por sítio, com aumento de 1,8 vezes do catalisador 0.1/Et para o catalisador 0.8/Bu. Portanto, o uso de álcoois

de cadeia maior, na faixa estudada, é positivo em termos catalíticos, uma vez que eleva a capacidade reativa das sílicas híbridas.

O aumento do TOF_0 pode ser novamente atribuído a maior acessibilidade dos sítios catalíticos a medida em que álcoois de cadeia mais longa são usados na preparação dos materiais. Conforme mostrado nas micrografias da Figura 39, quanto maior a cadeia do álcool utilizado, maior a formação de rugosidade nas partículas. As imagens mostram que os materiais sintetizados com propanol e butanol são constituídos de aglomerados de pequenas partículas, pouco esféricas, menores que aquelas do catalisador preparado com etanol.

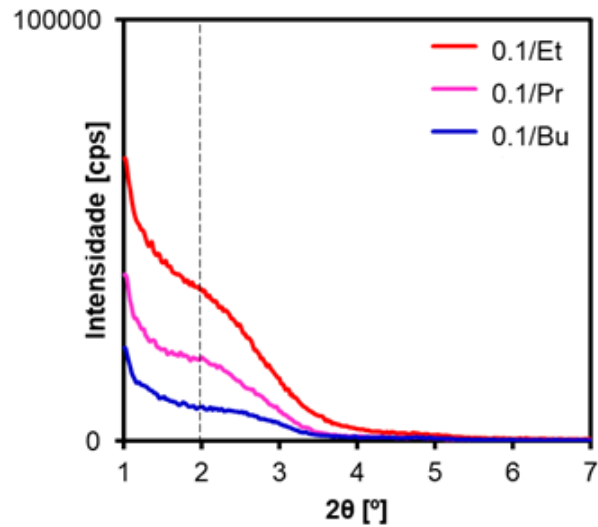
Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores preparados com diferentes álcoois (INSPECT).



Fonte: o autor.

Novamente, os difratogramas de raios-X das sílicas preparadas com diferentes álcoois (Figura 40) mostram que não há formação da fase MCM-41, mesmo em condições favoráveis para a condensação de uma estrutura de poros hexagonais. Uma possível justificativa para a não formação da MCM-41 seria a elevada diluição do sistema, visto que os teores de água e outros solventes são grandes, além do baixo pH que foi usado para a formação de partículas esféricas.

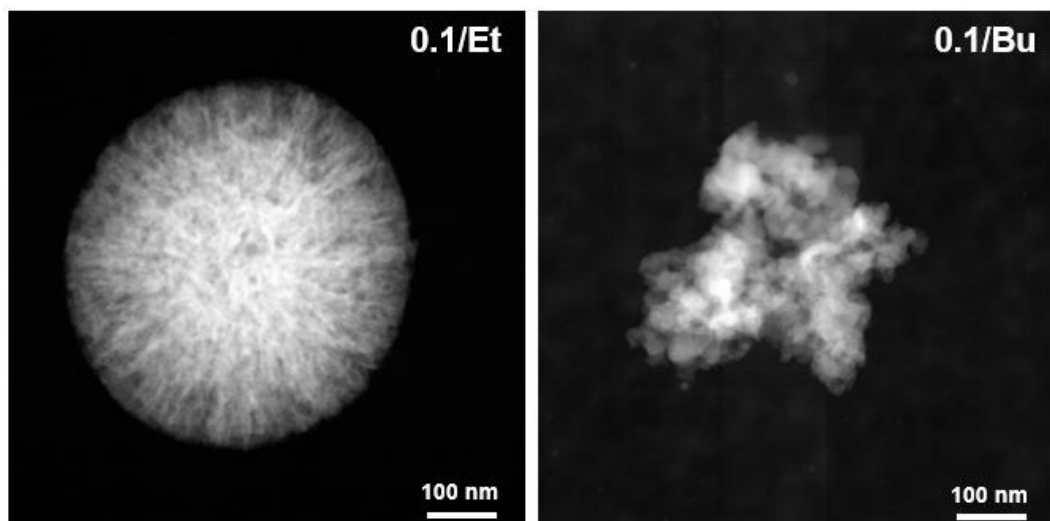
Figura 40. Difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados com diferentes álcoois.



Fonte: o autor.

A perda da esfericidade e a redução do tamanho de partícula pode ser confirmada através das micrografias eletrônicas de transmissão, as quais são apresentadas na Figura 41. Observa-se que o catalisador 0.1/Bu é um aglomerado não esférico e bastante rugoso, além de possuir menor tamanho de partícula, o que justifica sua maior atividade catalítica quando comparado com os catalisadores sintetizados com álcoois de cadeia mais curta.

Figura 41. Micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores 0.1/Et e 0.1/Bu.

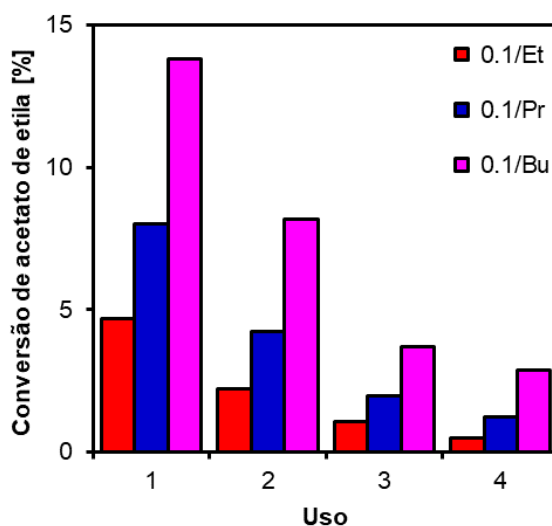


Fonte: o autor.

O aumento da rugosidade com o aumento da cadeia do álcool pode estar relacionado a maior interação entre o éter dietílico, responsável pela formação das rugosidades (DU e HE, 2010), com a mistura reacional, devido ao aumento da interação hidrofóbica com as caudas do álcool. A maior rugosidade, aliada ao menor tamanho de partícula é responsável pelo aumento do TOF₀ mostrado na Tabela 15.

Os ensaios de estabilidade (Figura 42) novamente mostram a perda da atividade catalítica com o reuso dos catalisadores, o que é devido à lixiviação dos cátions CTA⁺ (FABIANO et al., 2010). Porém, com o aumento da cadeia carbônica do álcool foram observadas maiores estabilidades catalíticas (Tabela 16), provavelmente devido à maior acessibilidade dos sítios em partículas mais rugosas e menores.

Figura 42. Resultados catalíticos de reuso durante 4 ciclos dos catalisadores preparados com diferentes teores de surfactante.



Fonte: o autor.

Tabela 16. Estabilidades catalíticas após 4 usos sucessivos dos catalisadores preparados com diferentes álcoois.

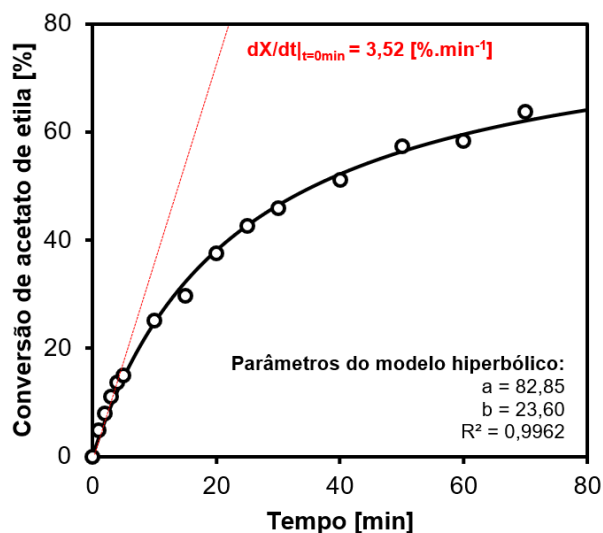
Catalisador	Estabilidade [%]
RSS 0.1/Et	10,2
RSS 0.1/Pr	15,3
RSS 0.1/Bu	20,9

Fonte: o autor.

5.3 COMBINAÇÃO DOS DOIS EFEITOS

Considerando os efeitos positivos do teor de CTABr e do comprimento da cadeia do álcool nas propriedades dos materiais preparados, uma sílica nomeada 0.8/Bu foi sintetizada, combinando o maior teor de surfactante (0,8 mol CTABr/ mol TEOS) e o maior comprimento de cadeia de álcool estudado (butanol). O resultado da avaliação catalítica na cinética de transesterificação é mostrado na Figura 43. Observa-se que a combinação dos dois efeitos estudados leva à maior conversão na reação de transesterificação, com taxa inicial de $3,52 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$, superior aos demais catalisadores apresentados (Tabela 4 e Tabela 11).

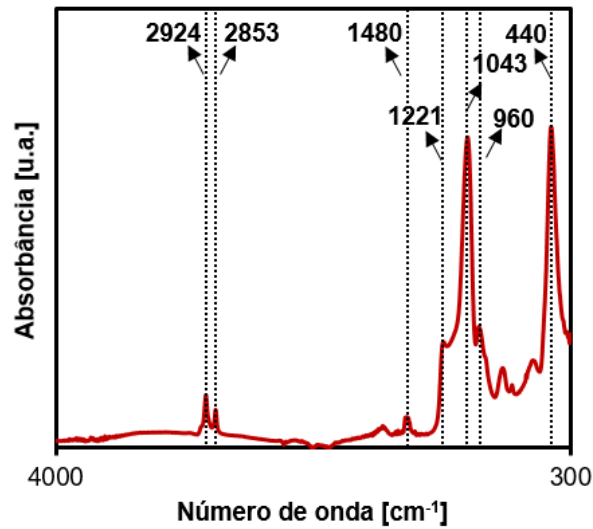
Figura 43. Conversões na cinética de transesterificação da sílica 0.8/Bu.



Fonte: o autor.

Da mesma forma que para os demais catalisadores apresentados, a atividade do catalisador 0.8/Bu pode ser atribuída à presença dos sítios silóxi na estrutura da sílica, da forma $\equiv\text{SiO}^-\text{CTA}^+$. A presença dos cátions cetiltrimetilamônio foi novamente confirmada pela análise de FTIR (Figura 44), com os sinais característicos descritos pela Tabela 3, especialmente o sinal em 1480 cm^{-1} , relativo à deformação angular assimétrica dos grupos $\text{CH}_3\text{-(N}^+)$.

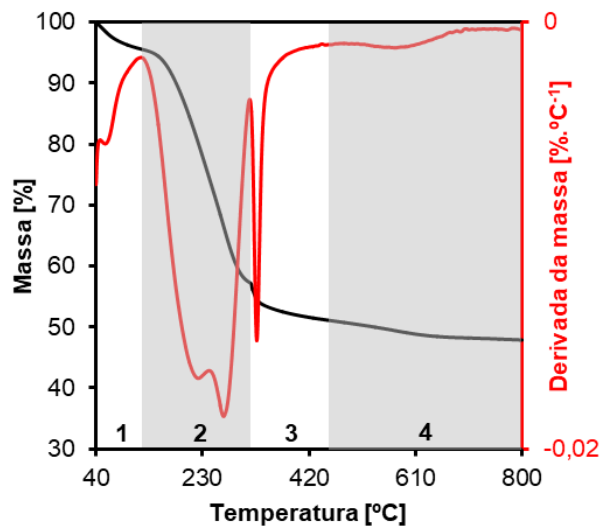
Figura 44. Espectro de FTIR para o catalisador 0.8/Bu.



Fonte: o autor.

A quantidade de surfactante ocluído na sílica 0.8/Bu foi determinada por termogravimetria (Figura 45), a qual apresentou as quatro regiões de perda de massa descritas para os demais catalisadores.

Figura 45. TG e DTG em atmosfera oxidante da sílica 0.8/Bu.



Fonte: o autor.

Os resultados de rendimento e de razão $[\text{CTA}^+]/[\text{SiO}_2]$ são apresentados na Tabela 17. O uso de maior quantidade de surfactante levou a um teor de cátions ocluídos maior que o da sílica 0.1/Bu, corroborando o apresentado na seção 5.1. Além disso, a baixa recuperação dos cátions CTA^+ do meio reacional para as partículas de

sílica indicam que grande parte do surfactante utilizado permaneceu na fase líquida durante a preparação desse catalisador.

Tabela 17. Rendimentos em base sílica e em base CTA⁺ e teor de cátions no catalisador 0.8/Bu.

Rendimento em sílica [%]	Rendimento em CTA ⁺ [%]	[CTA ⁺]/[SiO ₂]
71	16	0,17

Fonte: o autor.

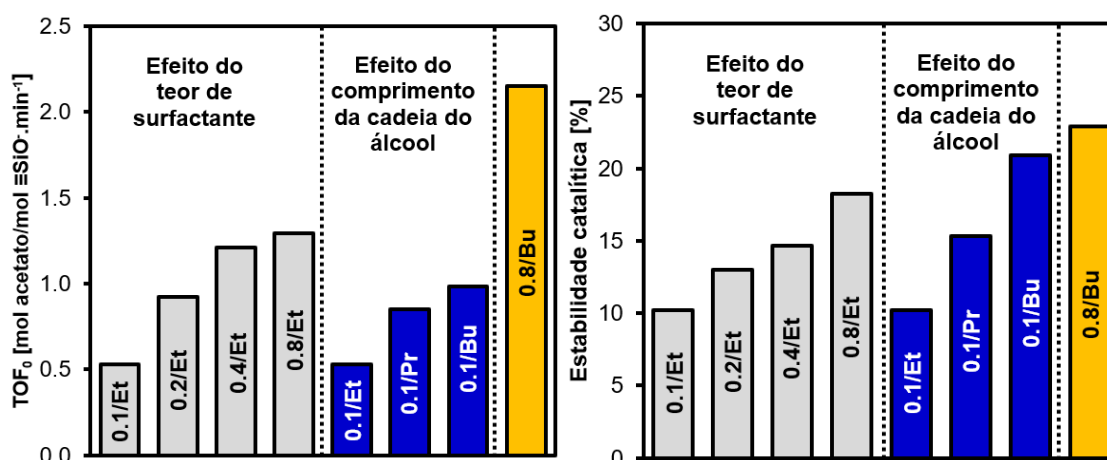
A frequência de reação inicial calculada para o catalisador 0.8/Bu foi de 2,15 mol acetato/mol \equiv SiO \cdot min⁻¹. Além disso, os ensaios de reuso mostraram uma pequena melhora na estabilidade do catalisador, quando comparado aos demais, com 21,13% de estabilidade após o 4^o ciclo de reação (Tabela 18) .Nesse sentido, o catalisador 0.8/Bu mostrou-se mais eficiente que todos os demais catalisadores, conforme comparação feita na Figura 46

Tabela 18. Conversões em reuso do catalisador 0.8/Bu e sua estabilidade catalítica.

Conversão de acetato de etila [%]				Estabilidade [%]
Uso 1	Uso 2	Uso 3	Uso 4	
24,0	17,5	7,5	5,5	22,9

Fonte: o autor.

Figura 46. Comparação entre o TOF₀ e estabilidade de todos os catalisadores sintetizados.

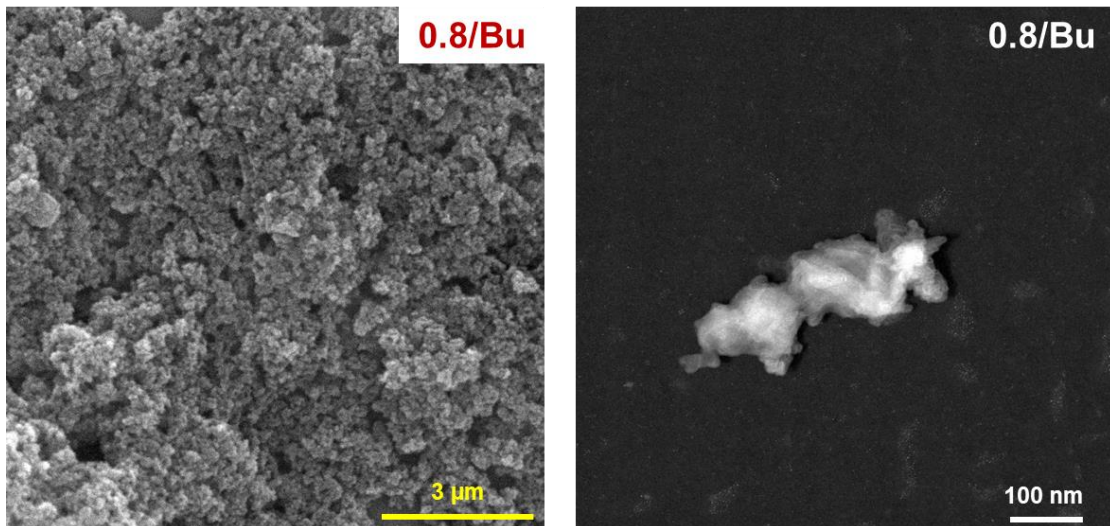


Fonte: o autor.

O melhor desempenho do catalisador 0.8/Bu pode estar associado ao seu diâmetro de partícula bastante reduzido, que foi observado pelas micrografias de varredura de transmissão apresentadas na Figura 47.

A amostra, vista em microscópio de varredura tem aparência semelhante à da amostra 0.1/Bu; em ambas não é possível identificar contornos de partícula, provavelmente devido à aglomeração de partículas muito pequenas, que pode ser facilitada devido ao recobrimento com ouro para a análise. Porém, a micrografia de transmissão permite observar partículas sem forma definida, com tamanho muito pequeno, o que provavelmente seja o causador da melhor atividade catalítica.

Figura 47. Micrografias eletrônicas de varredura (esquerda) e de transmissão (direita) da sílica 0.8/Bu.



Fonte: o autor.

6 CONCLUSÕES

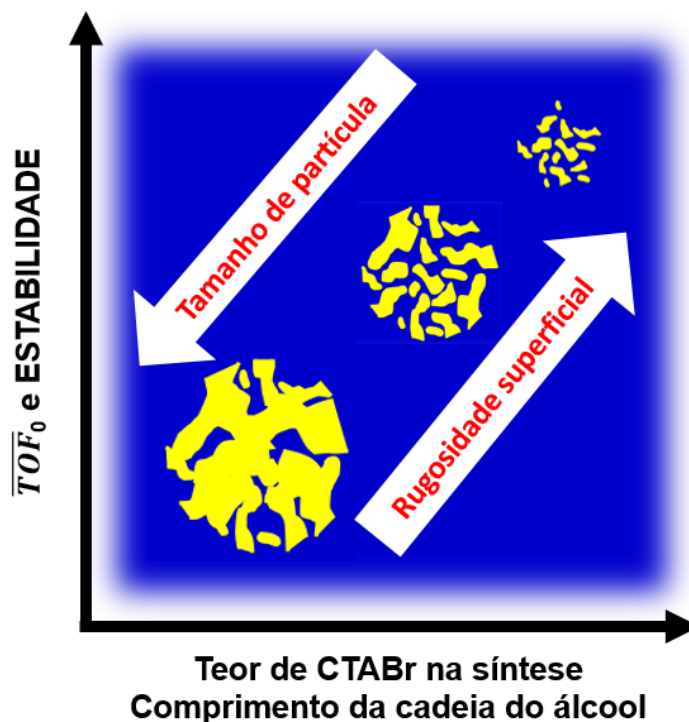
Neste trabalho foram preparadas partículas rugosas de sílica híbrida, contendo sítios básicos $\equiv\text{SiO}^-$ gerados por compensação de carga com cátions CTA^+ provenientes do surfactante. Foram avaliados o efeito do teor de surfactante usado na síntese e também da cadeia carbônica do álcool cossolvente.

Com o aumento do teor de surfactante usado na preparação dos catalisadores, foram observadas maiores taxas de reação, o que foi atribuído à maior acessibilidade dos sítios catalíticos gerada pela diminuição do tamanho médio das partículas e pelo aumento da rugosidade superficial das mesmas.

Da mesma forma, com o aumento da cadeia carbônica do álcool, observaram-se maiores taxas de reação, novamente atribuídas à acessibilidade aumentada dos sítios. Além disso, as duas variáveis ao serem incrementadas levaram a maiores estabilidades dos catalisadores.

Um resumo gráfico sobre o efeito das variáveis estudadas é apresentado na Figura 48.

Figura 48. Resumo gráfico deste trabalho.



Fonte: o autor.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar maiores quantidades de hidróxido de amônio na síntese a fim de se elevar a quantidade de cátions ocluídos nos catalisadores, aumento sua atividade catalítica.
- Utilizar técnicas de polimerização com monômeros no interior das micelas a fim de se elevar a estabilidade dos catalisadores.
- Estudar o efeito de formação das rugosidades por SAXS e espalhamento de luz dinâmico durante a síntese dos catalisadores.
- Realizar medidas de porosimetria por intrusão de mercúrio para verificar a existência de macroporos.
- Quantificar os sítios externos por titulação com ácido benzoico.

REFERÊNCIAS

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.

ARAÚJO, J. A.; CARDOSO, D. **Hybrid silica with bimodal mesopore system: synthesis and catalytic evaluation.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 422, p. 51-58, 2016.

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*, v. 63, p. 333-338, 2004.

BARBOSA, J. P. **Síntese da CTA-MCM-41 com trissilicato de sódio e avaliação em transesterificação catalítica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 110 f., 2014. Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

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

CAMPOS, A. F. P.; FERREIRA, A. R. O.; SILVA, L. L.; MODESTO, P. P.; CARDOSO, D. **Synthesis and properties of hybrid silicas containing alkylammonium surfactants.** *Catalysis Today* (in press), 2018.

CARDOSO, D.; SILVA, L. L.; ZAPELINI, I. W. **Mesoporous silica as basic heterogeneous catalysts for the formation of biodiesel.** In GONZÁLEZ-CORTÉS, S.; IMBERT, F. E.; (Eds.), *Advanced Solid Catalysts for Renewable Energie Production*, IGI Global, 2018. p. 119-155.

CASCI, J. L. **The preparation and potential applications of ultra-large pore molecular sieves: A review.** In JANSEN, J.C.; STBCKER, M.; KARGE, H.G.; WEITKAMP, J.; (Eds.), *Advanced Zeolite Science and Applications*, Ed Elsevier, 1994. p. 329-356. (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 85).

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense.** Dissertação (Mestrado Desenvolvimento de Tecnologia), 82 f., 2007. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, Curitiba.

DU, X; HE, J. **Fine-tuning of silica nanosphere structure by simple regulation of the volume ratio of cosolvents.** *Langmuir*, v. 26, p. 10057-10062, 2010.

DU, X; HE, J. **Hierarchically Mesoporous Silica Nanoparticles: Extraction, Amino-Functionalization, and Their Multipurpose Potentials.** *Langmuir*, v. 27, p. 2972-2979, 2011.

DU, X.; LI, X.; HUANG, H.; HE, J.; ZHANG, X. **Dendrimer-like hybrid particles with tunable hierarchical pores.** *Nanoscale*,

EIMER, G. A.; CAUSCELLI, S. G.; GHIONE, G. E.; CRIVELLO, M. E.; HERRERO, E. R. **Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 298, p. 232-242, 2006.

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*, v. 276, p. 190-196, 2010.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado em Química), 136 f., 2006. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GEORGOGIANNI, K.G.; KATSOLIDIS, A.K.; POMONIS, P.J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M.G. **Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis.** Fuel Processing Technology, v. 90, p. 1016-1022, 2009.

GOMEZ, J. M.; ROMERO, M. D.; CALLEJO, V. **Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels.** Catalysis Today, v. 218, p.143-147, 2013.

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

HOLMES, S. M.; ZHOLOBENKO, V. L.; THURSDELD, A.; PLAISTED, R. J.; CUNDY, C. S.; DWYER, J. **In situ FTIR study of the formation of MCM-41.** Faraday, v. 94, p. 2025-2032, 1998.

KANG, J. S.; LIM, J.; RHO, W.; MOON, D.; JEONG, J.; JUNG, D.; CHOI, J.; LEE, J.; SUNG, Y. **Wrinkled silica/titania nanoparticles with tunable interwrinkle distances for efficient utilization of photons in dye-sensitized solar cells.** Scientific Reports, v. 6, p. 1-14, 2016.

KEENE, M. T. J.; GOUGEON, R. D. M.; DENOYEL, R.; HARRIS, R. K.; ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P. L. **Calcination of the MCM-41 mesophase: mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity.** Journal of Materials Chemistry, v. 9, p. 2843-2850, 1999.

KLEITZ, F.; SCHMIDT, W.; SCHUTH, F. **Evolution of mesoporous materials during the calcination process: structural and chemical behavior.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 44, p. 95-109, 2001.

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 Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 70, p. 135-149, 2004.

LIM, S. W.; JANG, H.; SIM, H.; SHIN, C.; KIM, J.; SEO, G. **Preparation of dandelion-type silica spheres and their application as catalyst supports.** *Journal of Porous Materials*, v. 21, p. 797-809, 2014.

LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. **Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production.** *Catalysis Science and Technology*, v. 6, p. 2877-2891, 2016.

LOPEZ, D. **Heterogeneous catalysis and biodiesel forming reactions.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), 184 f., 2007. Departamento de Engenharia Química – Clemson University, Clemson.

MARCINIUK, L. L.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U. **Use of ethanol in the transesterification.** In CORTEZ, A. B.; (Ed.), *Sugarcane bioethanol: R&D for productivity and sustainability*, Edgard Blucher Ltda, 2010. p. 853-860.

MARCINIUK, L. L.; HAMMER, P.; PASTORE, H. O.; SCHUCHARDT, U.; CARDOSO, D. **Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions.** *Fuel*, v. 118, p. 48-54, 2014.

MARTINS, L.; BONAGAMBA, T. J.; DE AZEVEDO, E. R.; BARGIELA, P.; CARDOSO, D. **Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation.** *Applied Catalysis A: General*, v. 312, p. 77-85, 2006.

MEDINA-VALTIERRA, J.; FRAUSTO-REYES, C.; CALIXTO, S.; BOSCH, P.; LARARA, V. H. **The influence of surfactants on the roughness of titania sol-gel films.** *Materials Characterization*, v. 58, p. 233-242, 2007.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. **A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção do biodiesel.** *Revista Virtual de Química*, v. 5, p. 63-73, 2013.

MICHAUX, F.; BACILLE, N.; IMPÉROTOR-CLERC, M.; MALFATTI, L.; FOLLIET, C. G.; 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*, v. 28, p. 17477-17493, 2012.

MOON, D.; LEE, J. **Tunable synthesis of hierarchical mesoporous silica nanoparticles with radial wrinkle structure.** *Langmuir*, v. 28, p. 12341-12347, 2012.

NAGAMINE, S.; KURUMADA, K.; TANIGAKI, M. **Growth of silica particles in surfactant gel.** *Advanced Powder Technology*, v. 12, p. 145-156, 2001.

PALANI, A.; GOKULAKRISHNAN, N.; PALANICHAMY, M.; PANDURANGAN, A. **Transesterification of dimethyl carbonate with diethyl carbonate over Al-Zn-MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves.** *Applied Catalysis A: General*, v. 304, p. 152-158, 2006.

PANG, J.; ZHOU, G.; LIU, R.; LI, T. **Esterification of oleic acid with methanol by immobilized lipase on wrinkled silica nanoparticles with highly ordered, radially oriented mesochannels.** *Materials Science and Engineering C*, v. 59, p. 35-42, 2016.

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

SHIH, S.; LIN, Y.; PANJAITAN, L. V. P.; SARI, D. R. M. **The correlation of surfactant concentrations on the properties of mesoporous bioactive glass.** *Materials*, v. 9, p. 58-68, 2016.

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*, v. 289, p. 2-13, 2016.

STERCZYŃSKA, A.; DERYŁO-MARCZEWSKA, A.; ZIENKIEWICZSTRZAŁKA, M.; ŚLIWIŃSKA-BARTKOWIAK, M.; DOMIN, K. **Surface properties of Al-functionalized mesoporous MCM-41 and the melting behavior of water in Al-MCM-41 nanopores.** Langmuir, v. 33, p. 11203-11216, 2017.

STOBER, W.; FINK, A. **Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size ranger.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 26, p. 62-69, 1968.

WANG, Z.; BALKUS, K. J. **Liquid phase propylene oxidation with tert-butyl hydroperoxide over titanium containing wrinkled mesoporous silica.** Catalysis Communications, v. 96, p. 15-18, 2017.

ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. **Effect of hydrothermal treatment on structural and catalytic properties of [CTA]-MCM-41.** Materials, v. 11, p. 860-871, 2018.

ZHOU, Q.; XIANG, H.; FAN, H.; YANG, X.; ZHAO, N.; XU, J. **Facile fabrication of golf-ball like hollow microspheres of organic-inorganic silica.** Journal of Materials Chemistry, v. 21, p. 13056-13061, 2011.

ANEXOS

ANEXO 1 – PLANILHA DE SÍNTESE DOS CATALISADORES

Figura 49. Modelo da planilha de síntese usada para a síntese dos catalisadores.

PLANILHA DE SÍNTESE - Esferas rugosas de sílica híbrida - Iago William Zapelini

Nome da amostra:	RSS-0,8CTA-30BuOH-15EE-S1	Data:	10/12/2018
Quantidade de mistura reacional a ser produzida [g]:	100		

Modificação do método de DU e HE, 2010: [VER ARTIGO \(CLIQUE\)](#)

Reagente	Proporção [mol]	Pureza [%]	Massa molar [g/mol]	Massa [g]	Fração mássica na mistura [g]	Massa na mistura [g]
TEOS	1	100	208,33	208,33	0,0205	2,0503
CTABr	0,8	100	364,45	291,56	0,0287	2,8694
Amônia	1,1	28	17,03	18,733	0,0018	0,1844
Éter etílico	15	98	74,12	1111,8	0,1094	10,9418
Butanol	30	99,4	74,12	2223,6	0,2188	21,8836
Água	350	100	18,02	6307	0,6207	62,0705
TOTAL				10161,023	TOTAL	100,0000

Células em amarelo não devem ser editadas

Reagente	Massa a pesar [g]	Massas pesadas no preparo [g]	pH da mistura de síntese:
TEOS	2,0503	2,0540	pH após o tempo de síntese:
CTABr	2,8694	2,8640	pH final da lavagem
Amônia	0,6584	0,6670	Massa do papel de secagem [g]:
Éter etílico	11,1651	11,1650	Massa do vidro de secagem [g]:
Butanol	22,0157	22,0150	Massa p+vv+amostra seca* [g]:
Água	61,2411	61,2490	Massa de amostra produzida [g]
TOTAL	100,0000	100,0140	0,8360

* Massa correspondente ao pó remanescente + vidro + papel

Fonte: o autor.

ANEXO 2 – CÁLCULO DA CONVERSÃO

Considerando a reação $A + B \rightarrow C + D$, em que A é o acetato de etila, B é o metanol, C é acetato de metila e D o etanol, e sabendo que os testes catalíticos foram realizados com excesso de álcool ($N_{B0} = 6N_{A0}$), então, podemos escrever os seguintes balanços estequiométricos em função da conversão (X):

$$N_A = N_{A0} - N_{A0}X \quad (\text{A2.1})$$

$$N_B = N_{B0} - N_{A0}X = 6 N_{A0} - N_{A0}X \quad (\text{A2.2})$$

$$N_C = N_{A0}X \quad (\text{A2.3})$$

$$N_D = N_{A0}X \quad (\text{A2.4})$$

Somando as equações A2.1-A2.4, encontramos o número total de moles de reagentes e produtos contidos no reator, para uma conversão variável:

$$N_T = 7N_{A0} \quad (\text{A2.5})$$

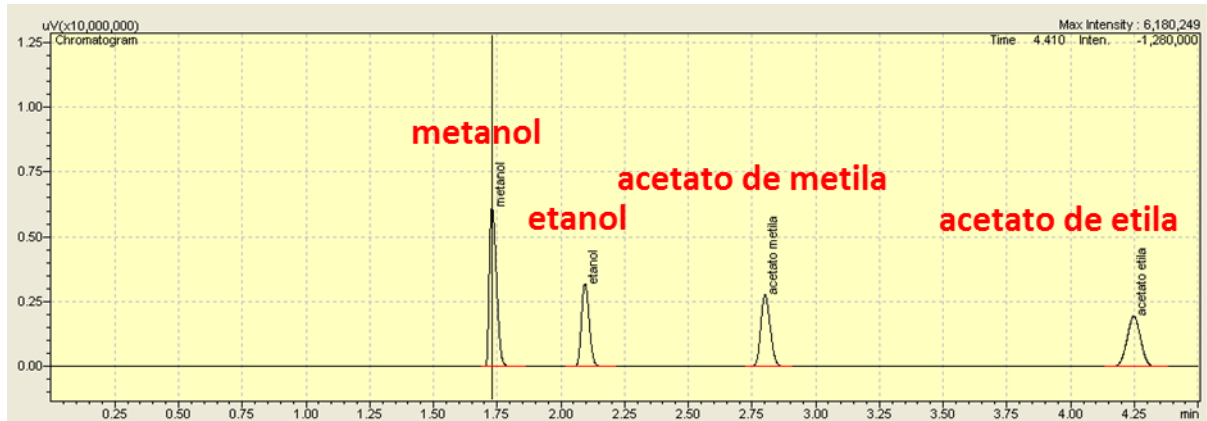
Portanto, a fração molar de acetato de metila (y_c) pode ser calculada, por definição, como segue:

$$y_c = \frac{N_C}{N_T} = \frac{N_{A0}X}{7N_{A0}} \Rightarrow X = 7y_c \quad (\text{A2.6})$$

A Equação A2.6 permite calcular a conversão da reação usando somente a fração molar do acetato de metila, a qual é obtida pela curva analítica (ANEXO 3). Observa-se que quando $X = 1$, a fração molar de y_c atinge seu valor máximo de $1/7$, que foi tomado como limite para construção da curva de calibração.

ANEXO 3 – CALIBRAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

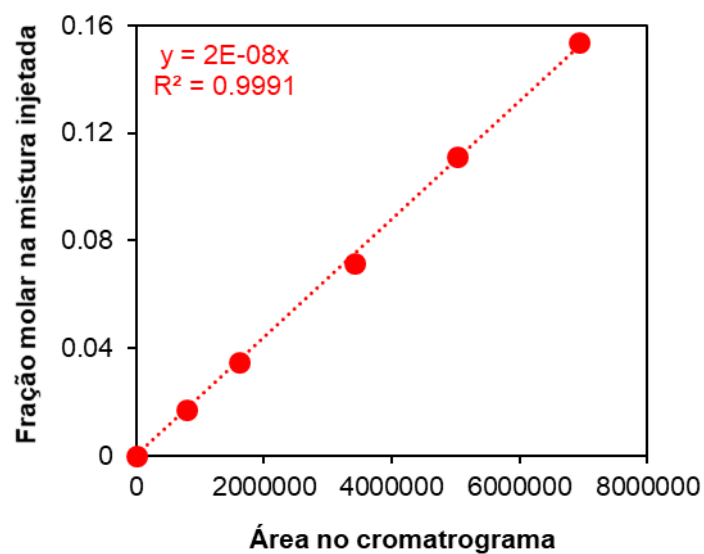
Figura 50. Cromatograma típico obtido durante a análise dos produtos da reação.



Fonte: o autor.

A calibração do método cromatográfico (Figura 51) foi feita através do levantamento da área referente ao pico do acetato de metila sob diversas frações molares. Para tanto foram preparadas misturas com os dois reagentes e os dois produtos, sempre na proporção 6:1 de metanol para acetato de etila, e variando o teor dos produtos até se obter uma concentração correspondente a uma conversão de 100% na reação, onde a fração molar do acetato de etila seria de 1/7.

Figura 51. Curva analítica do método cromatográfico por padronização externa pelo produto.



Fonte: o autor