



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

JANAINA GUEDES EID

**TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA
CATALISADA POR SÍLICAS CONTENDO
SÍTIOS BÁSICOS E CÁTIOS
CETILVINILIMIDAZÓLIO**

São Carlos - SP
2022

JANAINA GUEDES EID

**TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA
CATALISADA POR SÍLICAS CONTENDO
SÍTIOS BÁSICOS E CÁTIOS
CETILVINILIMIDAZÓLIO**

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

Banca Examinadora:
Prof. Dr. Dilson Cardoso (Orientador)
Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo
Profa. Dra. Edilene Deise da Silva
Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes
Dr. Anderson Joel Schwanke

São Carlos - SP
12 de maio de 2022

*Dedico esta tese aos meus pais,
Eunice e Farid, a minha tia Lúcia,
a minha avó Graziela, a minha
eterna avó Izaltina e aos meus
eternos avôs Diniz e Joseph.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a minha Nossa Senhora de Nazaré, por sempre estarem ao meu lado, me abençoando, protegendo e iluminando o meu caminho e a minha vida.

Aos meus pais Eunice e Farid, a minha tia Lucia e a minha avó Graziela, por todo apoio e carinho, mesmo estando distantes, mas sempre por perto em pensamentos, coração e orações. Por entenderem a importância do meu doutorado e as minhas escolhas, mesmo que por diversas vezes não poder estar presente ao lado deles. Por toda ajuda financeira, que foi muito importante para que pudesse finalizar a minha tese.

Ao meu cachorro Théo, pelo companheirismo, carinho, paciência e por me receber todos os dias com aquela alegria e com muito amor quando chego em casa cansada de um dia inteiro de trabalho. Um amor incondicional desde o primeiro momento que apareceu na minha vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Dilson Cardoso, meu orientador do doutorado, pela paciência, por toda ajuda e ensinamentos que levarei para a minha vida pessoal e profissional. Por estar sempre disposto a explicar e solucionar as minhas dúvidas. Pela preocupação não só no profissional, mas também no pessoal. Espero poder levar essa parceria e a amizade que foi construída ao longo desses anos para a vida toda.

Aos amigos mais que especiais do LabCat e CPqMAE, por todo apoio dentro e fora do laboratório, pelo carinho, pela ajuda nas dúvidas e trocas de conhecimentos, pelas análises realizadas e pelas parcerias nas realizações dos experimentos, sem vocês isso tudo não seria também possível. A Hérica, que não foi apenas a secretária do Labcat, mas acima de tudo uma conselheira e amiga dentro e fora da UFSCar. Amizades para a vida toda.

Aos meus amigos da minha cidade Belém-PA, por compreenderem minha ausência e me apoiarem. Aos meus amigos que São Carlos e a UFSCar colocaram na minha vida: Daniela, Bárbara, Thiago, Alan, Cássia, Alisson, Thamara, Ediane, por todo carinho, amizade e apoio. Que possamos levar essas amizades por toda a vida.

O Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar) e o Laboratório LACAp que pertence ao Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar) pela infraestrutura dos laboratórios, a CAPES pelo apoio financeiro e ao Prof. Dr. Cauê (EMBRAPA) pela caracterização do surfactante estudado.

A Dra. Laura Lorena da Silva e a Dra. Edilene Deise da Silva por participarem da banca no Exame de Acompanhamento de Tese e na banca no Exame de Qualificação. Aos membros da banca no Exame de Defesa de Tese de Doutorado, Dr. Antonio Souza de Araújo, Dra. Edilene Deise da Silva, Dr. Eliezer Ladeia Gomes e Dr. Anderson Joel Schwanke, por aceitarem em participar da banca. Obrigada a todos pela avaliação e contribuição na tese.

ATIVIDADES REFERENTES A ESTA TESE

1. Participação em eventos

- ✓ **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (XXII COBEQ)**. Setembro, 2018, São Paulo - SP. **Apresentação pôster:** Estudo da esterificação do ácido acético catalisada pela zeólita H-ZSM-5. Ribeiro M. E., Eid J. G., Lima P. M., Cardoso D

- ✓ **XXIII Encontro Regional de Catálise (XXIII Ercat - Regional 3)**. Outubro, 2018, São Carlos - SP. **Participação e Organização do evento.**

- ✓ **1º Workshop do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (1º Workshop PPGEQ)**. Outubro, 2018, São Carlos – SP. **Apresentação pôster:** Estudo da esterificação do ácido acético catalisada pela zeólita H-ZSM-5. Maria Eduarda Ribeiro, Janaina Guedes Eid, Patrícia Moreira Lima, Dilson Cardoso.

- ✓ **1º Workshop do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (1º Workshop PPGEQ)**. Outubro, 2018, São Carlos - SP. **Participação do evento.**

- ✓ **XXV Congresso de Iniciação Científica e X Congresso de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (25º CIC e 10º CIDTI – UFSCar)**. Novembro, 2018, São Carlos - SP. **Avaliadora presencial.**

- ✓ **2º Workshop do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (2º Workshop PPGEQ)**. Outubro, 2019, São Carlos – SP. **Participação e Apresentação pôster:** Condensação de Knoevenagel catalisada por MCM-41 contendo cátions cetilimidazólio. Janaina Guedes Eid, Dilson Cardoso.

- ✓ **4º Encontro de catálise da Regional (4º Ercat – Regional 2)**. Março, 2021, Virtualmente. **Participação e Apresentação oral:** Transesterificação catalisada

por MCM-41 contendo cátions vinil-cetilimidazólio irradiados. Janaina Guedes Eid, Dilson Cardoso.

- ✓ **20th International Zeolite Conference (20th IZC).** Julho, 2022, Espanha.
Apresentação pôster: Glycerol carbonate formation by transesterification of the glycerol with different carbonate esters. Dilson Cardoso, Gustavo Paula, Janaina Guedes Eid.

- ✓ **20th International Zeolite Conference (20th IZC).** Julho, 2022, Espanha.
Apresentação pôster: Catalytic properties of hybrid silicas containing polymerizable cations. Dilson Cardoso, Janaina G. Eid, Gustavo M. De Paula

2. Artigo Publicado

- ✓ EID, J. G.; PAULA, G. M.; CARDOSO, D. Heterogeneous transesterification catalyzed by silicas containing basic sites. **Molecular Catalysis**, Ed Elsevier, v. 531, p. 112631, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112631>

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	11
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	14
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Surfactantes	20
Figura 1: Estrutura do cátion CTA ⁺	20
Figura 2: Formação de micelas de um surfactante em meio aquoso.....	21
Figura 3: Diferentes formas de organização das micelas em dispersão aquosa.....	21
3.2 Peneiras moleculares: Família M41S	22
Figura 4: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S. a) MCM-41; b) MCM-48; c) MCM-50.	23
3.3 MCM-41	24
Figura 5: Mecanismo cooperativo entre surfactante catiônico e ânion silicato para a formação da MCM-41.....	25
3.4 Basicidade em sílicas mesoporosas híbridas	26
Figura 6: Esquemático da geração do sítio básico $\equiv\text{SiO}^-$ na sílica CTA-MCM-41.	26
3.5 Biodiesel	27
3.6 Reação de transesterificação	27
Figura 7: Esquema da reação de transesterificação.	28
Figura 8: Conversões de benzaldeído na cinética de condensação de Knoevenagel em diferentes temperaturas.	29
Figura 9: Conversão do acetato de etila com reuso do catalisador CTA-MCM-41.....	30
3.7 Polimerização do surfactante em sílicas híbridas	30
Figura 10: Conversão do acetato de etila função dos usos dos catalisadores com o aumento da razão estireno/CTA.	31
Figura 11: Avaliação catalítica da sílica híbrida CTA-MCM-41.....	32

Figura 12: Esquema ilustrativo da sílica híbrida com estrutura MCM-41 com cátions CVIM ⁺ ...	33
Figura 13: Modelo de polimerização micelar. a) tipo T e b) tipo H.	34
Figura 14: Polimerização micelar em solução aquosa a) do tipo T b) do tipo H.	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Síntese do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr)	35
Figura 15: Quaternização entre 1-vinilimidazol e 1-bromohexadecano para obtenção do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazol (CVIMBr).	36
Figura 16: Fluxograma da síntese do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr). 36	
4.2 Síntese das sílicas híbridas CTA-MCM-41 e CVIM-MCM-41	36
Figura 17: Fluxograma da síntese da sílica híbrida CVIM-MCM-41 com radiação ultravioleta pós síntese.37	
Figura 18: a) Câmara de radiação ultravioleta (UV) e b) CVIM-MCM-41 antes e após a radiação UV. 38	
4.3 Síntese das sílicas híbridas na presença de dois cátions: CVIM⁺ e CTA⁺	38
4.4 Polimerização das sílicas contendo o cátion CVIM⁺	39
4.5 Curva de Polimerização	39
Figura 19: Amostras antes e após o tempo de radiação ultravioleta: a) 0h-UV e b) 4h UV.	40
4.6 Caracterizações	40
4.6.1 Difractometria de raios X (DRX)	40
Figura 20: Representação esquemática do arranjo hexagonal das sílicas híbridas MCM 41.....	41
4.6.2 Análise termogravimétrica (ATG)	42
Figura 21: ATG e DTG da MCM-41 sintetizada com o surfactante CTABr.....	43
4.6.3 Espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) 44	
4.6.4 Análise química elementar (CHN)	44
4.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.7 Avaliação catalítica	45
4.8 Cálculos da frequência da reação (TOF)	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 Síntese do brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr)	48
5.2 Sílicas híbridas CTA-MCM-41 e CVIM-MCM-41	50
5.3 Avaliação catalítica	56
6. CONCLUSÕES	63
7. REFERÊNCIAS	64

APÊNDICE A	73
APÊNDICE B	77
APÊNDICE C	78
APÊNDICE D	87

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a_H	arranjo hexagonal
ATG	Análise termogravimétrica
CADMABr	Brometo de cetilalildimetilamônio
CMC	Concentração micelar crítica
CTA ⁺	Cátion cetiltrimetilamônio
CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
CVIMBr	Brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio
CVIM ⁺	Cátion 1-cetil-3-vinilimidazólio
d_p	Diâmetro de poro
DTA	Diferença da temperatura
DTG	Derivada da perda de massa
DRX	Difratometria de raios X
d_{100}	Distância interplanar referente ao plano de difração (100)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MCM	<i>Mobil Composition Matter of number n</i>
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter-41</i>
MCM-48	<i>Mobil Composition of Matter-48</i>
MCM-50	<i>Mobil Composition of Matter-50</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M41S	Mobil 41 Synthesis
TEOS	“Tetraethyl orthosilicate” (Ortossilicato de tetraetila)
TOF	Turnover frequency
UV	Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do cátion CTA ⁺	20
Figura 2: Formação de micelas de um surfactante em meio aquoso.....	21
Figura 3: Diferentes formas de organização das micelas em dispersão aquosa.....	21
Figura 4: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S. a) MCM-41; b) MCM-48; c) MCM-50.	23
Figura 5: Mecanismo cooperativo entre surfactante catiônico e ânion silicato para a formação da MCM-41.....	25
Figura 6: Esquemático da geração do sítio básico $\equiv\text{SiO}^-$ na sílica CTA-MCM-41.	26
Figura 7: Esquema da reação de transesterificação.	28
Figura 8: Conversões de benzaldeído na cinética de condensação de Knoevenagel em diferentes temperaturas.	29
Figura 9: Conversão do acetato de etila com reuso do catalisador CTA-MCM-41.....	30
Figura 10: Conversão do acetato de etila função dos usos dos catalisadores com o aumento da razão estireno/CTA.	31
Figura 11: Avaliação catalítica da sílica híbrida CTA-MCM-41.....	32
Figura 12: Esquema ilustrativo da sílica híbrida com estrutura MCM-41 com cátions CVIM ⁺ ...	33
Figura 13: Modelo de polimerização micelar. a) tipo T e b) tipo H.	34
Figura 14: Polimerização micelar em solução aquosa a) do tipo T b) do tipo H.	34
Figura 15: Quaternização entre 1-vinilimidazol e 1-bromohexadecano para obtenção do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazol (CVIMBr).	36
Figura 16: Fluxograma da síntese do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr).	36
Figura 17: Fluxograma da síntese da sílica híbrida CVIM-MCM-41 com radiação ultravioleta pós síntese.....	37
Figura 18: a) Câmara de radiação ultravioleta (UV) e b) CVIM-MCM-41 antes e após a radiação UV.	38
Figura 19: Amostras antes e após o tempo de radiação ultravioleta: a) 0h-UV e b) 4h UV.	40
Figura 20: Representação esquemática do arranjo hexagonal das sílicas híbridas MCM 41.....	41
Figura 21: ATG e DTG da MCM-41 sintetizada com o surfactante CTABr.....	43
Figura 22: Reação modelo de transesterificação de monoéster.	45
Figura 23: Esquema ilustrativo do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.	46
Figura 24: Espectro de FTIR do brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr).	49
Figura 25: Espectro de FTIR obtido na curva de polimerização.....	50

Figura 26: DRX (a) da sílica híbrida CV-0-0 e (b) sílica híbrida CV-1-0.	51
Figura 27: Termogramas das sílicas híbridas (a) CTA-MCM-41 (CV-0-0) e (b) sílica híbrida CVIM-MCM-41-0h (CV-1-0) aquecida sob atmosfera oxidante.....	53
Figura 28: (a) Cinética da reação de transesterificação de acetato de etila usando catalisadores CVIM-MCM-41 e (b) Frequência inicial da reação \overline{TOF}_0 , em função do tempo de radiação UV da sílica CVIM MCM-41.	57
Figura 29: Avaliação da estabilidade catalítica das sílicas híbridas CTA-MCM-41 (CV-0-0) e CVIM MCM 41-1h (CV-1-1) após corridas sucessivas de uma hora.	59
Figura 30: Avaliação da estabilidade catalítica de sílicas híbridas sintetizadas com CTA ⁺ e proporções crescentes de CVIM ⁺ , após corridas sucessivas de uma hora.....	60
Figura 31: Micrografias das sílicas híbridas MCM-41: a) CTA-MCM-41, b) 50%CVIM MCM-41 e 100%CVIM-MCM-41.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura das sílicas híbridas CVIM sintetizadas.	39
Tabela 2. Razões molares obtidas por análise química elementar CHN para CVIMBr.	49
Tabela 3. Cálculos das distâncias interplanares para os planos (100), (110), (200) e (210).	52
Tabela 4. Perdas de massa em cada região, SiO ₂ residual (%) e a razão molar de [cátion]/[SiO ₂] para cada sílica híbrida.	55

RESUMO

A catálise homogênea é a mais empregada na produção de biodiesel, esse processo apresenta várias desvantagens como: o catalisador não pode ser reutilizado facilmente e exige processos em paralelo para separação e neutralização. Dessa forma, peneiras moleculares mesoporosas destacam-se, como catalisadores heterogêneos, devido às suas propriedades físico-químicas e vêm sendo preferencialmente estudadas como catalisadores. Dentre elas, pode-se destacar a família denominada M41S, com destaque à MCM-41. As sílicas híbridas do tipo MCM-41, contendo surfactantes catiônicos nos seus mesoporos, possuem sítios básicos muito fortes, capazes de promover reações de transesterificação. Entretanto, esses materiais possuem baixa estabilidade catalítica, o que dificulta que sejam usados sucessivas vezes. Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade da sílica híbrida MCM-41 sintetizada com um surfactante polimerizável, o brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr). O surfactante CVIMBr foi sintetizado a partir da quaternização entre o 1-vinilimidazol e o 1-bromohexadecano. As sílicas híbridas CVIM-MCM-41 foram sintetizadas, submetidas a tratamento com radiação ultravioleta para sua polimerização, e avaliadas cataliticamente na reação modelo de transesterificação do monoéster acetato de etila com o metanol. Os resultados de caracterização comprovaram a formação do surfactante CVIMBr. A análise de DRX das sílicas híbridas CVIM-MCM-41, apresentou que a sílica híbrida típica da estrutura MCM-41 foi formada. As sílicas híbridas CVIM-MCM-41 e CTA-MCM-41 foram testadas na reação modelo de transesterificação de monoéster. As sílicas híbridas CVIM-MCM-41 apresentaram atividade catalítica menor que a sílica híbrida CTA-MCM-41, porém apresentaram maior estabilidade catalítica até cinco usos sucessivos. Como a sílica com o cátion CTA^+ apresentou uma boa atividade catalítica, mas baixa estabilidade, e a com o cátion $CVIM^+$ demonstrou uma melhoria na estabilidade, mas baixa atividade, foram sintetizadas sílicas com diferentes proporções dos surfactantes CTABr (brometo de cetiltrimetilamônio) e CVIMBr com intuito de conseguir conciliar uma elevada atividade catalítica e manter a estabilidade, desta forma, a atividade catalítica destas sílicas diminuem com o teor do cátion $CVIM^+$ e atingiu-se uma estabilidade catalítica quando a sílica híbrida foi sintetizada com 30% do cátion $CVIM^+$ e 70% do cátion CTA^+ .

Palavras-chave: Estabilidade catalítica, polimerização, reação modelo de transesterificação, sílicas híbridas MCM-41, surfactante CVIMBr.

ABSTRACT

Homogeneous catalysis is the most used process in the production of biodiesel, although this process has several disadvantages such as: the catalyst cannot be easily reused and requires parallel processes for separation and neutralization. Thus, mesoporous molecular sieves stand out as heterogeneous catalysts, due to their physicochemical properties and have been preferentially studied as catalysts. Among the mesoporous molecular sieves, the family called M41S can be highlighted, with emphasis on MCM-41. MCM-41 hybrid silicas, containing cationic surfactants in their mesopores, have very strong basic sites, capable of promoting transesterification reactions. However, these materials have low catalytic stability, which hinders their reuse. Thus, this work aimed to evaluate the stability of MCM-41 hybrid silicas synthesized with a polymerizable surfactant, 1-cetyl-3-vinylimidazolium bromide (CVIMBr). The CVIMBr surfactant was synthesized by the quaternization reaction between 1-vinylimidazole and 1-bromohexadecane. The CVIM-MCM-41 hybrid silicas were synthesized, polymerized using ultraviolet irradiation, and evaluated in catalysis of the model transesterification reaction of ethyl acetate with methanol. The characterization results confirmed the formation of the CVIMBr surfactant. XRD analysis of hybrid silicas, containing CVIM⁺ cations, showed that the materials presented a typical structure of MCM 41. The CVIM-MCM-41 and CTA-MCM-41 hybrid silicas were evaluated in catalysis of the model transesterification reaction of ethyl acetate with methanol. CVIM-MCM-41 showed lower catalytic activity but showed greater catalytic stability up to five successive uses. As the silica containing CTA⁺ cations showed good catalytic activity, and the silicas containing CVIM⁺ cations showed an improvement in stability, silicas were synthesized with different proportions of the CTABr and CVIMBr surfactants, in order to achieve a high catalytic activity and maintain stability. Thus, the catalytic activity of these silicas decreases with the content of CVIM⁺ cations and catalytic stability was reached when the hybrid silica was synthesized with 30% of the CVIM⁺ cations and 70% of the CTA⁺ cations.

Keywords: Catalytic stability, CVIMBr surfactant, MCM-41 hybrid silicas, model transesterification reaction, polymerization.

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia a partir de combustíveis de origem fóssil tem causado grandes impactos ambientais, principalmente oriundos do efeito estufa que estão elevando a temperatura atmosférica. Neste cenário, o biodiesel, combustível normalmente produzido a partir da reação de transesterificação de um óleo vegetal e um álcool, surgiu como um dos principais substitutos do diesel do petróleo. Contudo, devido às facilidades da catálise homogênea, as plantas de produção de biodiesel costumam utilizar uma solução de metóxido de sódio (CH_3ONa) como catalisador dessa reação, o que implica em etapas adicionais de separação e purificação dos componentes do processo, gerando grandes cargas de efluentes e impedindo a reutilização do catalisador (DUNN, 2012; BIGI et al., 2012; SHELDON, 2012; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ et al., 2011; SANSEVERINO, 2000; ONO, 1997). Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que possuam elevada atividade e estabilidade catalítica torna-se imprescindível para o futuro da indústria do biodiesel.

A peneira molecular MCM-41 é uma sílica mesoporosa, membro da família de peneiras moleculares denominada M41S (BECK et al., 1992). Desde sua descoberta, em 1992, a MCM-41 tem sido aplicada em diversos processos químicos, principalmente de adsorção e catálise (RATH et al., 2014; GÉRARDIN et al., 2013). Quimicamente, a MCM-41 recém-sintetizada é um material híbrido que possui mesoporos obstruídos por um surfactante catiônico, geralmente o cátion cetiltrimetilamônio (RATH et al., 2014). Kubota et al., (2004), relataram propriedades básicas da MCM-41 tal como sintetizada, contendo o surfactante $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^{+}$ em seus poros, utilizando-a na reação de condensação de Knoevenagel. Estudos posteriores constataram que a basicidade da MCM-41 tal como sintetizada é proveniente dos sítios catalíticos SiO^{-} que se formam durante a síntese do material, devido à compensação de cargas entre esses ânions silóxi e cátions CTA^{+} (MARTINS et al., 2006).

Embora a sílica híbrida contendo os ânions SiO^{-} seja um catalisador com elevada atividade catalítica, ela possui baixa estabilidade (MARTINS; CARDOSO, 2007). Na tentativa de melhorar a estabilidade catalítica da CTA-MCM-41, pesquisadores desenvolveram métodos inserindo estireno, acrilatos e metacrilatos no interior das micelas da sílica híbrida CTA-MCM-41. O objetivo desses trabalhos era realizar uma posterior polimerização desses monômeros. Dessa forma, procurava-se dificultar a lixiviação dos

cátions CTA^+ para o meio aquoso e a consequente protonação do ânion silóxi, o que causava a eliminação dos sítios catalíticos. Através dessa sistemática os autores observaram uma melhoria na estabilidade catalítica dos materiais, embora a lixiviação dos cátions tenha continuado acontecendo ao longo dos reusos (ARAÚJO et al., 2013; CRUZ; CARDOSO, 2017). Posteriormente, Silva (et al., 2017) sintetizaram essa sílica híbrida substituindo o surfactante CTA^+ pelo surfactante cátion CADMABr. Como o surfatante CADMABr possui uma dupla ligação na sua cabeça polar, o objetivo do trabalho era promover a sua polimerização, aumentando a interação entre as cabeças do surfactante e diminuindo a lixiviação dos cátions. Os autores observaram uma redução da lixiviação de cátions, embora isso não tenha resultado em uma maior estabilidade catalítica do material.

Com o intuito de continuar os estudos visando diminuir a lixiviação do surfactante catiônico durante sua ação catalítica, este trabalho teve como objetivo a busca de um outro surfactante polimerizável, que pudesse dar origem a sílica híbrida com a estabilidade catalítica desejada. Nesse sentido, Pillai e Mandal (2020) recentemente realizaram estudos sobre a polimerização térmica do brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr), sendo, portanto, candidato potencial aos objetivos expostos. Assim sendo, este trabalho tem como objetivo verificar se o citado surfactante permite a síntese de sílicas híbridas e se elas são ativas e estáveis na reação modelo de transesterificação entre o metanol e o acetato de etila.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O escopo desse trabalho foi avaliar e tentar melhorar a estabilidade e a atividade catalítica na reação modelo de transesterificação de monoéster da sílica híbrida CTA-MCM-41, substituindo o surfactante CTABr (brometo de cetiltrimetilamônio), por um surfactante polimerizável, o CVIMBr (brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio) na síntese da sílica híbrida MCM-41.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr), a partir da metodologia modificada de Salamone et al., (1973);
- Verificar se o surfactante polimerizável CVIMBr, permite a síntese de sílicas híbridas MCM-41, utilizando a metodologia modificada de Araújo et al. (2013);
- Irradiar após a síntese a sílica híbrida CVIM-MCM-41 em diferentes tempos de radiação ultravioleta;
- Sintetizar a sílica híbrida MCM-41, com diferentes proporções molares dos cátions CTA^+ e CVIM^+ com 1h de radiação ultravioleta;
- Testar cataliticamente as sílicas na reação modelo de transesterificação de monoéster entre o metanol e o acetato de etila;
- Estudar a estabilidade e a atividade catalítica das sílicas híbridas MCM-41 na reação modelo de transesterificação de monoéster.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

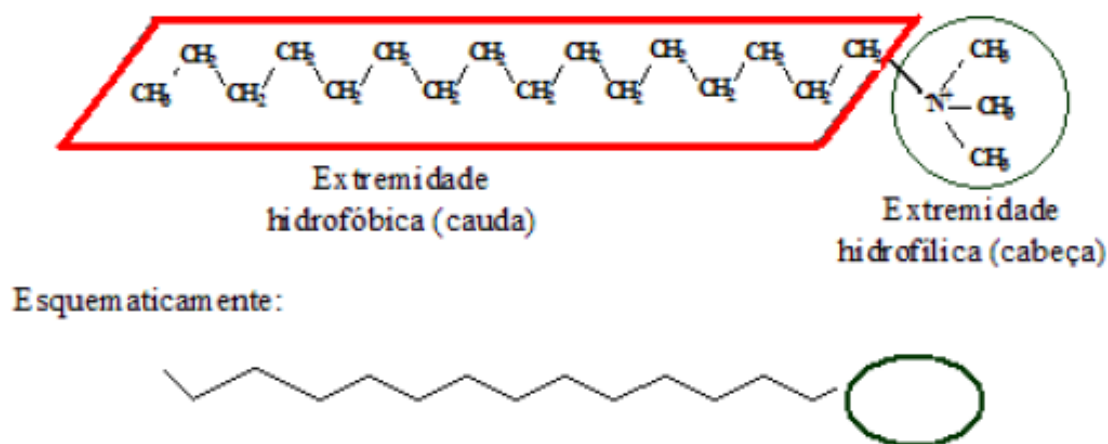
3.1 Surfactantes

Os surfactantes são moléculas polares, empregadas como direcionadoras de estrutura na preparação de sólidos porosos, e são formados por duas partes: uma cabeça hidrofílica (região polar) e uma cauda hidrofóbica (região apolar), dando a esses compostos orgânicos uma característica anfifílica (anfi = de ambos os lados, filia = afinidade).

A parte hidrofóbica do surfactante, é constituída de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, ou os dois, e parte hidrofílica corresponde aos grupos carboxílicos, sulfato, sulfonato, amônio quaternário (MEYERS, 1988; ROSEN, 1989).

Entre os surfactantes mais utilizados, destaca-se o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr). A Figura 1 mostra o cátion orgânico CTA⁺.

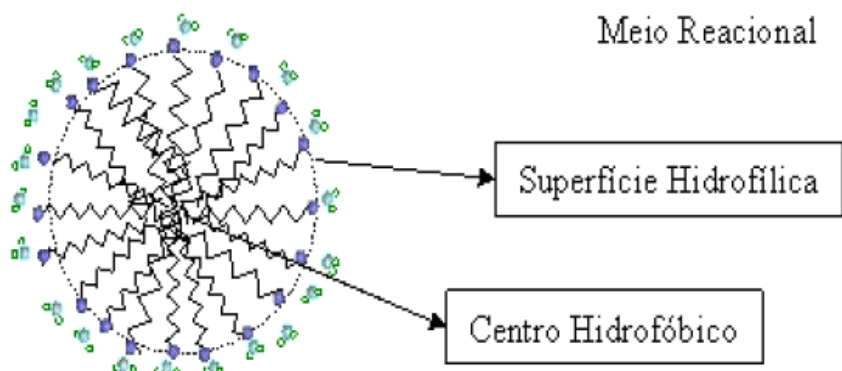
Figura 1: Estrutura do cátion CTA⁺.



Fonte: CRUZ, 2014.

O surfactante em solução aquosa assume a disposição mais favorável à sua característica bifuncional, agrupando-se de modo que as caudas hidrofóbicas se direcionam para o centro e as extremidades hidrofílicas para a superfície, formando estruturas denominadas micelas, como ilustrado esquematicamente na Figura 2.

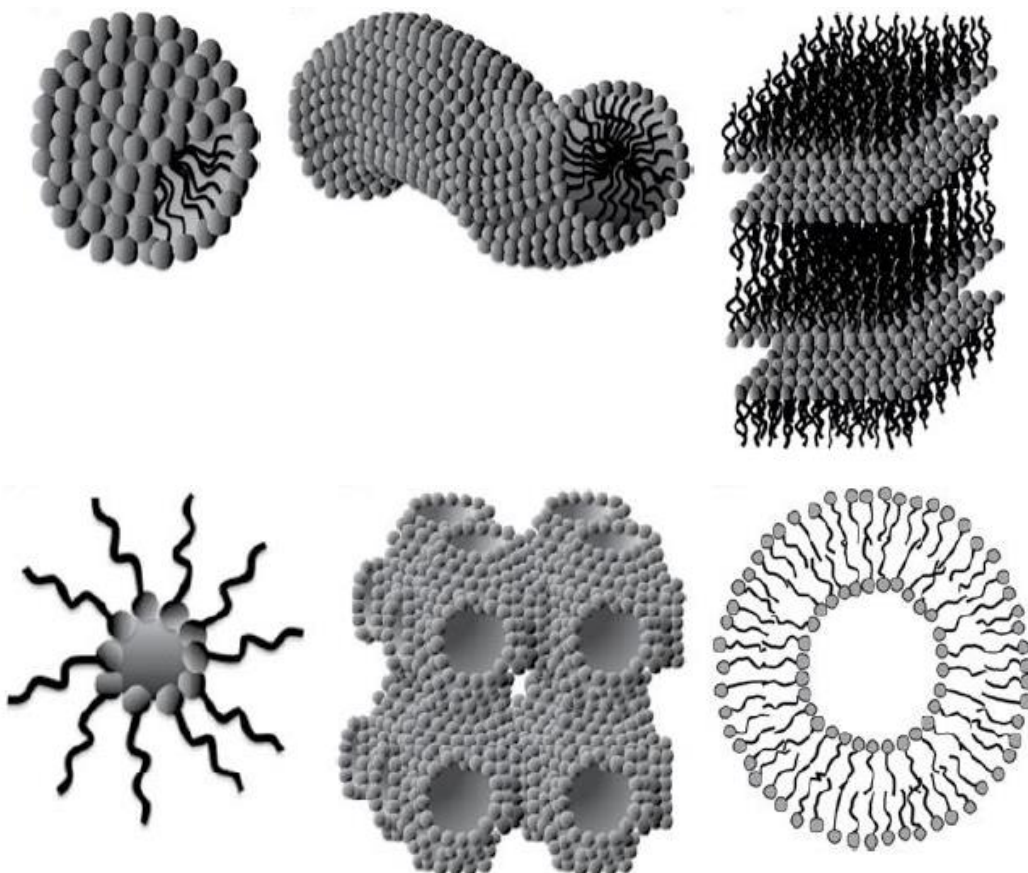
Figura 2: Formação de micelas de um surfactante em meio aquoso.



Fonte: CRUZ, 2014.

Em solventes polares, isso pode levar a formação de uma série de estruturas diferentes, denominadas micelas, as quais estão demonstradas na Figura 3 (EVANS et al., 1999). As micelas podem se agregar em esferas, cilindros ou em forma de bicamadas ou lamelas.

Figura 3: Diferentes formas de organização das micelas em dispersão aquosa.



Fonte: Kronberg et al., 2002.

Os surfactantes podem ser classificados com base na natureza do grupo hidrofílico, as classes principais podem ser distinguidas, como aniônicas, catiônicas e anfótero, tensoativos e não iônicos. Entre esses surfactantes, o mais utilizado na literatura para a síntese da Família M41S é o CTABr. (TADROS, 2005).

A concentração em que a associação de surfactantes acontece é denominada de concentração micelar crítica (CMC). A CMC depende da estrutura do surfactante (tamanho da cadeia de hidrocarbonetos) e das condições experimentais como força-iônica, temperatura e contra-íons (MANIASSO, 2001).

A técnica mais comum para medir o CMC é determinando a tensão superficial, que mostra um intervalo da CMC, depois o que permanece constante é quando aumenta mais a concentração. Há também outras técnicas, como medidas da autodifusão e a espectroscopia de fluorescência podem ser aplicadas (TADROS, 2005).

3.2 Peneiras moleculares: Família M41S

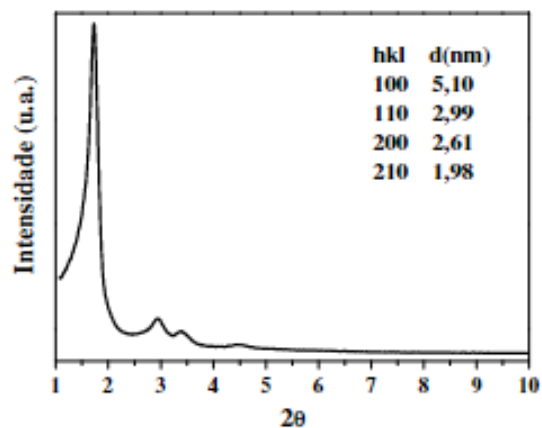
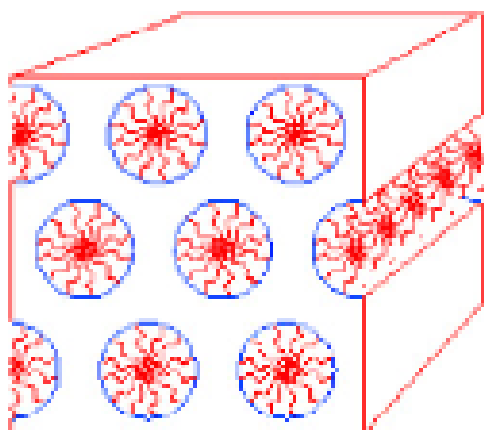
Pesquisadores da Mobil R&D Corp. (VARTULI et al., 1994) reportaram pela primeira vez em 1992 a síntese de um novo material chamado de MCM (*Mobil Composition Matter of number n*) (KRESGE et al., 1992), como uma nova classe chamando-a de família M41S (Mobil 41 Synthesis), este nome foi dado a uma família de peneiras moleculares mesoporosas que possui um sistema de mesoporos regulares e bem definidos, elevada área superficial, organização do sistema de poros. Inicialmente apenas duas faziam parte dessa família, a MCM-41 (Mobil Composition of Matter-41) e MCM-48 (Mobil Composition of Matter-48), depois surgiu a fase lamelar que foi denominada de MCM-50 (Mobil Composition of Matter-50). No entanto, na literatura existem registros que antes da Mobil outros conseguiram sintetizar materiais mesoporosos similares, como o caso da kanemite por Beneke (1977) e Yanagisawa (1990). Trata-se de um silicato separado por camada de surfactante para o qual utilizaram método de síntese semelhante ao da Mobil.

A descoberta dessas peneiras moleculares mesoporosas ($2 \text{ nm} < D_P < 50 \text{ nm}$) mostrou um interesse enorme na comunidade científica, por apresentarem as características, como a MCM-41 possui um arranjo mesoporoso hexagonal e com sistema de poros unidimensional, MCM-48: possui um arranjo mesoporoso cúbico com canais interconectados e sistema de poros tridimensional, pertence ao grupo de simetria espacial e a MCM-50: possui um arranjo constituído por camadas alternadas de surfactante e sílica.

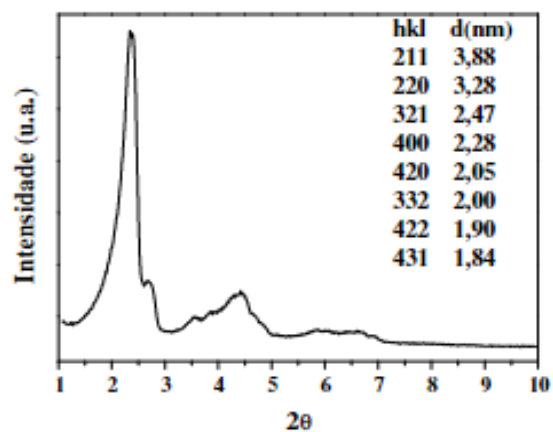
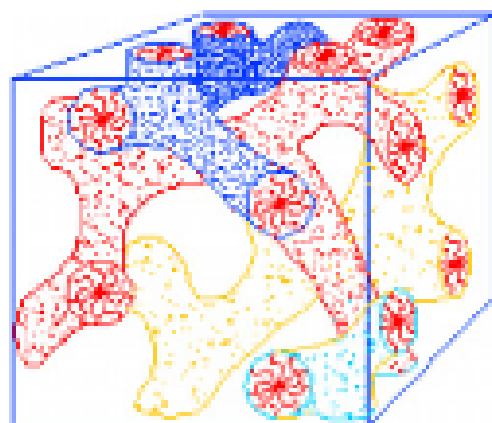
(BECK et al., 1992). Na Figura 4 apresenta-se as estruturas e os difratogramas de raios X característicos de cada um desses materiais.

Figura 4: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S. a) MCM-41; b) MCM-48; c) MCM-50.

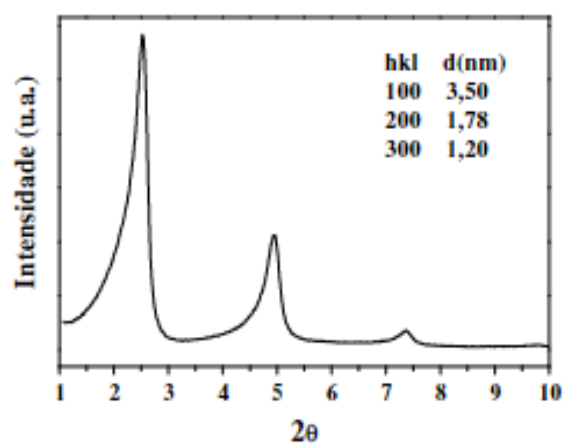
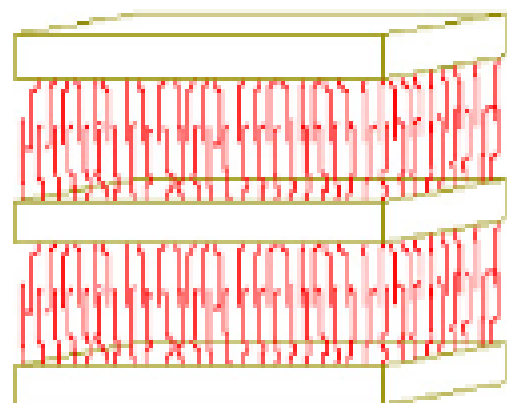
a)



b)



c)



Fonte: Fabiano et al., 2010.

De acordo com a IUPAC, as peneiras moleculares são classificadas pelo diâmetro dos poros (DP) como: Peneiras ultramicroporosas ($D_p < 0,7 \text{ nm}$), peneiras microporosas ($DP < 2 \text{ nm}$), peneiras mesoporosas ($2 \text{ nm} < DP < 50 \text{ nm}$) e peneiras macroporosas ($DP > 50 \text{ nm}$) (THOMMES et al., 2015).

Devido a essas características, esses materiais apresentam uma série de aplicações: catálise, adsorção seletiva de moléculas orgânicas e separação. Apresentam um potencial de aplicação em processos relacionados às macromoléculas devido ao tamanho de seus poros (VARTULI et al., 1998 e MARTINS et al., 2010).

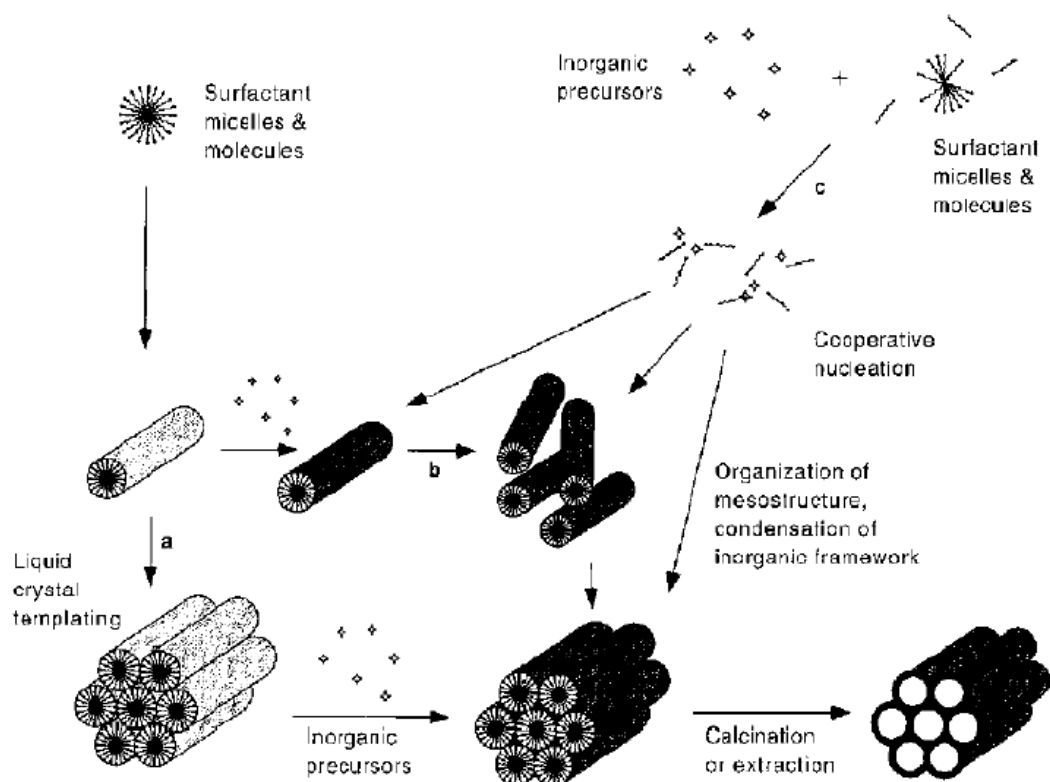
3.3 MCM-41

Dentre as peneiras moleculares mais estudadas, destaca-se a MCM-41, que é um silicato mesoporoso, apresenta um arranjo hexagonal e unidirecional de seus mesoporos com diâmetro de poro que pode variar de 2 – 5 nm, elevada estabilidade térmica e área superficial podendo chegar até $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, além de grande volume de poros (ALOTHMAN, 2012; KRESGE et al., 1992). Consiste em uma estrutura formada por paredes de sílica amorfa, que não possuem uma distribuição regular (MARTINS; CARDOSO, 2007) e os poros são muito uniformes, causando distribuições estreitas de tamanho de poros (MEYNEN, 2009).

Diversos trabalhos apresentam métodos para sintetizar a sílica MCM-41. Geralmente nessa síntese utiliza os seguintes reagentes, uma fonte de sílica que serve como unidade de construção das paredes do material mesoporoso, como o ortossilicato de tetraetila (TEOS), TMA-silicato (tetrametilamônio silicato), sílica aerosil, silicato de sódio e sílica coloidal, um surfactante que servem como direcionadores da estrutura dos mesoporos (CRUZ, 2014) e uma fonte de hidroxila que fornece um pH favorável para a solubilização da sílica. Podem ser utilizadas bases orgânicas ou inorgânicas como: hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG, 1997; PARK 2017) e NH_4OH e hidróxido de amônio (GRUN et al., 1999).

Após diversos estudos, o mecanismo cooperativo foi originalmente proposto para a formação da estrutura MCM-41, como representado na Figura 5, rota (a), sendo a rota (b) e (c) o mecanismo cooperativo proposto por Monnier et al. (1993) e por Stucky et al. (1994).

Figura 5: Mecanismo cooperativo entre surfactante catiônico e ânion silicato para a formação da MCM-41



Fonte: (STEIN e MELDE, 2001).

(a) Baseia-se na organização prévia do surfactante em meio aquoso antes da adição da fonte de sílica. Essa organização é conhecida como formação de cristal líquido em que sobre a estrutura micelar em forma de bastões e organizados hexagonalmente, a fonte de sílica se hidrolisa e se condensa, adquirindo o formato previamente estabelecido pelas micelas.

(b) micelas em tubos e revestidas com sílica condensada se aglomeram formando estruturas hexagonais ordenadas ou desordenadas;

(c) as espécies de silicatos são formadas e interagem com as moléculas do surfactante, reorganizando as micelas, ou tubos micelares num processo cooperativo até formação da fase hexagonal.

Após a síntese das sílicas, a análise de difratometria de raios X (DRX) é realizado para constatar a formação da estrutura. A MCM-41 apresenta uma grande quantidade de poros dispostos de forma hexagonal e essa organização desses poros podem fazer com que nos difratograma de raios X resulte em sete picos de difração referentes aos planos (100), (110), (200), (210), (300), (220) e (310) (KHUSHALANI et al., 1996).

3.4 Basicidade em sílicas mesoporosas híbridas

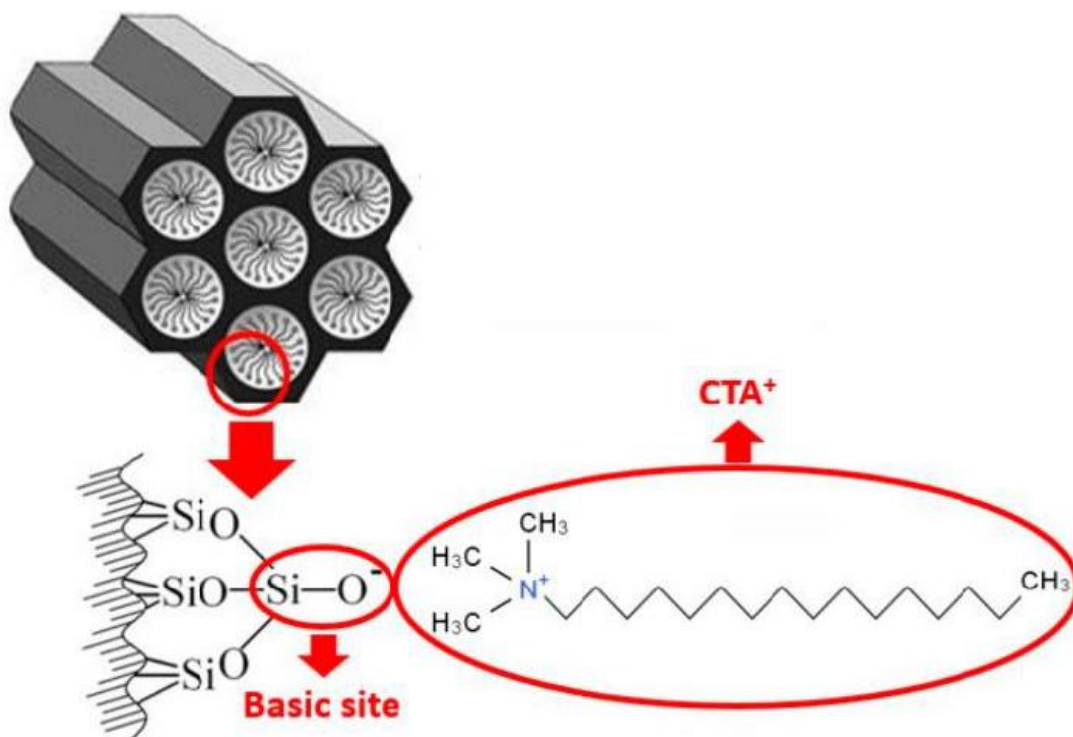
Há várias maneiras de se obter basicidade em materiais mesoporosos. Uma delas é através da dispersão e deposição de óxidos de metais alcalinos nos canais desses materiais mesoporosos (FABIANO et al., 2010; SARAIVA et al., 2014).

Kubota et al., (2004) foram os primeiros pesquisadores que apresentaram um trabalho mostrando excelentes resultados na atividade catalítica utilizando a CTA-MCM-41 na reação modelo de condensação de Knoevenagel, essa reação foi catalisada por base, com o surfactante cetiltrimetilamônio (CTA⁺) no interior dos seus poros.

A partir deste trabalho, vários autores começaram a estudar essas estruturas híbridas a base de sílica como catalisadores heterogêneos básicos a fim de compreender melhor o mecanismo de formação e atividade deste sítio básico.

Martins et al., (2006) realizaram testes com o poro da MCM-41 preenchidos com o surfactante, constatando que a presença do cátion na estrutura é devido a formação de sítio básico forte (silóxi, $\equiv\text{SiO}^-$), conforme apresentada na Figura 6, resultando em uma elevada atividade a MCM-41.

Figura 6: Esquemático da geração do sítio básico $\equiv\text{SiO}^-$ na sílica CTA-MCM-41.



Fonte: Zapelini et al., (2018).

Devido à basicidade do sistema mesoporoso encontra-se interligado à interação entre o surfactante catiônico e o ânion que compensa a sua carga. É importante estudar outros surfactantes catiônicos orgânicos, com o intuito de analisar o seu comportamento com relação a sua influência na força, quanto a seletividade e atividade catalítica desses cátions.

3.5 Biodiesel

No contexto atual, a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, vem crescendo significativamente no mundo todo. A produção de biocombustíveis vem se destacando, ocorrendo uma redução do uso de combustíveis a base de petróleo. (GOMEZ et al., 2013). O biodiesel é um dos principais e mais utilizados industrialmente como um substituto desse combustível fóssil.

Esse biocombustível é constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente da biomassa, constituída por óleos vegetais ou gorduras animais (FABIANO et al., 2010). Em geral a produção de biodiesel se dá por transesterificação de óleos vegetais com metanol em presença de catalisadores homogêneos básicos, como por exemplo, hidróxidos de sódio ou potássio, carbonatos ou alcóxidos (ZHANG, 2003).

O biodiesel além de ser proveniente de fontes renováveis, apresenta algumas vantagens quando comparadas com o diesel de petróleo, como: caráter não tóxico, ausência de enxofre e de compostos aromáticos e alto número de cetano. (DE LIMA; RONCONI; MOTA, 2016; DEMIRBAS, 2009; HILL et al., 2006) Entretanto, os custos da matéria prima (óleo e gordura animal) e o processamento afetam diretamente o custo final do biodiesel, tornando-o mais elevado em comparação ao valor do diesel de petróleo (MA e HANNA, 1999).

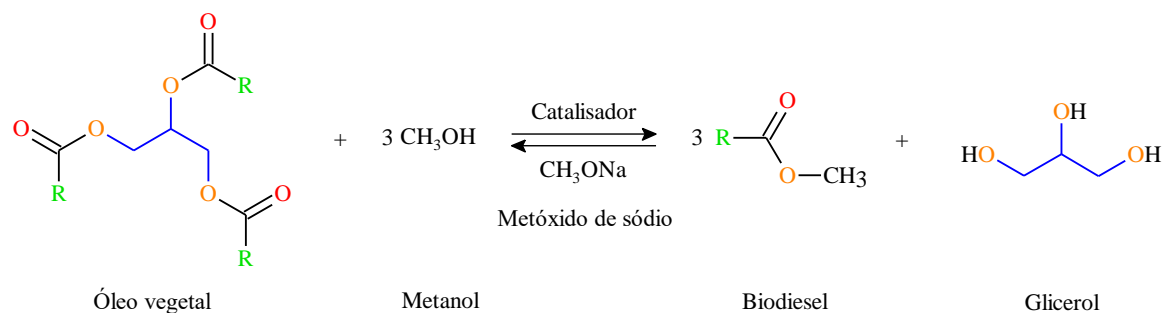
3.6 Reação de transesterificação

O termo transesterificação é usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas em que um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. Quando o éster reage com álcool, a reação é denominada alcoólise (SCHUCHARDT et al., 1998).

Na transesterificação de óleos vegetais, em particular, um triacilglicerol reage com um álcool na presença de um catalisador ácido ou básico produzindo uma mistura de ésteres

monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol, como ilustrado na Figura 7. De acordo com a estequiometria da reação, 1 mol de triacilglicerol reage com 3 mols de álcool na presença de catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Devido à reação de transesterificação ser reversível, razões maiores que a estequiométrica, são utilizadas para aumentar a concentração do produto (biodiesel) (MA e HANNA, 1999).

Figura 7: Esquema da reação de transesterificação.



Fonte: a autora.

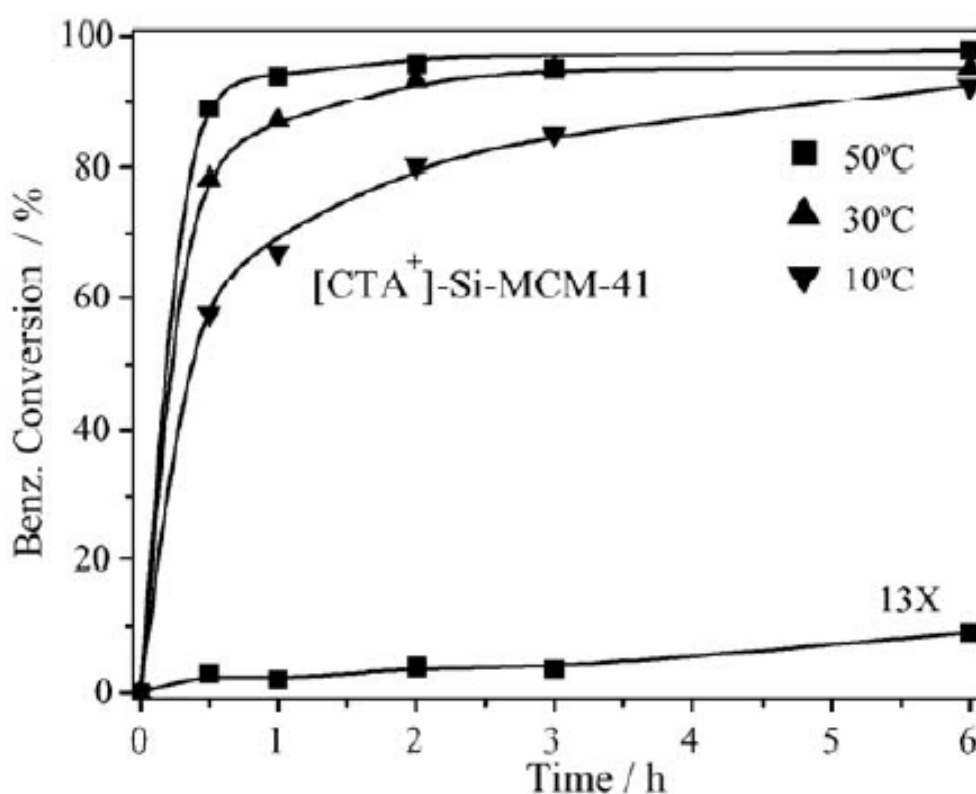
Os álcoois mais empregados na transesterificação de óleos e gorduras, são o metanol e etanol. O metanol se aplica em escala comercial para a produção do biodiesel e apresenta algumas vantagens como ser mais reativo, pode ser usado em menor temperatura e tempo de reação, permite a separação espontânea do glicerol, apesar de possuir uma alta toxicidade, por outro lado o etanol vem mostrando um destaque mundialmente pois é menos tóxico, renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade, entretanto apresenta a desvantagem de promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para o metanol, a razão molar álcool/óleo empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (SHARMA et al., 2008).

Na reação de transesterificação normalmente é por meio de catálise homogênea, utilizando NaOH e KOH como catalisadores tradicionais, apesar de ser a mais empregada industrialmente, esse processo apresenta várias desvantagens, como: o catalisador não pode ser reutilizado e exige processos em paralelo para separação e neutralização. Desta forma, os catalisadores heterogêneos resolveriam esses problemas, uma vez que são fáceis de serem separados, facilmente regenerados e podendo ser reutilizados. No entanto, em um processo de catálise heterogênea, elimina-se a etapa de pós-tratamento do biodiesel, ou seja, a etapa de purificação (FABIANO et al., 2010 e GEORGOGIANNI et al., 2009). 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).

Martins et al., (2006) avaliaram a sílica híbrida MCM-41 na reação de condensação de Knoevenagel do benzaldeído com cianoacetato de etila, apresentando excelentes resultados, com conversões elevadas mesmo em condições bastante desfavoráveis, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8: Conversões de benzaldeído na cinética de condensação de Knoevenagel em diferentes temperaturas.



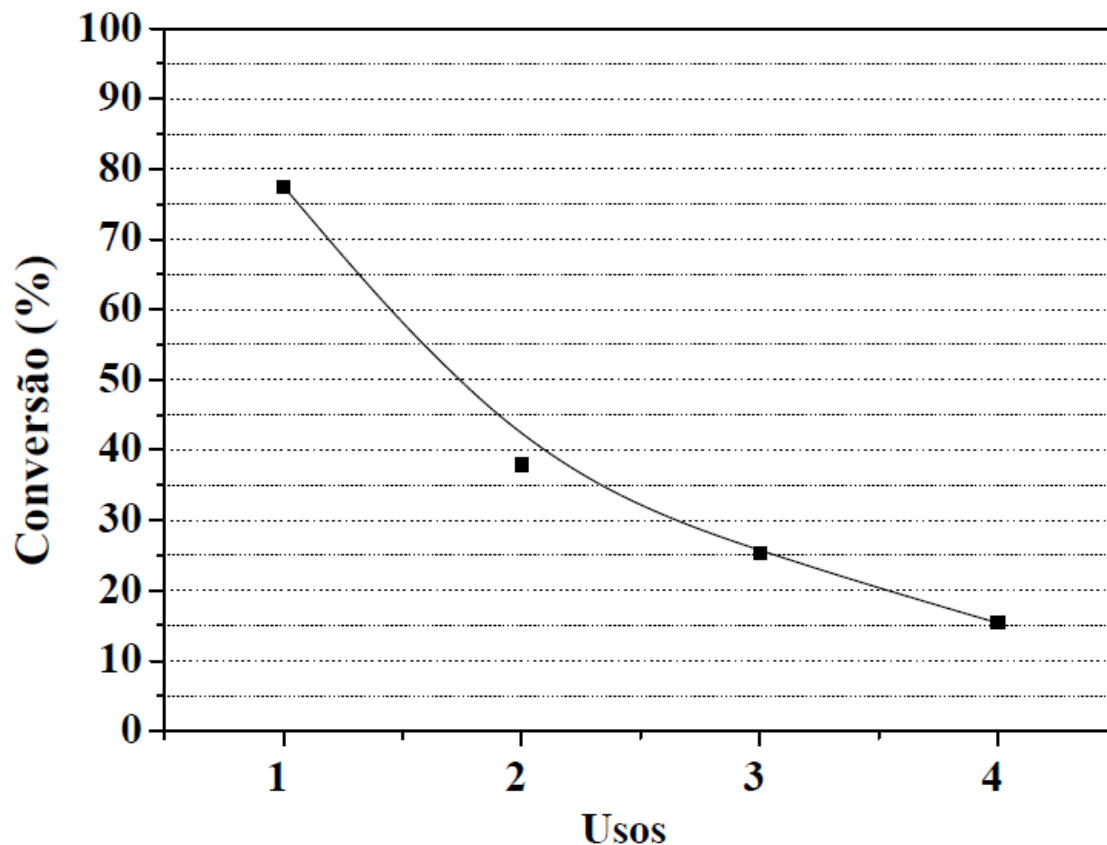
Fonte: Martins et al., (2006).

Os pesquisadores mostraram que mesmo com os poros preenchidos por cátions de CTA⁺, a sílica apresentou resultados com elevada atividade catalítica a baixas temperaturas, com conversões acima de 98% para curtos tempos de reação.

Posteriormente, Fabiano (2010) utilizando a mesma sílica CTA-MCM-41 na reação de transesterificação de monoéster, apresentou excelentes resultados, com as seguintes condições de reação (temperatura: 50 °C; razão molar acetato de etila/metanol: 1/6, 10% em massa de catalisador e tempo de reação igual a 2 h, obtendo conversão inicial em torno de 80%, caindo significativamente para 15% no quarto uso, essa queda pode estar

relacionada com a questão da lixiviação dos cátions CTA^+ dos poros da MCM-41, conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9: Conversão do acetato de etila com reuso do catalisador CTA-MCM-41.



Fonte: FABIANO, 2010.

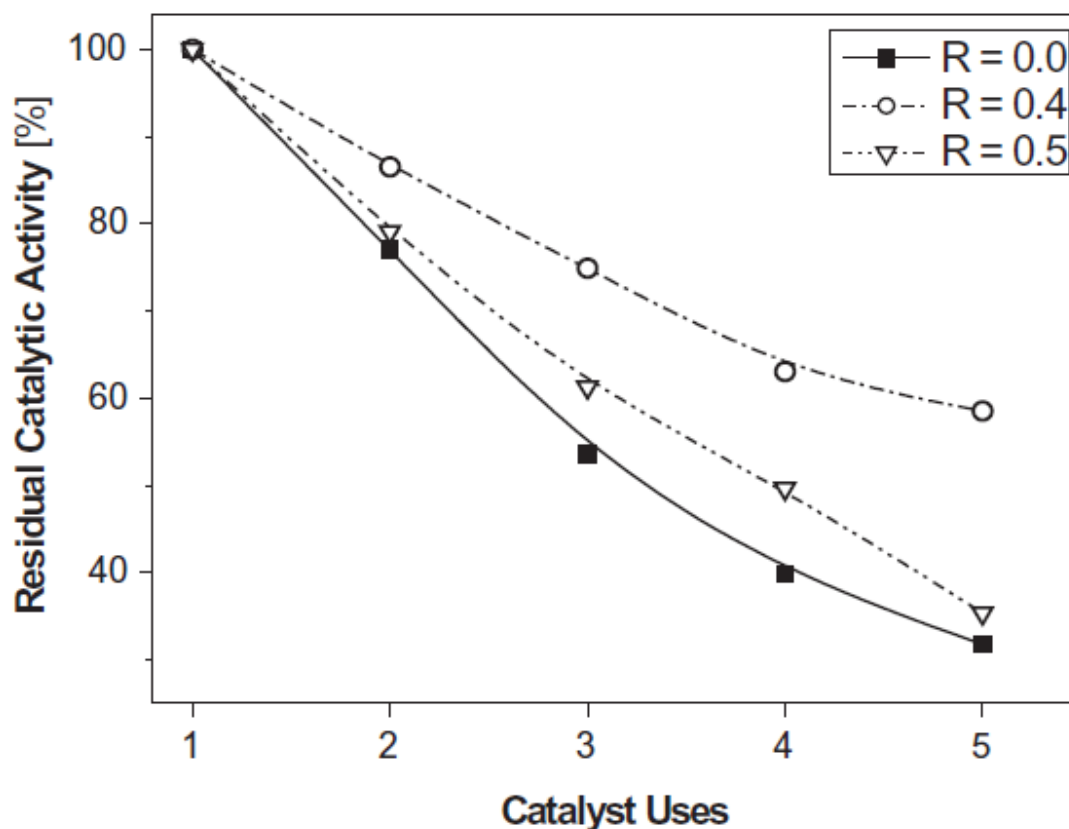
3.7 Polimerização do surfactante em sílicas híbridas

Alguns autores estudaram uma forma de tentar evitar a lixiviação do cátion nos testes catalíticos, uma das maneiras foi o uso da polimerização. Primeiramente surgiu a ideia de adicionar monômeros solúveis durante a síntese das sílicas híbridas, com posterior tratamento para estabilizar os surfactantes catiônicos ocluídos no interior dos poros.

Araújo et al. (2013) modificou a síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41 utilizando a composição molar de síntese: 1 SiO_2 : 12,5 NH_3 : 0,4 CTABr: 174 H_2O : 58 EtOH, com o tempo e temperatura de síntese de 2 horas e 30 °C respectivamente. Os monômeros do tipo ésteres metacrilatos, acrilatos e estireno, um iniciador fotoquímico e uma etapa de polimerização com radiação ultravioleta foram adicionados a síntese, variando a razão estireno/CTA. A avaliação catalítica na reação modelo de transesterificação do acetato de

etila com metanol foi realizada a 50 °C, usando 4% (m/m) de catalisador, tempo de reação de 30 minutos e uma razão molar álcool/éster igual a 2:1. Os pesquisadores conseguiram obter bons resultados, apresentando uma leve melhora na estabilidade dos catalisadores, como por exemplo a CTA-MCM-41 com razão estireno/CTA de 0,4, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10: Conversão do acetato de etila função dos usos dos catalisadores com o aumento da razão estireno/CTA.

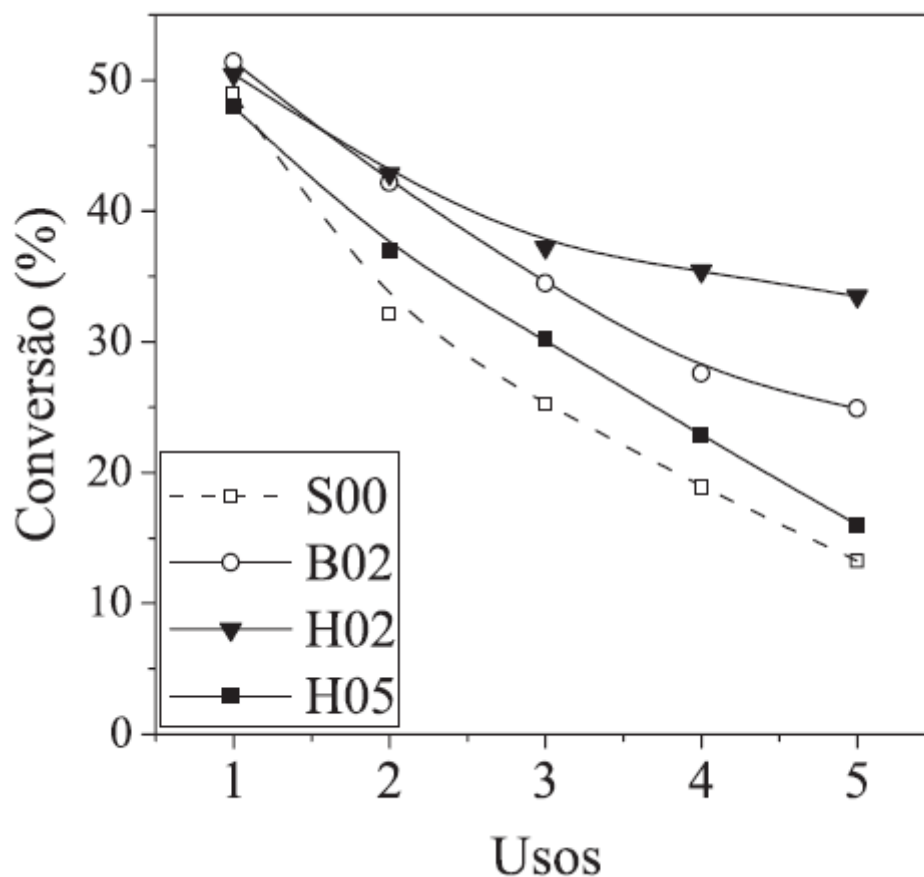


Fonte: Araújo et al., (2013).

Cruz e Cardoso (2014) continuaram com as modificações de síntese da CTA-MCM-41, acrescentando uma razão molar monômero/ surfactante de acrilato de 2-etilexila ou acrilato de butila menor ou igual a 0,5. A CTA-MCM-41 sem a adição dos acrilatos (S00), sofre uma elevada desativação ao longos dos usos na reação de transesterificação de monoéster e que os demais catalisadores contendo monômero apresentaram uma melhora na estabilidade catalítica para ambos os acrilatos, principalmente a H02, onde: H = acrilato de 2-etilexila, B = acrilato de butila e S =sílica

híbrida sem a presença do monômero, conforme mostra a Figura 11. Os pesquisadores mostraram que após a polimerização dos acrilatos no interior da CTA-MCM-41, os resultados mostraram que a lixiviação dos cátions CTA^+ foi dificultada.

Figura 11: Avaliação catalítica da sílica híbrida CTA-MCM-41.



Fonte: (CRUZ e CARDOSO, 2014).

Outros trabalhos utilizaram o próprio surfactante como monômero de polimerização, fazendo com que o direcionador de estrutura dos mesoporos inicie uma reação em cadeia, por meio de um iniciador e juntamente com uma fonte externa de radiação (Gama, UV, térmico), se fixando na estrutura mesoporosa.

Silva et al., (2017), sintetizou sílica híbrida MCM-41 utilizando o surfactante catiônico brometo de cetilalildimetilamônio (CADMABr), contendo um grupo polimerizável na cabeça hidrofílica. A sílica híbrida CADMA-MCM-41 foi sintetizada pelo método modificado de Araújo et al. (2013) e submetida a uma etapa de polimerização com diferentes doses de radiação gama, os autores avaliaram a estabilidade catalítica dessa sílica, na reação de transesterificação de monoéster, com 4% de massa de catalisador,

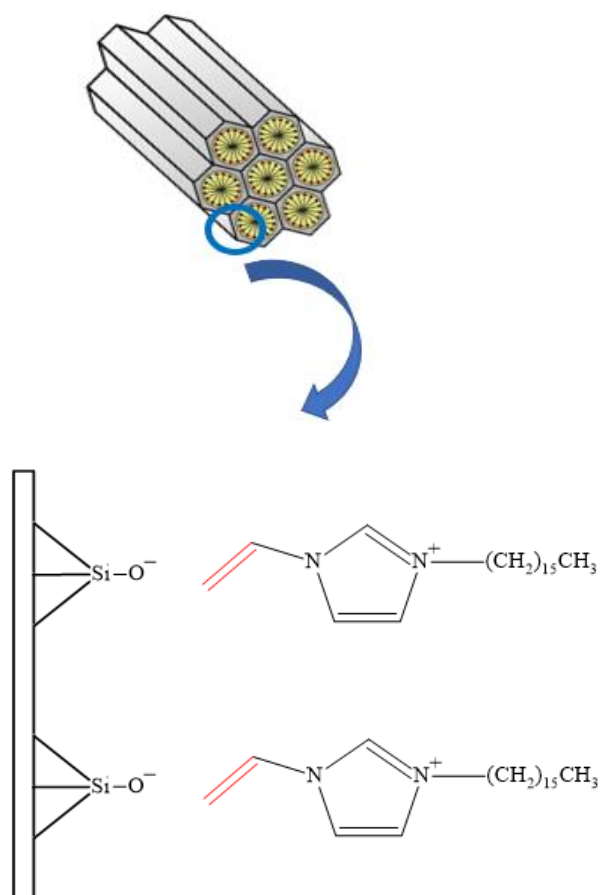
temperatura e tempo de reação de 50 °C e 30 min respectivamente. Os resultados obtidos por essa sílica mostraram uma baixa estabilidade no decorrer dos usos, não conseguindo de fato dificultar a lixiviação do cátion Cd^{2+} .

Na sequência dessas pesquisas e com o intuito de dificultar a lixiviação dos cátions da superfície e nos poros da sílica híbrida, foi sintetizada a sílica híbrida MCM-41, utilizando o surfactante polimerizável na cabeça hidrofílica, o brometo de 1-cetil-3-vinilimidazol (CVIMBr), posteriormente promoveu a sua polimerização com radiação ultravioleta, tentando aumentar a interação entre as cabeças do surfactante e diminuir a lixiviação dos cátions CVIM^+ .

Na literatura ainda não existem trabalhos que sintetizaram sílicas híbridas MCM-41 a partir do surfactante polimerizável CVIMBr, podendo ser um trabalho interessante e inovador para o andamento dessas pesquisas.

A Figura 12, ilustra um esquema representativo da sílica híbrida com estrutura MCM-41 com cátions CVIM^+ .

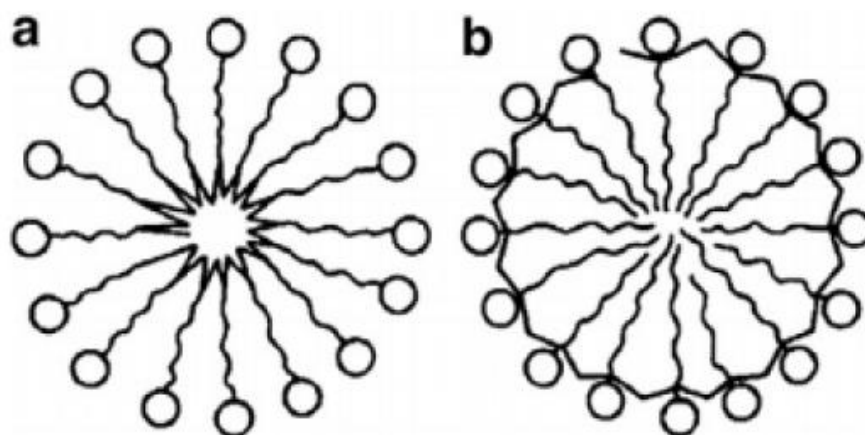
Figura 12: Esquema ilustrativo da sílica híbrida com estrutura MCM-41 com cátions CVIM^+ .



Fonte: a autora.

Os surfactantes catiônicos polimerizáveis são classificados de acordo com a localização do grupo funcional (LASCHEWSKY, 1995). Os mais estudados são que possuem o grupo em qualquer parte da cauda (tipo T-“Tail”) ou o grupo na parte da cabeça (tipo H-“Head”) (FITZGERALD; WARR, 2012), conforme é mostrado na Figura 13.

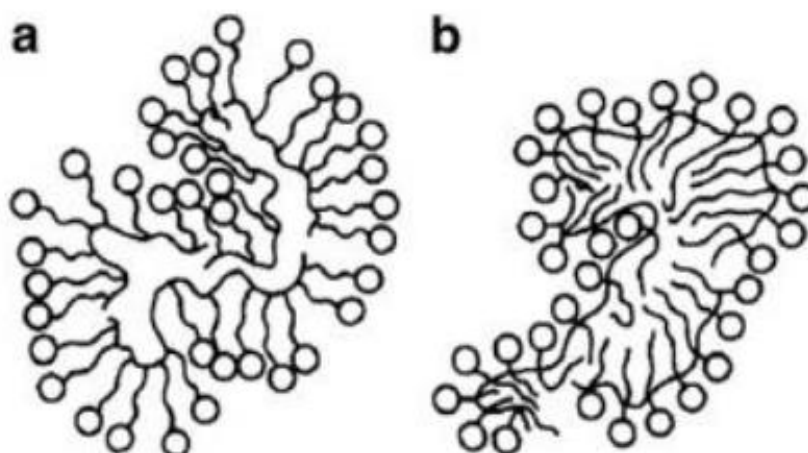
Figura 13: Modelo de polimerização micelar. a) tipo T e b) tipo H.



Fonte: (HAMID e SHERRYNGTON, 1986).

Hamid e Sherrington (1987), posteriormente, relataram uma nova ideia de polimerização, sendo que os surfactantes catiônicos polimerizáveis não formam mais micelas convencionais (Figura 14) como foi abordado no trabalho anterior, devido a cinética de troca do surfactante catiônico polimerizável entre solução e micela serem muito mais rápida do que a polimerização.

Figura 14: Polimerização micelar em solução aquosa a) do tipo T b) do tipo H.



Fonte: (HAMID e SHERRINGTON, 1987).

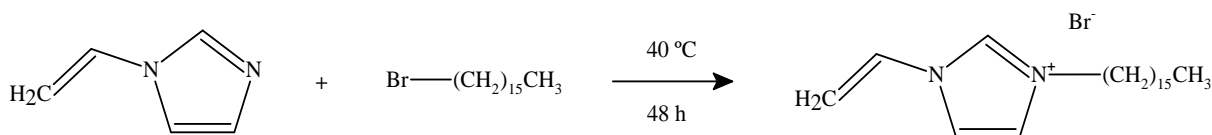
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico são descritos os métodos e materiais utilizados para a preparação do surfactante catiônico polimerizável, CVIMBr (brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio), as sínteses das sílicas híbridas CTA-MCM-41, CVIM-MCM-41 e as sílicas híbridas MCM-41 com diferentes proporções molares dos cátions CVIM⁺ e CTA⁺, assim como o efeito da radiação ultravioleta após as sínteses das sílicas CVIM-MCM-41 e CVIM/CTA-MCM-41, as caracterizações realizadas e as avaliações catalíticas. As planilhas utilizadas para a síntese do CVIMBr, as sínteses das sílicas híbridas MCM-41, os reagentes utilizados e o cromatograma encontram-se nos apêndices A e B, respectivamente.

4.1 Síntese do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr)

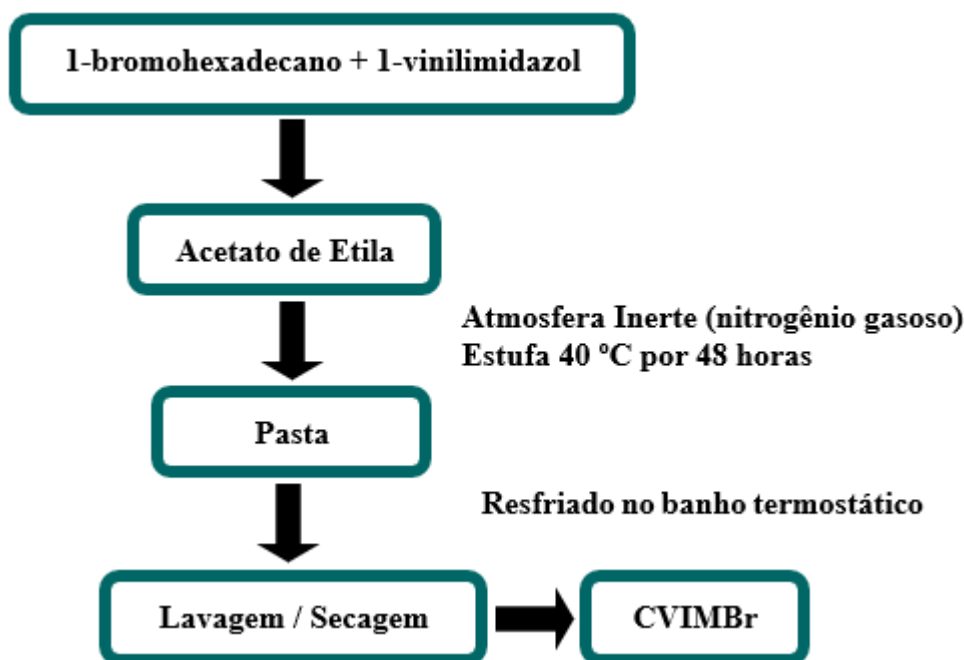
O brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr) foi sintetizado a partir da reação de quaternização entre o 1-vinilimidazol e o 1-bromohexadecano, apresentada na Figura 15. A metodologia utilizada foi baseada nos procedimentos descritos por Salomone et al., (1973) e consistiu em realizar a reação de quaternização, com razão equimolar entre os reagentes, usando o acetato de etila como solvente, 20% (v/v), sob atmosfera inerte. Inicialmente, 7,75 g de 1-vinilimidazol e 25,15 g de 1-bromohexadecano foram misturados em um cadinho de teflon. Em seguida, adicionou-se 5,89 g de acetato de etila à mistura e aplicou-se uma purga de gás nitrogênio ao cadinho, que foi imediatamente fechado e envolvido em um reator de aço inoxidável. Posteriormente, o reator encamisado colocado em uma estufa a 40 °C por 48 h. Ao final da reação, a mistura reacional foi resfriada em banho termostático a 15 °C por cerca de 40 min, durante a qual o sal cristaliza, formando uma pasta branca. Por fim, essa mistura foi filtrada com auxílio de vácuo e lavada três vezes com porções de 30 mL de acetado de etila para remover os reagentes iniciais não consumidos. O surfactante sólido foi seco à temperatura ambiente em desumidificador, com auxílio de vácuo por 72 h, dando um rendimento de cerca de 60%. O fluxograma da síntese do surfactante CVIMBr está ilustrado na Figura 16.

Figura 15: Quaternização entre 1-vinilimidazol e 1-bromohexadecano para obtenção do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazol (CVIMBr).



Fonte: a autora

Figura 16: Fluxograma da síntese do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr).



Fonte: a autora.

4.2 Síntese das sílicas híbridas CTA-MCM-41 e CVIM-MCM-41

A sílica híbrida CTA-MCM-41 foi sintetizada a partir dos procedimentos descritos por Araújo et al., (2013) , utilizando uma mistura reacional com composição molar $1\text{ SiO}_2: 12,5\text{ NH}_3: 0,4\text{ CTABr}: 174\text{ H}_2\text{O}: 4\text{ EtOH}$.

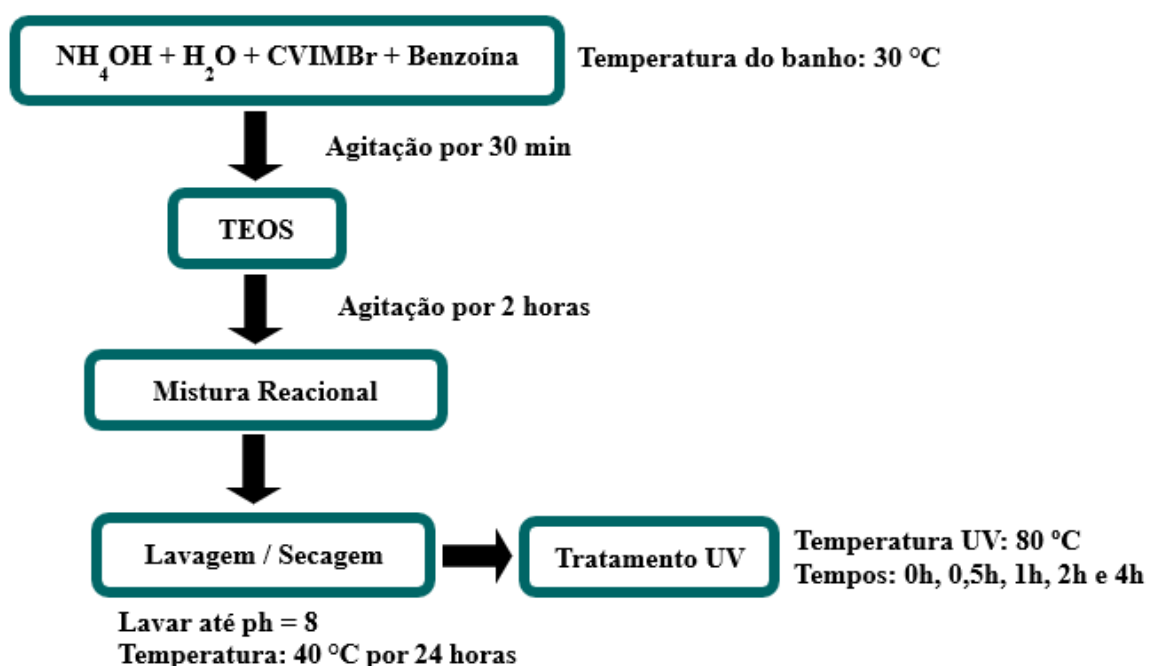
A síntese da sílica híbrida CVIM-MCM-41, por outro lado, foi realizada a partir de adaptações feitas no procedimento de Araújo et al., (2013), acrescentando na mistura reacional, a benzoína como iniciador para a futura polimerização. A composição molar da mistura reacional para a síntese da sílica híbrida CVIM-MCM-41 foi a seguinte:

$1\text{ SiO}_2: 12,5\text{ NH}_3: 0,4\text{ CVIMBr}: 0,008\text{ benzoína}: 174\text{ H}_2\text{O}: 4\text{ EtOH}$ (Equação1)

A síntese da CVIM-MCM-41 foi executada em um reator batelada de vidro, encamisado, conectado a um banho termostático, com temperatura fixada em 30 °C. Inicialmente, colocou-se a solução de NH_4OH no reator adicionando-se água destilada necessária para atingir-se a quantidade de indicada na Equação 1. A seguir dissolveu-se por 40 min, sob agitação, o surfactante (CVIMBr) e o fotoiniciador (benzoína) nessa solução de NH_4OH . Posteriormente, adicionou-se vagarosamente a fonte de sílica (TEOS) e manteve-se o sistema sob agitação por 2 h. Após esse processo, o precipitado foi filtrado, lavado com água destilada até atingir pH próximo a 8 e destinado à secagem em estufa por 24 horas a 40 °C.

Posteriormente a amostra foi dividida em outras partes iguais, colocadas em vidros de relógios e submetidas a radiação ultravioleta ($\lambda = 280 - 100 \text{ nm}$) em diferentes tempos (0,5, 1, 2 e 4 horas), deixando separado uma parte dessa amostra para o tempo 0 horas (sem sofrer radiação ultravioleta). A Figura 17 apresenta um fluxograma das etapas descritas acima, utilizados para a obtenção da sílica híbrida CVIM-MCM-41.

Figura 17: Fluxograma da síntese da sílica híbrida CVIM-MCM-41 com radiação ultravioleta pós síntese.



Fonte: a autora.

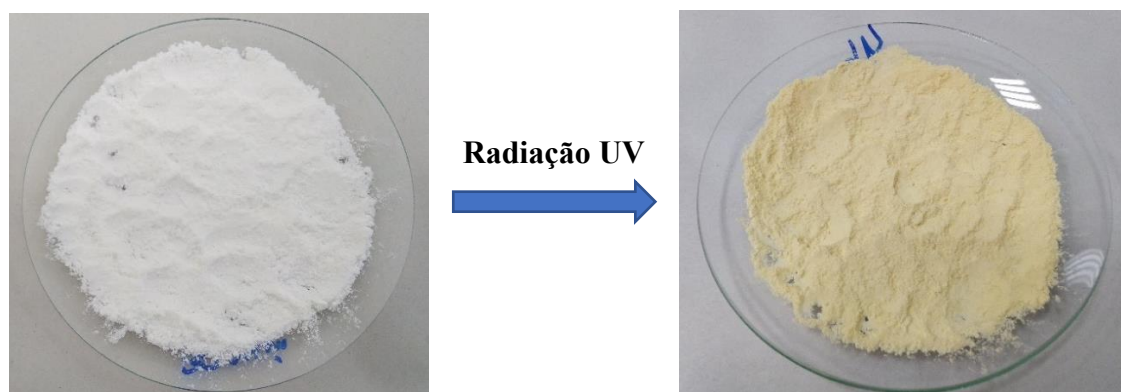
A Figura 18 ilustra o método de irradiação nas sílicas híbridas CVIM-MCM-41, utilizando uma câmara de radiação ultravioleta (UV), assim como o efeito antes e após a submissão de irradiação dessas sílicas

Figura 18: a) Câmara de radiação ultravioleta (UV) e b) CVIM-MCM-41 antes e após a radiação UV.

a)



b)



Fonte: a autora.

4.3 Síntese das sílicas híbridas na presença de dois cátions: CVIM⁺ e CTA⁺

Face aos resultados obtidos com as sílicas CVIM-MCM-41, expostos mais adiantes, foram feitas sínteses de sílicas contendo uma mistura de ambos os cátions, CVIM⁺ e CTA⁺, conforme apresentado na Equação 2. Essas sílicas híbridas CVIM-CTA-MCM-41 foram sintetizadas a partir de adaptações feitas nos procedimentos descritos anteriormente, utilizando misturas reacionais contendo ambos os cátions em proporções molares x e y , respectivamente, de forma que $x + y = 0.4$ e $z/x = 0.02$:



As sínteses foram executadas utilizando o mesmo sistema operacional descrito anteriormente. Inicialmente, seguindo as proporções indicadas na Tabela 1, dissolveu-se

os surfactantes CVIMBr e CTABr e o fotoiniciador (benzoína) na solução de NH_4OH , sob agitação e temperatura constante por 40 min. Posteriormente, adicionou-se vagarosamente a fonte de sílica (TEOS) e manteve-se o sistema sob agitação e temperatura constantes por 2 h. Após esse processo as sílicas foram filtradas e lavadas com água destilada até atingirem pH próximo a 8 e secas em estufa com ventilação por 24 horas a 40 °C.

4.4 Polimerização das sílicas contendo o cátion CVIM^+

As sílicas híbridas contendo o cátion CVIM^+ foram destinadas a tratamento com radiação ultravioleta ($\lambda = 280 - 100 \text{ nm}$) com diferentes tempos de irradiação (0,5 h, 1 h, 2 h e 4 h). As sílicas contendo misturas do cátion CVIM^+ com o cátion CTA^+ foram submetidas a tratamento com a mesma radiação ultravioleta por um período de uma hora.

As sílicas híbridas receberam um código conforme apresentado na Tabela 1, com o seguinte formato: CV-X-Y, onde, $X = \text{CVIM}^+ / (\text{CVIM}^+ + \text{CTA}^+)$ é a fração do cátion CVIM^+ na sílica híbrida e Y é o tempo de radiação ultravioleta em horas.

Tabela 1. Nomenclatura das sílicas híbridas CVIM sintetizadas.

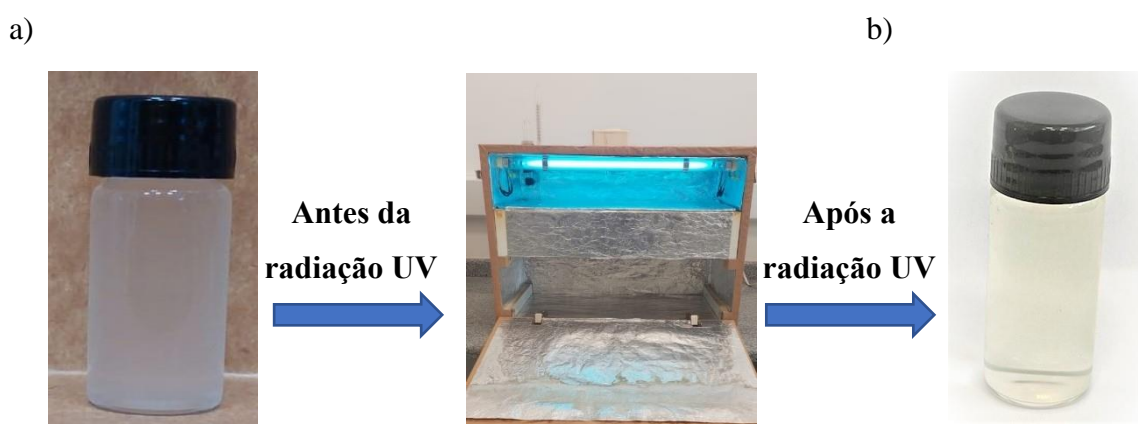
Sílica Híbrida	Código	Quantidade de CVIM^+	Quantidade de CTA^+	Tempo de radiação (h)
CTA-MCM-41	CV-0-0	0	1	0
CVIM-MCM-41-0h	CV-1-0	1	0	0
CVIM-MCM-41-0,5h	CV-1-0,5	1	0	0,5
CVIM-MCM-41-1h	CV-1-1	1	0	1
CVIM-MCM-41-2h	CV-1-2	1	0	2
CVIM-MCM-41-4h	CV-1-4	1	0	4
10 CVIM-MCM-41-1h	CV-0,1-1	0,1	0,9	1
30 CVIM-MCM-41-1h	CV-0,3-1	0,3	0,7	1
50 CVIM-MCM-41-1h	CV-0,5-1	0,5	0,5	1

Fonte: a autora.

4.5 Curva de Polimerização

A curva de polimerização foi executada em um béquer de vidro. Inicialmente, adicionou-se água destilada, a seguir colocou-se o surfactante (CVIMBr) e o fotoiniciador (benzoína) e manteve-se o sistema sob agitação até a solubilização. Após esse processo, retirou-se alíquotas e adicionou-se em vials de vidro de 5ml. Posteriormente as amostras foram submetidas a radiação ultravioleta ($\lambda = 280 - 100 \text{ nm}$) em diferentes tempos (0,5, 1, 2 e 4 horas), através da câmara de radiação ultravioleta (Figura 18a). A Figura 19 ilustra as amostras antes e após a radiação ultravioleta no tempo de 4 horas.

Figura 19: Amostras antes e após o tempo de radiação ultravioleta: a) 0h-UV e b) 4h UV.



Fonte: a autora.

4.6 Caracterizações

As técnicas realizadas para as caracterizações neste trabalho estão descritas abaixo, assim como os equipamentos e as condições utilizadas em cada análise.

4.6.1 Difratometria de raios X (DRX)

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou mesma fase) vão depender da diferença do caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. A difração produz um máximo de interferência de ordem “n” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg (Equação 3). A Lei de Bragg considera apenas a distância

interplanar entre planos (hkl) os quais perfazem um ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao ângulo do feixe refratado (CULLITY, 1978).

$$\text{Lei de Bragg} \quad n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Equação 3})$$

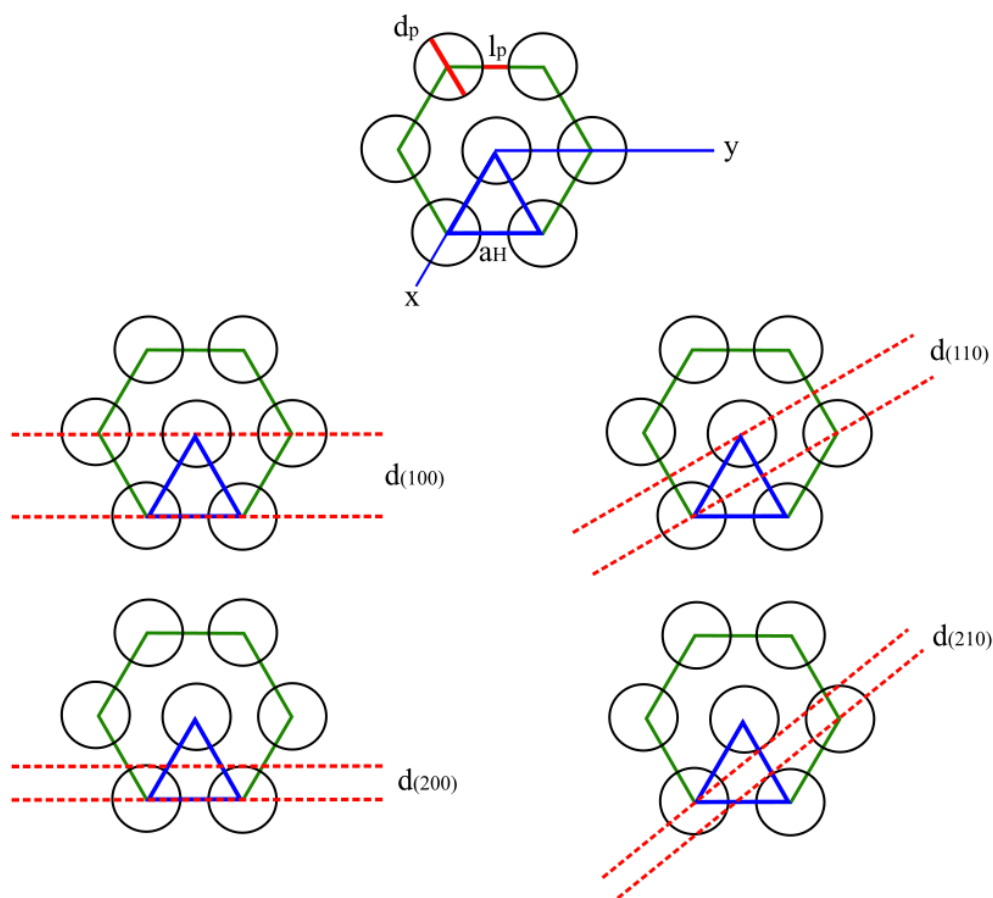
Por definição: λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418$ nm); d é a distância interplanar (planos hkl); θ é o ângulo de Bragg (em radianos) medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos; e n é uma constante ($n = 1$).

A partir da Lei de Bragg foi possível relacionar e obter a equação para calcular a distância interplanar relativa ao plano (100) (d_{100}), conforme mostrado na Equação 4 e através de uma relação geométrica de triângulos (demonstrado pela Figura 20) foi determinado o parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) das sílicas híbridas mesoporosas, em nanômetros (nm) (Equação 5).

$$d_{100} = \frac{0,15418}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad (\text{Equação 4})$$

$$a_H = \frac{d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 5})$$

Figura 20: Representação esquemática do arranjo hexagonal das sílicas híbridas MCM 41.



Fonte: Adaptado de CARDOSO; SILVA; ZAPELINI (2018).

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para analisar as estruturas das sílicas híbridas. Essa análise foi executada em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 0,15418$ nm), velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e faixa de varredura de $1,0^\circ < 2\theta < 10^\circ$, tamanho do passo de 0,01, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e os difratogramas foram obtidos por meio do método do pó utilizando um porta-amostra padrão. O equipamento está instalado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

4.6.2 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) foi utilizada para quantificar o teor de cátion orgânico contido nos mesoporos das sílicas híbridas. A análise foi realizada em um equipamento da marca TA Instruments modelo SDT-Q600. Para tanto, foram pesados cerca de 10 mg de amostra em um cadinho de alumina e aquecidos da temperatura ambiente até 850°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético, com vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A perda de massa de material orgânico foi utilizada para calcular a quantidade de mols de cátions CTA^+ e cátions CVIM^+ presentes nos materiais, conforme apresentado nas Equações 6 e 7.

$$n_{\text{CTA}^+} = \frac{\left(\frac{R_{\text{II}} + R_{\text{III}}}{100} \right)}{\text{MM}_{\text{CTA}^+}} \quad (\text{Equação 6})$$

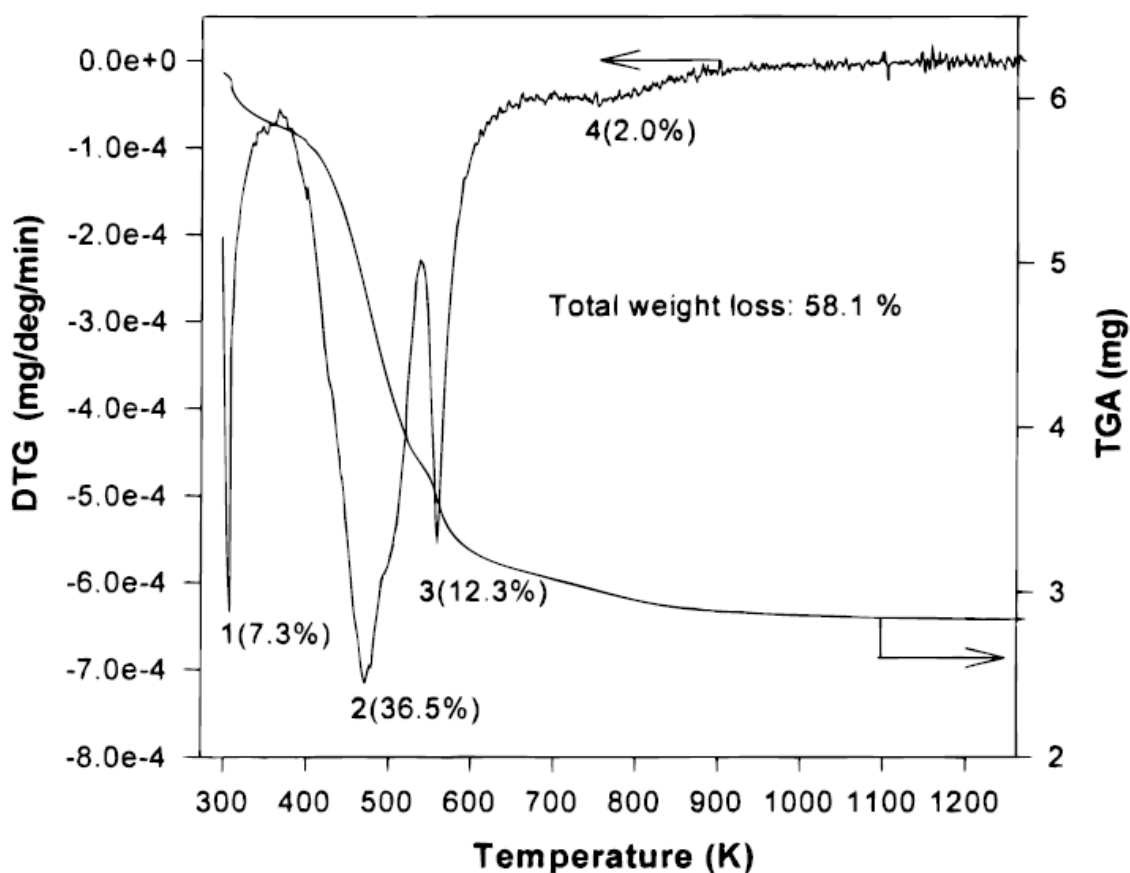
$$n_{\text{CVIM}^+} = \frac{\left(\frac{R_{\text{II}} + R_{\text{III}}}{100} \right)}{\text{MM}_{\text{CVIM}^+}} \quad (\text{Equação 7})$$

Nessas equações, n_{CTA^+} é o número de mols do cátion CTA^+ presente na sílica híbrida CTA-MCM-41 ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$); n_{CVIM^+} é o número de mols do cátion CVIM^+ presente nas sílicas híbridas CVIM-MCM-41 ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$); R_{II} e R_{III} são as porcentagens de perda de matéria orgânica das sílicas híbridas obtidas pela termogravimetria (%); MM_{CTA^+} é a massa molar do cátion CTA^+ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e $\text{MM}_{\text{CVIM}^+}$ é a massa molar do cátion CVIM^+ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A técnica de termogravimetria foi realizada em um equipamento da TA Instruments modelo SDT-Q600 V20.9 e está instalado no Laboratório LACAp que pertence ao Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). A massa utilizada foi entre 5 e 10 mg e foi pesada em um cadinho de alumina, com um aquecimento da temperatura entre 30 e 850 °C, com uma taxa de aquecimento 10 °C/min em atmosfera oxidante (ar sintético) a 30 mL/min.

Segundo Zhao et al., (1997), a Figura 21 ilustra um termograma típico da MCM-41 e que foram apresentadas as seguintes regiões de perdas de massa.

Figura 21: ATG e DTG da MCM-41 sintetizada com o surfactante CTABr.



Fonte: Zhao et al., (1997).

- Região 1: Temperatura em 323 K, está associado à água fisicamente adsorvida;
- Região 2: Temperatura em 473 K, está relacionado a decomposição do surfactante.
Decomposição de Hoffman $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+ \rightarrow C_{16}H_{32} + (N(CH_3)_3) + H^+$

- Região 3: Temperatura em 563 K, está associada a combustão das espécies de carbono remanescentes (trimetilamina adsorvida, carbono residual e/ou depositado);
- Região 4: Temperatura em 753 K, está relacionada com a desidroxilação dos grupos SiOH.

A partir do artigo de Zhao et al., (1997), é possível calcular a perda de massa de cada região que foi identificada anteriormente, e obter os valores respectivos para a perda de massa do material orgânico e a percentagem de sílica (%SiO₂) contida em cada amostra, assim como a relação das massas delas em uma razão molar de cátion por sílica (Mcátions/Msílica) em cada material.

4.6.3 Espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A fim de confirmar a formação do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio, esse produto foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes no surfactante CVIMBr. A análise foi realizada utilizando o equipamento da Bruker, modelo Vertex 70, e o acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, detector DLaTGS com janela KBr. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio, 700 – 4000 cm⁻¹, utilizando resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras por análise.

4.6.4 Análise química elementar (CHN)

A análise química elementar (CHN) foi utilizada como intuito de confirmar a formação do surfactante brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio. Essa técnica foi utilizada para determinar as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes no surfactante CVIMBr. A análise foi realizada em um equipamento CHN Analyser 2400, Serie II da Perkin Elmer. Durante o processo, os gases da decomposição foram analisados por cromatografia a gás com um cromatógrafo equipado com detector TCD (detector de condutividade térmica).

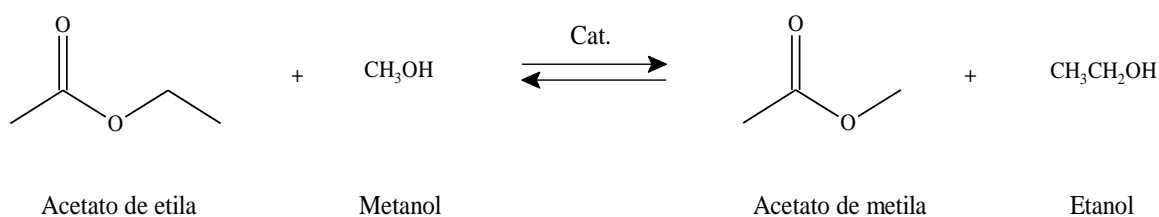
4.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar a morfologia das sílicas híbridas MCM-41 sintetizadas com diferentes surfactantes catiônicos, para verificar a forma e o tamanho das partículas. As amostras em suspensões foram preparadas pela adição de 20 mg de catalisador em metanol, realizando a dispersão por meio de ultrassom por 30 min. Posteriormente, alíquotas do sobrenadante foram pingadas em um porta-amostras até a deposição do sólido e evaporação completa do solvente. As micrografias foram adquiridas por um elétron XL FEG microscópio, operado a uma voltagem de 5 kV. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE – DEMA), da Universidade Federal de São Carlos.

4.7 Avaliação catalítica

As sílicas híbridas contendo cátions orgânicos CTA⁺ e CVIM⁺ foram avaliadas cataliticamente na reação modelo de transesterificação do acetato de etila com o metanol (Figura 22), seguindo os procedimentos descritos por Araújo et al., (2013).

Figura 22: Reação modelo de transesterificação de monoéster.

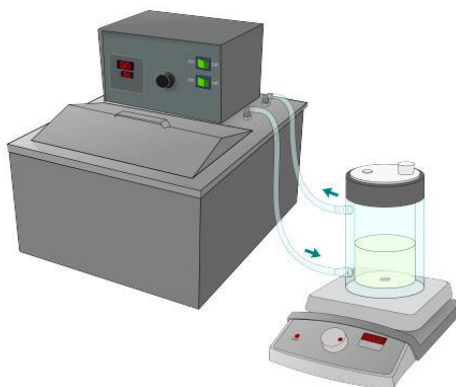


Fonte: a autora.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada encamisado com capacidade volumétrica de 35 ml e com um volume de mistura reacional de 30 ml, sob agitação magnética, conectado a um banho termostático para controle da temperatura. As cinéticas reacionais foram realizadas a 30 °C por 120 min, utilizando razão molar 6 metanol: 1 acetato de etila e 4% de massa de catalisador em relação à massa total dos reagentes.

As sílicas híbridas também foram testadas em 5 ciclos de uso sequenciais, utilizando um reator batelada encamisado com capacidade volumétrica de 150 ml e com um volume de mistura reacional de 95 ml, com as mesmas condições reacionais e fixando o tempo reacional em 1h. Ao longo das reações, alíquotas de 0.3 mL foram retiradas do reator, separadas do catalisador utilizando microfiltro (Millex-LG 0.20 μm /13 mm de diâmetro) contendo uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE), e destinadas a análises cromatográficas. As alíquotas foram analisadas em um cromatógrafo a gás (modelo GC 2010, Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com uma coluna RTX-1 (30 m \times 0,32 mm \times 0,10 μm) com fase estacionária de polissiloxano e um detector de ionização de chama (FID), utilizando hélio como gás de arraste. A Figura 23 ilustra o esquema do sistema reacional utilizado nas avaliações catalíticas.

Figura 23: Esquema ilustrativo do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.



Fonte: Barbosa (2014).

4.8 Cálculos da frequência da reação (TOF)

O *turnover frequency* (TOF), parâmetro que relaciona a atividade catalítica por mol de sítios do catalisador, foi calculado conforme descrito por Silva et al., (2019), utilizando a Equação 8. O cálculo proposto, $\overline{\text{TOF}}_0$, foi realizado no início da reação ($t = 0$ min) e considera que todos os sítios presentes no catalisador são acessíveis. A taxa de reação em $t = 0$ min foi obtida pelo ajuste de curvas parabólicas aos pontos das curvas cinéticas. O número de mols de sítios presentes no catalisador foi estimado considerando que cada sítio básico silóxi (SiO^-) é compensado por um cátion CTA^+ ou CVIM^+ . Portanto, considerou-

se que o número de mols de sítios catalíticos é igual ao número de mols de cátions CTA⁺ ou CVIM⁺ presentes nas sílicas híbridas, obtidos através da termogravimetria.

$$\overline{\text{TOF}}_0 \left(\frac{\text{mol}_{\text{Acetato de etila}}}{\text{mol}_{\text{sítios}} \cdot \text{min}} \right) = \frac{\left(\frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0}}{100} \right) \cdot n_{\text{Acetato de etila } 0}}{m_{\text{cat}} \cdot n_{\text{sítios}}} \quad (\text{Equação 8})$$

Nessa equação, $\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0}$ é a taxa de reação em $t = 0 \text{ min}$ (min^{-1}); $n_{\text{Acetato de etila } 0}$ é o número de mols de acetato de etila adicionados ao reator em $t = 0 \text{ min}$ (mol); m_{cat} é a massa de catalisador adicionada ao reator em $t = 0 \text{ min}$ (g) e $n_{\text{sítios}}$ é o número de mols de sítios presentes no catalisador ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese do brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr)

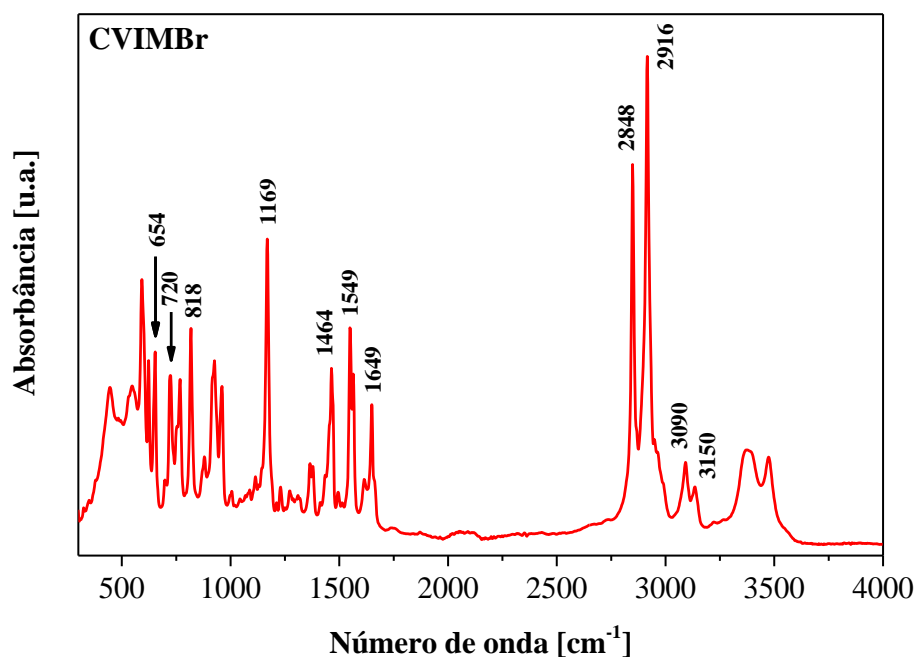
O espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do produto da quaternização (Figura 15), encontra-se na Figura 24.

Comparando esse espectro com o apresentado por Pillai e Mandal (2020), o produto policvim apresentou resultados semelhantes com várias bandas vibracionais, algumas delas semelhantes às bandas vibracionais ao do CVIMBr.

De acordo com a literatura, as bandas nas regiões de 654 cm^{-1} ; 720 cm^{-1} ; 818 cm^{-1} ; 1169 cm^{-1} ; 1464 cm^{-1} ; 1549 cm^{-1} ; 1649 cm^{-1} ; 3090 cm^{-1} ; 3150 cm^{-1} correspondem as vibrações que ocorrem nas ligações de grupos presentes na cabeça polar do surfactante, anel imidazólio e grupo vinila. Já as bandas em 2848 cm^{-1} e 2916 cm^{-1} correspondem as vibrações nas ligações presentes na cauda apolar do surfactante (PILLAI; MANDAL, 2020; HOLMES et al., 1998; TALU et al., 2015; SISTI et al., 2012; PEÑALBER et al., 2013)

As bandas nas regiões de 654 cm^{-1} ; 720 cm^{-1} e 818 cm^{-1} são características de estiramentos das ligações C-N, presentes no anel imidazólio (PILLAI; MANDAL, 2020; TALU et al., 2015). As bandas nas regiões de 1169 cm^{-1} ; 1464 cm^{-1} ; 3090 cm^{-1} e 3150 cm^{-1} correspondem a estiramentos simétricos, assimétricos e vibrações de flexão das ligações C-H presentes no anel do imidazólio (PILLAI; MANDAL, 2020; TALU et al., 2015; PEÑALBER et al., 2013). As bandas em 1169 cm^{-1} e 1464 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos simétricos e vibrações de flexão, respectivamente, de qualquer ligação C-H.

Já as bandas nas regiões de 3090 cm^{-1} e 3150 cm^{-1} são específicas, e correspondem a estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, das ligações C-H presentes no anel do imidazólio nos carbonos que estão ligados por dupla ligação ($C = C$), tornando o anel imidazólio inclinado para fora do plano de superfície (PEÑALBER et al., 2013). A banda em 1649 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação $C = C$, ligação dupla na cabeça polar do surfactante CVIMBr, que pode ser quebrada para gerar o polímero policvim (PILLAI; MANDAL, 2020; TALU et al., 2015; SISTI et al., 2012). Por fim, as bandas 2848 cm^{-1} e 2916 cm^{-1} são típicas de alongamentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 presentes na cauda apolar do surfactante CVIMBr (HOLMES et al., 1998).

Figura 24: Espectro de FTIR do brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (CVIMBr).

Fonte: a autora.

O espectro de infravermelho do produto da quaternização indicou características esperadas das bandas para o CVIMBr. No entanto essa análise sozinha não fornece todas as informações completas referente a estrutura química desse surfactante catiônico, sendo necessário outras análises que possam confirmar a formação desse surfactante.

A partir da análise química elementar CHN do produto da quaternização (Figura 15) foi possível obter as porcentagens de C, H e N e calcular as proporções molares conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Razões molares obtidas por análise química elementar CHN para CVIMBr.

CVIMBr	Razões molares			
	C/N	C/H	H/N	Br/N
Teórico	10,5	0,53	21,4	0,50
Experimental	11,2	0,54	19,5	0,51

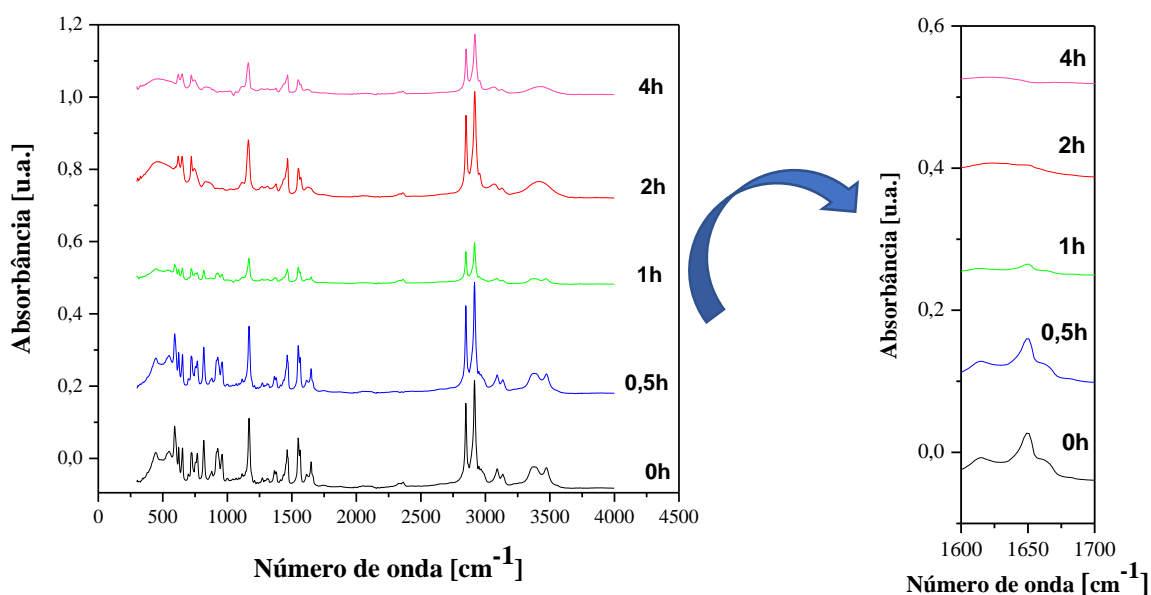
Os dados apresentados na Tabela 2 indicam que o produto sintetizado nesse trabalho apresentou um resultado condizente com o surfactante CVIMBr, pois foi possível observar

que a relação das proporções molares de C, H e N obtidos experimentalmente mostraram bem próximos aos valores teóricos, constatando a síntese do mesmo, tal como comprovado também por Pillai e Mandal (2020) e por Salamone et al., (1973).

As amostras da curva de polimerização foram analisadas pela técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O espectro dessas amostras, encontra-se na Figura 25.

A banda 1649 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação C = C, ligação dupla na cabeça polar do surfactante CVIMBr, onde corre a polimerização (PILLAI; MANDAL, 2020; TALU et al., 2015; SISTI et al., 2012). A partir do espectro, observou-se que com o aumento do tempo de radiação ultravioleta essa banda diminui a intensidade, apresentando resultados satisfatórios e comprovando a polimerização.

Figura 25: Espectro de FTIR obtido na curva de polimerização..



Fonte: a autora.

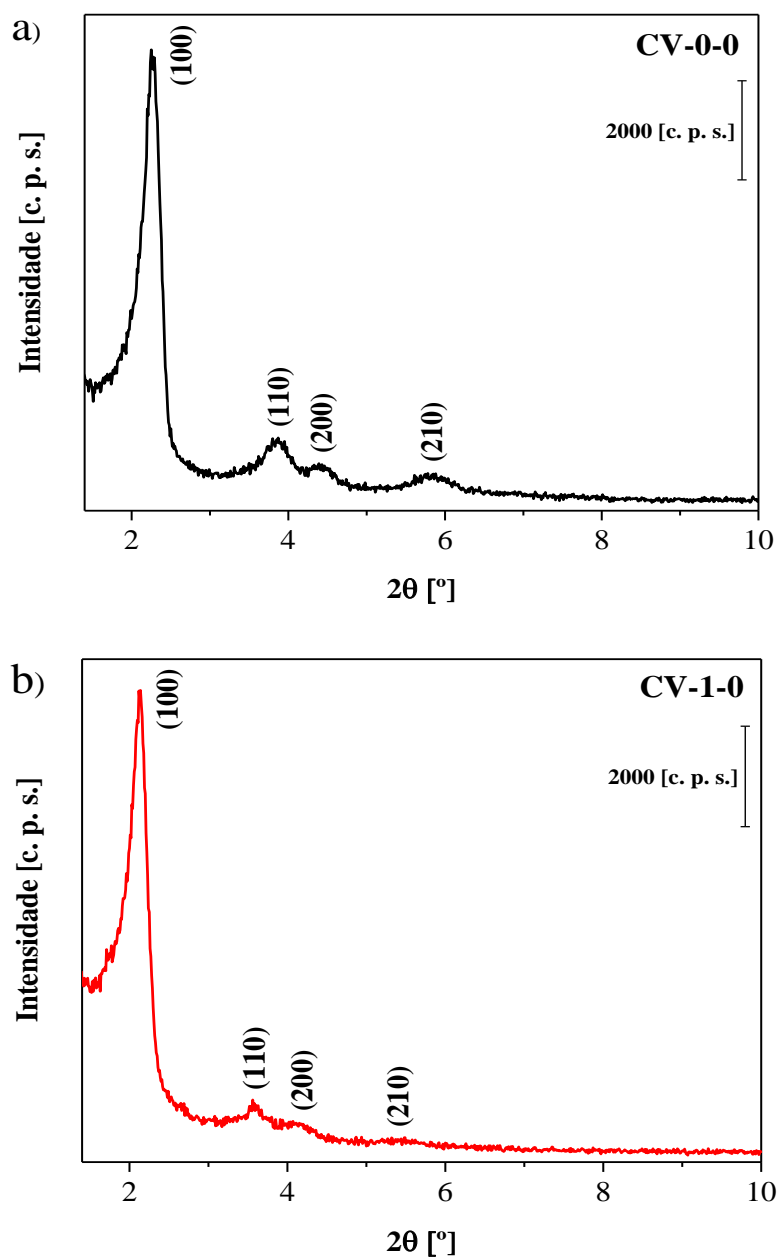
5.2 Sílicas híbridas CTA-MCM-41 e CVIM-MCM-41

A Figura 26 apresenta os difratogramas de raios X das sílicas híbridas sintetizadas utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio (Figura 26a) e o brometo de 1-cetil-3-vinilimidazólio (Figura 26b), as quais são denominadas de CV-0-0 e CV-1-0, conforme especificado na Tabela 1. Conforme reportado na literatura, os difratogramas de estruturas do tipo MCM-41 devem apresentar de três a sete picos, com planos de difração

(100), (110), (200), (210), (300), (220) e (310), e relação fixa entre as distâncias interplanares (BECK ET AL., 1992; CAI ET AL., 1999; KHUSHALANI ET AL., 1996).

Dessa forma, ambos difratogramas apresentaram um perfil com os quatros principais picos, correspondentes aos planos (100), (110), (200) e (210), típicos da estrutura MCM-41, indicando que as amostras apresentaram uma estrutura de organização hexagonal.

Figura 26: DRX (a) da sílica híbrida CV-0-0 e (b) sílica híbrida CV-1-0.



Fonte: a autora.

No apêndice C são apresentados os difratogramas das sílicas híbridas submetidas a diferentes tempos de radiação ultravioleta (Figura C.1). Comparados com os difratogramas das sílicas não irradiadas (Figura 26) os resultados mostram que não houve mudança perceptível nas sílicas irradiadas, indicando que não houve alteração nas estruturas típicas da MCM-41.

A Tabela 3 apresenta as distâncias interplanares dos principais picos de difração atribuídos aos planos de (100), (110), (200) e (210) para cada uma das sílicas híbridas. Comparando os resultados da sílica sintetizada com o cátion $CVIM^+$ (CV-1-0) com a sintetizada com o cátion CTA^+ (CV-0-0) observa-se que as distâncias interplanares da primeira são maiores, em decorrência do maior volume do cátion $CVIM^+$.

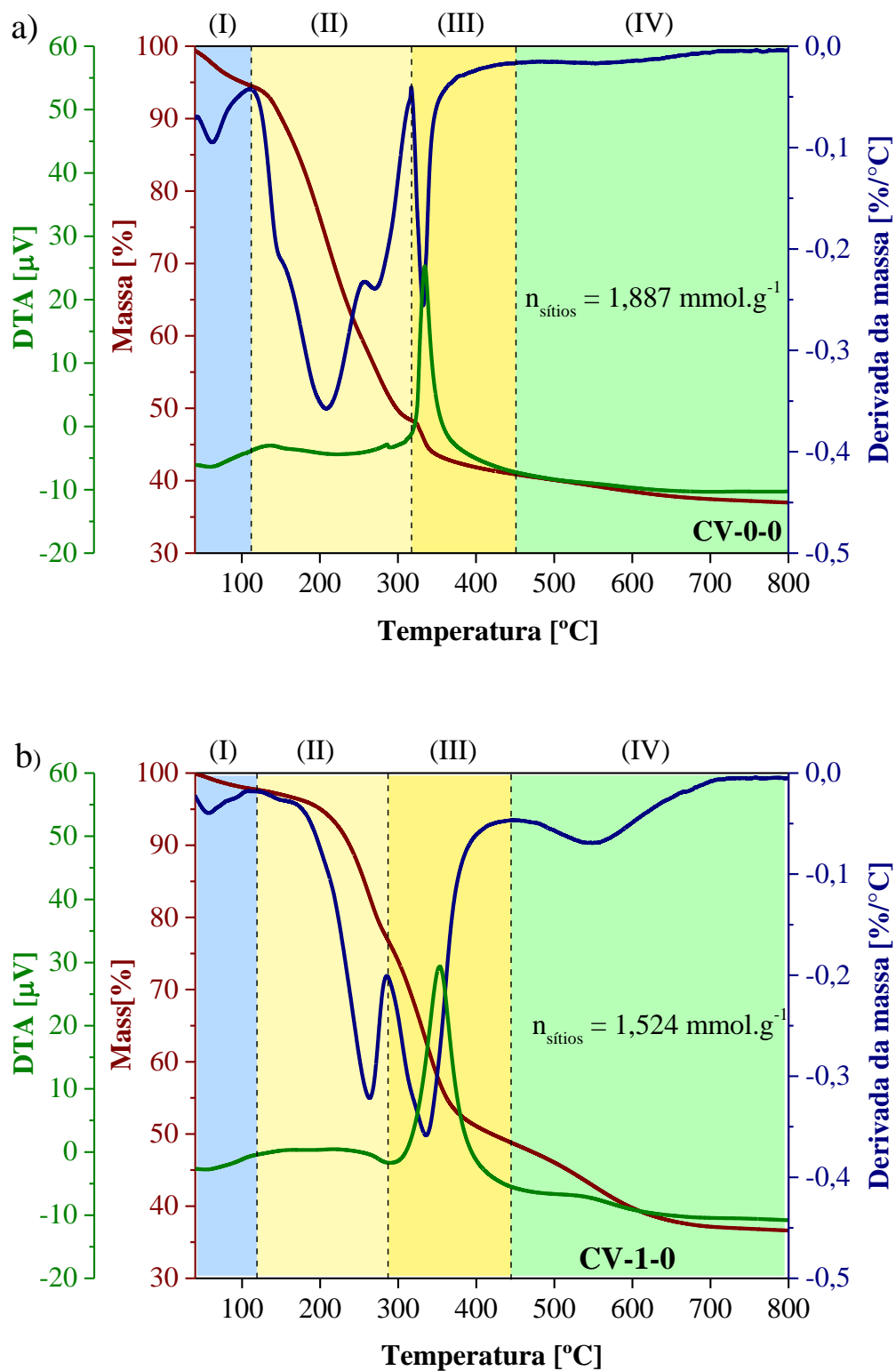
A Tabela C.1 do apêndice C, apresenta as distâncias interplanares dos principais picos de difração das sílicas híbridas CVIM-MCM-41, submetidas a diferentes tempos de radiação ultravioleta.

Tabela 3. Cálculos das distâncias interplanares para os planos (100), (110), (200) e (210).

Sílica Híbrida	Cátion	Parâmetros			
		d_{100} (nm)	d_{110} (nm)	d_{200} (nm)	d_{210} (nm)
CV-0-0	CTA^+	3,9	2,3	2,0	1,5
CV-1-0	$CVIM^+$	4,1	2,5	2,1	1,6

As sílicas híbridas CTA -MCM-41 e $CVIM$ -MCM-41 com diferentes tempos de radiação ultravioleta (UV) foram submetidas à análise termogravimétrica sob atmosfera oxidante. A Figura 27, apresenta os termogramas (TGA), a derivada da perda de massa (DTG) e a diferença da temperatura (DTA) das sílicas híbridas CTA -MCM-41 (CV-0-0) (Figura 27a) e $CVIM$ -MCM-41-0h (CV-1-0) (Figura 27b). Na Figura C.2 do apêndice C estão apresentados os termogramas das demais sílicas $CVIM$ -MCM-41 com diferentes tempos de radiação ultravioleta.

Figura 27: Termogramas das sílicas híbridas (a) CTA-MCM-41 (CV-0-0) e (b) sílica híbrida CVIM-MCM-41-0h (CV-1-0) aquecida sob atmosfera oxidante.



Fonte: a autora.

Os TGA de todas as sílicas híbridas mostraram quatro regiões de perda de massa e esses resultados são similares aos relatados por Zhao et al., (1997), ou seja:

Na primeira região, até 150 °C, há a perda de massa devido à dessorção de água fisicamente adsorvida, e esse comportamento foi observado tanto para as amostras CTA-MCM-41 como para a CVIM-MCM-41.

A segunda região, com temperaturas entre 150 °C e 320 °C, corresponde à decomposição dos cátions que se encontram no interior dos poros da sílica: o CTA⁺ no caso da sílica CTA-MCM-41 e o CVIM⁺ para as sílicas CVIM-MCM-41. Segundo Zhao et al., (1997), nessa região ocorre a decomposição de Hoffman do cátion CTA⁺ de acordo com a reação apresentada na Equação 9. Analogamente, provavelmente a decomposição do cátion CVIM⁺ na região II ocorra conforme apresentado na Equação 10: ou seja, se decompõe em hexadeceno e imidazol.



A região III, com temperaturas na faixa entre 320 °C e 450 °C, é atribuída à oxidação dos compostos orgânicos, provavelmente polímeros formados pela reação das olefinas na presença de um próton, apresentados nas Equações 9 e 10. Segundo Zhao et al., (1997), nesta combustão forma-se dióxido de carbono e água, e o processo exotérmico pode ser observado pela curva de DTA que se forma nessa região. A hipótese da formação de polímeros nessa região está baseada no fato de que a quantidade de material oxidado ser muito maior para o cátion CVIM⁺ do que para o CTA⁺, sendo que probabilidade de ocorrer polimerização, no primeiro, ser muito maior pela presença do grupo vinila.

Finalmente, na região IV com temperaturas superiores a 450 °C, ocorre a desidroxilação dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) presentes na estrutura das sílicas híbridas, com a liberação de água. Nos termogramas pode-se observar que a CVIM-MCM-41 possui uma quantidade de silanóis muito maior que a CTA-MCM-41, sugerindo que, devido a que o cátion CVIM⁺ ser muito maior que o CTA⁺, ele tem maior dificuldade de compensar a carga do ânion siloxi ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$) os quais, permanecem, portanto na sua forma de silanol. Os termogramas das sílicas híbridas CVIM-MCM-41 submetidas a diferentes tempos e irradiação UV, encontram-se na Figura C.2. do apêndice C e tiveram comportamento similar ao da Figura 27.

Através da análise termogravimétrica foi possível calcular a quantidade de cátions CTA^+ e CVIM^+ ocluídos nas sílicas. Para melhor entendimento, a Tabela 4 apresenta as perdas de massa (%) de cada região, sendo que a região I correspondente à perda de massa de água; a região II e III relativos à perda de massa de cátions orgânicos; a região IV se deve à desidroxilação dos grupos silanóis, conforme foram descritas e determinadas na Figura 27.

Tabela 4. Perdas de massa em cada região, SiO_2 residual (%) e a razão molar de [cátion]/ $[\text{SiO}_2]$ para cada sílica híbrida.

T (°C)	T<150	150<T<320	320<T<450	T>450	R _{II}	SiO ₂ (%)	$\frac{M_{\text{cátion}}}{M_{\text{Sílica}}}$
Sílicas	R _I (%)	R _{II} (%)	R _{III} (%)	R _{IV} (%)	+ R _{III} (%)		
CTA	5,4	46,2	7,5	3,9	53,7	36,9	0,31
CVIM-0h	2,4	20,7	27,8	12,5	48,4	36,7	0,25
CVIM-0,5h	2,7	19,8	27,7	11,9	47,6	37,8	0,24
CVIM-1h	2,7	19,5	28,5	12,0	48,0	37,3	0,24
CVIM-2h	2,6	39,8	8,6	13,7	48,4	35,2	0,26
CVIM-4h	2,2	18,8	29,7	13,8	48,5	35,5	0,26

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, observou-se que, nas sílicas híbridas com o cátion CVIM^+ e diferentes tempos de radiação, não houve mudança significativa no número total de cátions (região $\text{R}_{\text{II}}+\text{R}_{\text{III}}$). A partir dos percentuais de cátions orgânicos obtidos nessas regiões e considerando as Equações 6 e 7, obteve-se que o número de mols para cada um dos cátions foi: $n_{\text{CTA}^+} = 1,887 \text{ mmol.g}^{-1}$ de sílica híbrida e $n_{\text{CVIM}^+} = 1,524 \text{ mmol.g}^{-1}$ de sílica híbrida.

Supondo-se que o número total de mols de sítios catalíticos SiO^- presentes no catalisador seja igual ao número de mols de cátions CTA^+ , ou de CVIM^+ , então para sílica CTA-MCM-41 temos que o número de sítios silóxi vale $n_{\text{sítios},1} = n_{\text{SiO}^-} = 1,887 \text{ mmol.g}^{-1}$ e analogamente, para a sílica CVIM-MCM-41, $n_{\text{sítios},2} = n_{\text{SiO}^-} = 1,524 \text{ mmol.g}^{-1}$. Observa-se, portanto, que a sílica CTA-MCM-41 contém uma quantidade molar de cátions

23,8% maior em relação à sílica CVIM-MCM-41. Esse resultado provavelmente é consequência do maior volume poroso na sílica que contém os cátions CTA^+ .

De fato, os resultados de difratometria, apresentados na Tabela 3, mostram que essa sílica possui menor distância interplanar. Isso possibilitaria, para uma dada massa de sílica, a formação de maior número de poros e, portanto, a acomodação de maior quantidade de cátions CTA^+ .

Os resultados da análise térmica na região R_{IV} ($T > 450$ °C), apresentados na Tabela 4, mostram que a sílica CVIM-MCM-41-0h tem uma quantidade três vezes maior de silanóis, comparada com a sílica com o cátion CTA^+ . A formação de tal quantidade de silanóis pode ser explicada se supusermos que a cabeça do cátion CVIM^+ seja maior que a do cátion CTA^+ . Essa hipótese está baseada no fato de que, como observado, a distância interplanar da sílica CVIM-MCM-41-0h é maior que a da sílica CTA-MCM-41 . Portanto, a interação do cátion CVIM^+ com o ânion silóxi deve ser menor do que com o cátion CTA^+ . Consequentemente, isso levaria à formação de ânions silóxi mais fortemente básicos, ou seja, com maior possibilidade dele se transformar em silanóis, como mostrado na Equação 11:

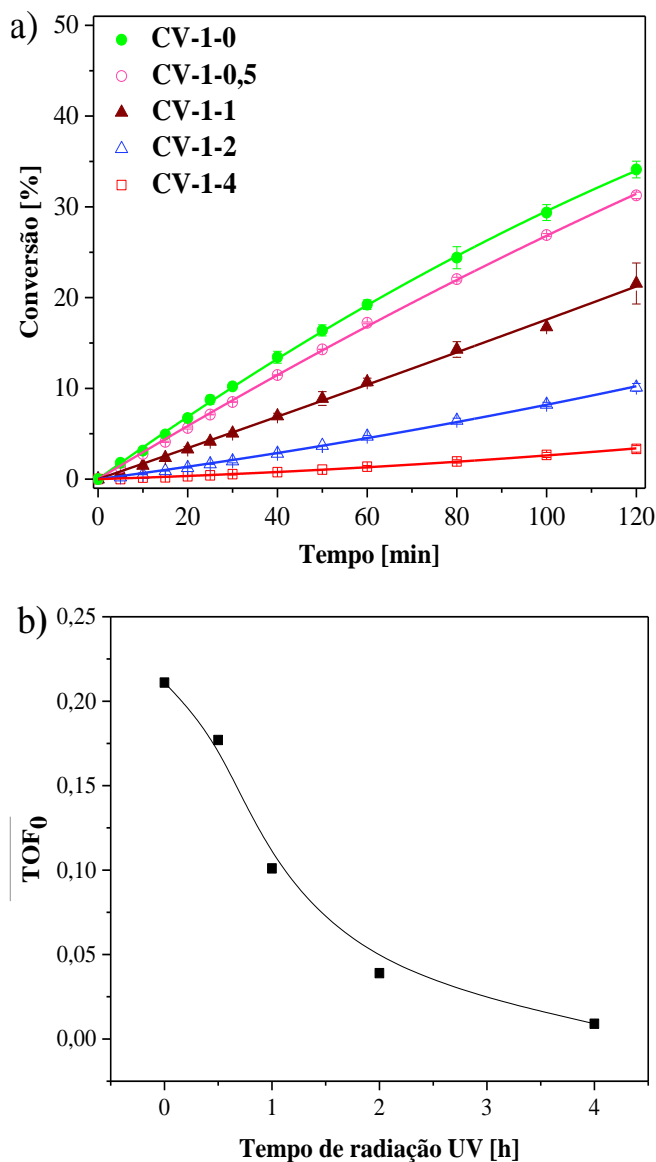


A hipótese, de que aumentando a cabeça do cátion ocorre a reação apresentada na Equação 11, é suportada pelo aumento da quantidade de silanóis com o aumento do tempo de irradiação UV na sílica CVIM-MCM-41 (região R_{IV} , da Tabela 4). Ou seja, com o aumento do tempo de radiação UV nessas sílicas, o cátion CVIM^+ se polimeriza gradualmente, formando cátions com cabeças cada vez maiores, diminuindo mais ainda a interação deles com os ânions silóxi.

5.3 Avaliação catalítica

A sílica híbrida sintetizada com o cátion CVIM^+ e submetida a diferentes tempos de radiação ultravioleta foi avaliada cataliticamente na reação modelo de transesterificação de monoéster, com as condições reacionais: 30 °C; 4% de massa de catalisador; 6 metanol: 1 acetato de etila; 120 min (Figura 22). Na Figura 28 são mostradas as curvas de conversão do acetato de etila em função do tempo de reação de transesterificação.

Figura 28: (a) Cinética da reação de transesterificação de acetato de etila usando catalisadores CVIM-MCM-41 e (b) Frequência inicial da reação $\overline{\text{TOF}}_0$, em função do tempo de radiação UV da sílica CVIM MCM-41.



Fonte: a autora.

Como pode-se observar, à medida em que se aumenta o tempo de radiação UV dessas sílicas, a sua atividade catalítica diminui. Conforme concluído nas análises térmicas, à medida que essas sílicas são submetidas a maiores tempos de radiação UV, a polimerização do cátion CVIM⁺ aumenta, tornando as cabeças desse surfactante cada vez maiores. Como já citado, nesse mesmo sentido, aumenta a protonação de ânions silóxi

transformando-os em silanóis e a consequente diminuição do número de sítios ativos. Portanto, a diminuição da atividade catalítica da sílica híbrida sintetizada com o cátion CVIM⁺, com o tempo de sua submissão à radiação UV, se deve à diminuição de sítios ativos.

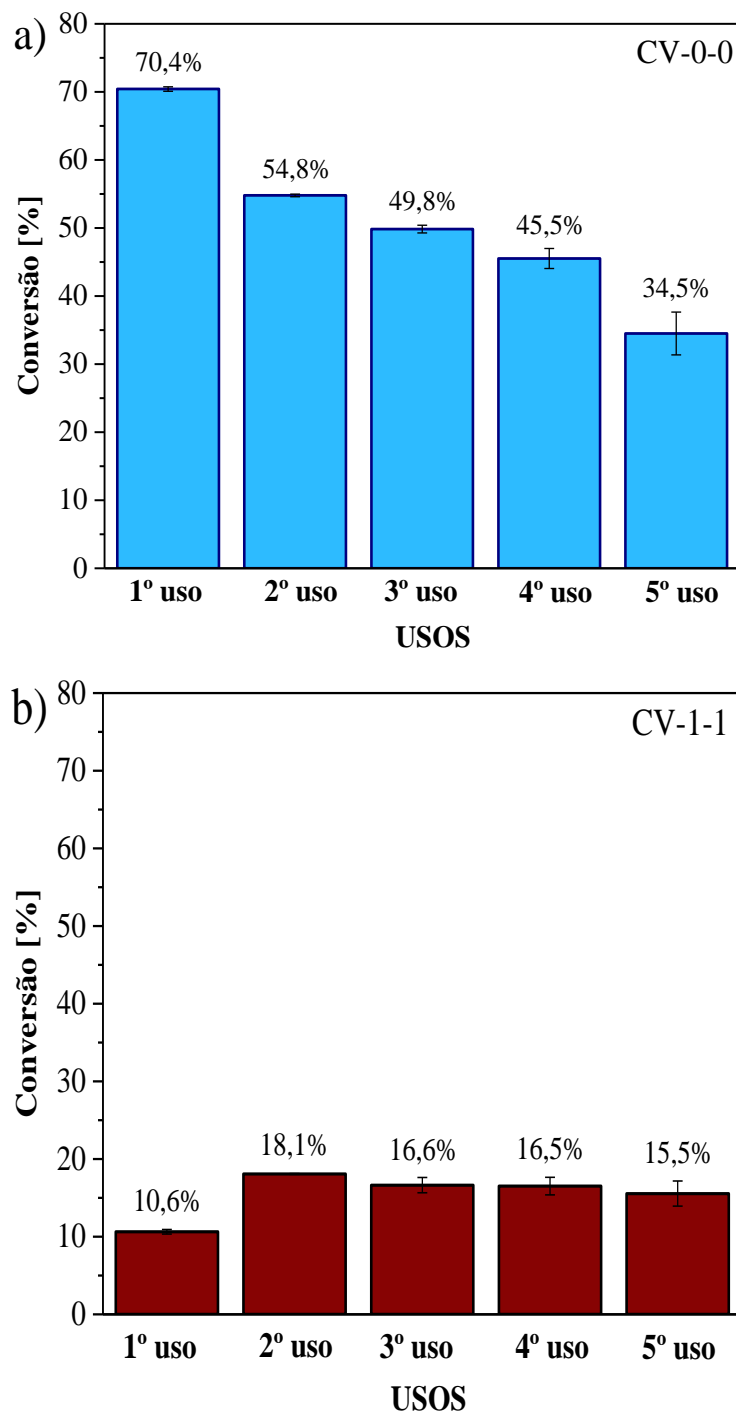
As curvas da cinética das reações catalisadas (Figura 28a) foram ajustadas a uma equação parabólica, estimando-se assim seus parâmetros *a* e *b* e o valor do fator de frequência no instante inicial da reação, $\overline{\text{TOF}}_0$. Os valores dos parâmetros *a* e *b*, assim como os coeficientes de correlação, estão apresentados na Tabela C.2 do apêndice C.

A Figura 28b apresenta o valor do $\overline{\text{TOF}}_0$ obtidos, em função do tempo de irradiação UV, mostrando que a atividade inicial da sílica CVIM-MCM-41 diminui e cai a valores muito baixos quando submetida a 4 horas de radiação UV. Esse resultado sugere que, em consequência do alto grau de polimerização desse surfactante com o aumento do tempo de radiação, a maior parte dos sítios ativos foi eliminada, em decorrência da protonação dos ânions siloxi, como já exposto anteriormente.

A Figura 29a apresenta o valor da conversão do acetato de etila após sucessivas bateladas de uma hora com o catalisador CTA-MCM-41 (CV-0-0), confirmando-se a alta atividade inicial e uma contínua perda de em sucessivos usos, propriedades já observadas por Martins et al., (2007). Segundo esses autores, a queda da atividade durante sucessivos reusos se deve à lixiviação do cátion CTA⁺, ocluído nos poros e na superfície externa dessa sílica.

Analogamente, a Figura 29b apresenta a atividade da sílica CVIM-MCM-41-1h (CV-1-1), sintetizada com o surfactante polimerizável, submetida a uma hora de radiação UV. Comparando com a Figura 29a, observa-se que a atividade inicial dessa sílica é bem menor, como consequência do aumento do tamanho da cabeça do cátion polivinilimidazólio, como já discutido anteriormente. Observa-se, no entanto, que, também decorrente da sua polimerização, a sua estabilidade é bem melhor, como desejado. Adicionalmente, a Figura 29b mostra também que a atividade no segundo uso é superior à do primeiro, comportamento também observado em outras sílicas (Figura 30) e que será discutido a seguir. Na Figura C.3 no apêndice C, apresenta o valor da conversão do acetato de etila após sucessivas bateladas de uma hora com o catalisador CVIM-MCM-41 submetidas a diferentes tempos e irradiação UV CTA-MCM-41.

Figura 29: Avaliação da estabilidade catalítica das sílicas híbridas CTA-MCM-41 (CV-0-0) e CVIM MCM 41-1h (CV-1-1) após corridas sucessivas de uma hora.

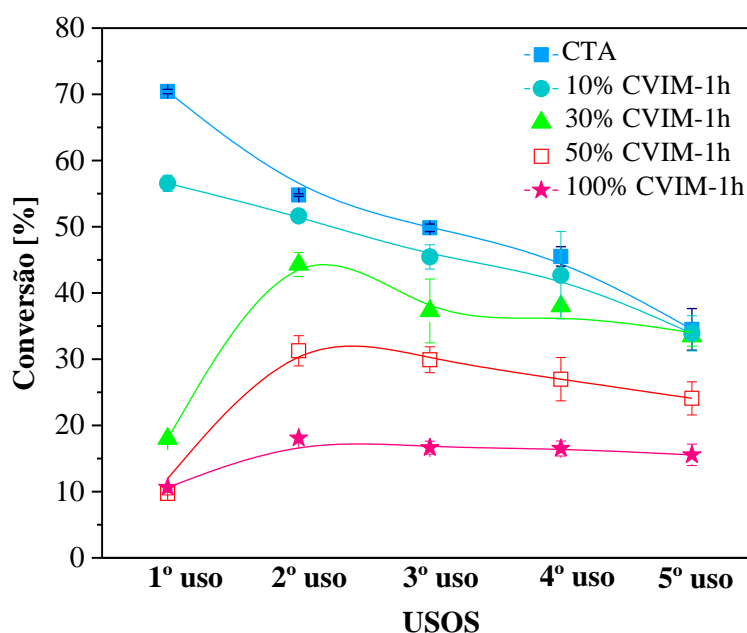


Fonte: a autora.

Como a sílica com o cátion CTA^+ apresentou uma boa atividade catalítica, mas baixa estabilidade, e a com o cátion CVIM^+ demonstrou uma melhoria na estabilidade, mas

baixa atividade, foram sintetizadas sílicas com diferentes proporções dos surfactantes CTABr e CVIMBr, conforme apresentado na Tabela 1. A Figura 30 apresenta a conversão do acetato de etila obtida com essas sílicas híbridas, sintetizadas com teor total de cátions de surfactantes constante (Equação 2), e diferentes proporções dos cátions CTA^+ e CVIM^+ (Tabela 1), todas submetidas a 1 hora de radiação UV.

Figura 30: Avaliação da estabilidade catalítica de sílicas híbridas sintetizadas com CTA^+ e proporções crescentes de CVIM^+ , após corridas sucessivas de uma hora.



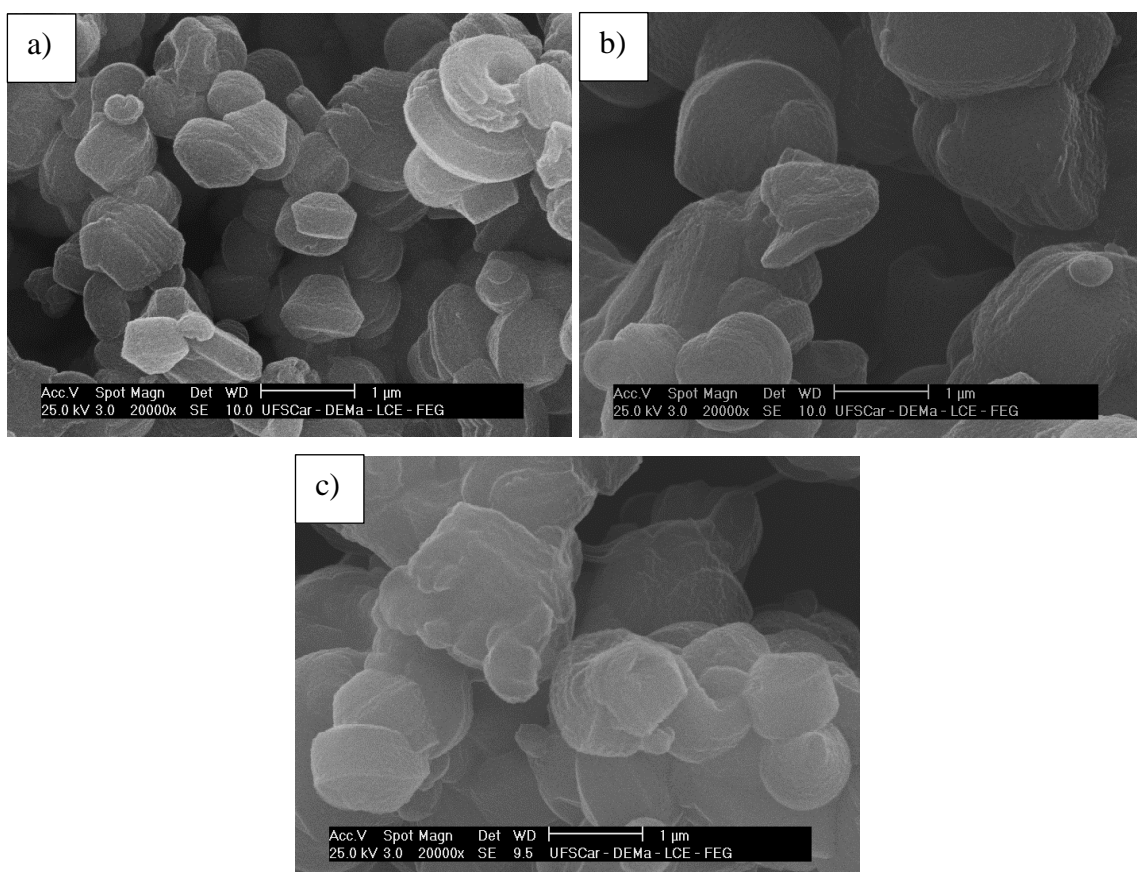
Fonte: a autora.

Os resultados apresentados na Figura 30 mostram que a adição de 10% do cátion CVIM^+ na síntese da sílica, acarretam uma redução na conversão catalítica no primeiro uso, em relação à sílica que contém só o cátion CTA^+ . No entanto, no decorrer dos sucessivos usos, a atividade de ambas as sílicas se aproxima. Ao se aumentar o teor do cátion CVIM^+ para 30%, há uma substancial redução da atividade catalítica no primeiro uso desse catalisador. Interessantemente, no segundo uso há um forte aumento em sua atividade e, a partir do terceiro uso esse catalisador se tornou relativamente estável. Ao se aumentar mais ainda o teor do cátion CVIM^+ para 50% e 100%, há uma contínua queda na atividade da sílica, devido ao aumento da cabeça do cátion polivinilimidazólio, como já explicado anteriormente.

Por último, na Figura 30 observa-se também que todas as sílicas sintetizadas com teores do cátion $CVIM^+$ maiores que 10% apresentaram um comportamento similar no segundo uso, ou seja, um claro aumento da sua atividade catalítica, esse mesmo comportamento foi observado e relatado anteriormente na Figura 29b. Uma provável explicação para esse comportamento é que o polivinilimidazólio que se forma na superfície externa do catalisador dificulta o acesso aos sítios catalíticos mais internos da sílica. Possivelmente esses policátions se dissolvem durante o primeiro uso, permitindo um maior acesso aos sítios catalíticos a partir do segundo uso.

As micrografias das sílicas híbridas MCM-41 com o cátion CTA^+ e com diferentes proporções dos cátions CTA^+ e $CVIM^+$ estão ilustradas na Figura 31.

Figura 31: Micrografias das sílicas híbridas MCM-41: a) CTA -MCM-41, b) 50% $CVIM$ -MCM-41 e 100% $CVIM$ -MCM-41.



Fonte: a autora.

A partir da micrografia, a sílica híbrida com o cátion CTA^+ comparada com as sílicas híbridas com 50% e 100% do cátion CVIM^+ , apresentou tamanho de partículas menores em relação as que contém o cátion CVIM^+ . Por último, observa-se que a sílica com o cátion CTA^+ , apresentou uniformidade na sua morfologia e já as sílicas com o cátion CVIM^+ mostraram uma morfologia menos uniforme, ou seja, apresentando uma morfologia heterogênea em relação a sílica com o cátion CTA^+ .

6. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta o estudo da atividade e estabilidade catalítica de sílicas híbridas, sintetizadas com dois diferentes surfactantes catiônicos: o cetiltrimetilamônio e o cátion polimerizável cetilvinilimidazólio. Os resultados de caracterização das sílicas híbridas mostraram que é possível sintetizar a estrutura do tipo MCM-41 utilizando o surfactante CVIMBr ou com misturas dele com o CTABr.

Os testes catalíticos mostraram que as sílicas híbridas sintetizadas com o cátion CVIM⁺, submetidas a diferentes tempos de radiação ultravioleta, apresentam uma menor conversão catalítica que a sílica híbrida CTA-MCM-41. Com o objetivo de melhorar a atividade catalítica, foram sintetizadas sílicas contendo diferentes proporções dos cátions CTA⁺ e CVIM⁺, sendo submetidas com radiação ultravioleta por uma hora. Embora a atividade catalítica destas sílicas diminua com o teor do cátion CVIM⁺, atingiu-se uma estabilidade catalítica quando a sílica híbrida foi sintetizada com 30% do cátion CVIM⁺ e 70% do cátion CTA⁺. As sílicas híbridas irradiadas, contendo mais que 10% do cátion CVIM⁺, apresentaram um aumento da atividade após o segundo uso. Esse comportamento provavelmente se deva ao aumento da acessibilidade aos sítios catalíticos, decorrente da dissolução do cátion polivinilimidazólio, formado na superfície externa das sílicas contendo esse cátion.

7. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, K.A.; MARTINS, L. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1077–1081, 2010.

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

ARAÚJO, J.A. **Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilatos e seu emprego na transesterificação de monoéster**. 2013. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ARAÚJO, J. A.; CRUZ, F.T.; CRUZ, I. H.; D. CARDOSO. Encapsulation of polymers in CTA-MCM 41 via microemulsion, **Microporous and Mesoporous Materials**. 180 (2013) 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.05.010>.

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.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T.-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BEHRENS, P. et al. Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas. **Solid State Ionics**, v. 101–103, p. 255–260, 1997.

BIGI, F.; QUARANTELLI, C. The Knoevenagel Condensation in Water. **Current Organic Chemistry**: v. 9, 31-39, 2012.

CAI, Q., LIN, W.-Y., XIAO, F.-S., PANG, W.-Q., CHEN, X.-H., ZOU, B.-S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 32 (1999) 1-15. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00082-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00082-7).

CARDOSO, D.; LORENA DA SILVA, L.; ZAPELINI, I. W. Mesoporous Silicas as Basic Heterogeneous Catalysts for the Formation of Biodiesel. In: **Advanced Solid Catalysts for Renewable Energy Production**, v. 1, p. 119–155, 2018.

CASCI, J. L. The preparation and potential applications of ultra-large pore molecular sieves: A review. In JANSEN, J.C.; STÖCKER, 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).

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. **Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions**, v. 93, n. 1, p. 193–197, 1997.

CULLITY, B. D.; Elements of X-ray diffraction 2 ed **Addison-Wesley Publishing Company**, INC, 1978. 555p

CRUZ, F. T. **Avaliação do catalisador CTA-MCM-41 modificado por poliacrilatos, na transesterificação de monoéster**. 119 p. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2014.

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

CRUZ, F.T., CARDOSO, D. Catalytic transesterification using a silica hybrid containing encapsulated polyacrylates, **Appl. Catal. A Gen.** 548 (2017) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.003>.

DE LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 9, p. 2877–2891, 2016.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 4, p. 923–927, 2009.

DUNN, P. J. The importance of green chemistry in process research and development. **Chemical Society Reviews**: v. 41, 1452-1461, 2012.

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

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.

FABIANO, D. P. **Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica**. 137 p. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

FITZGERALD, P. A.; WARR, G. G. Structure of polymerizable surfactant micelles: insights from neutron scattering. **Advances in colloid and interface Science**. 179-182. 14-21. 2012.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. P.; POMONS, P. J.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.671-676, 2009.

GÉRADIN, C.; REBOUL, J.; BONNE, M.; LEBEAU, B. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials, **Chem. Soc. Rev.** 42 (2013) 4217-4255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c3cs35451b>.

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. et al. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207–216, 1999.

HAMID, S. M.; SHERRINGTON, D. C. Polymerized micelle; factor fancy. **J Chem Soc Chem Commun**. 936-938. 1986.. 28. 325-31. 1987.

HAMID, S. M.; SHERRINGTON, D. C. Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth)acrylates: 1. Synthesis. Melting and interfacial behaviour. **Polymer**. 28. 325-31. 1987.

HILL, J. et al. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 30, p. 11206–11210, 2006.

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.

ILGEN, O.; AKIN, A. N. Transesterification of Canola Oil to Biodiesel Using MgO Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst. **Energy Fuels**, v. 23, n. 4, 1786-1789, 2009.

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; CONSTABLE, D. J. C. Green chemistry and engineering: a practical design approach. **John Wiley and Sons Inc.**: Hoboken, 2011.

KHUSHALANI, D.; KUPERMAN, A.; COOMBS, N.; OZIN, G.A. Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas. **Chemistry of materials** 8, 2188–2193, 1996. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm9600945>.

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. Organic-silicate hybrid catalysts based on various

defined structures for the Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, n. 1-3, p. 135-149, 2004.

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

KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solutions**. 2. ed. England: John Wiley and Sons LTD, 2002.

MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technol**, v. 70, n. 1, 1999.

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

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.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Basic catalysis by surfactant containing MCM-41. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 165, p. 761-764, 2007.

MARTINS, L.; HÖLDERICH, W.; HAMMER, P.; CARDOSO, D.; Preparation of different basic Si-MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen-Schmidt condensation reactions, **Journal of Catalysis**, V. 271 (2010), p – 220–227.

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

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009.

MONNIER, A.; SCHÜTH, E.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R.S.; STUCKY, G. D.; KISHNAMURTHY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures, **Science**, 261, 1299-1303, 1993.

ONO, Y.; BABA, T. Selective reactions over solid base catalysts. **Catalysis Today**, v. 38, 321-337, 1997.

PARK, S. H. et al. Effect of the n-butyl acrylate/2-ethylhexyl acrylate weight ratio on the performances of waterborne core-shell PSAs. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, p. 111–118, 2017.

PEÑALBER, C.Y., BAKER G.A., BALDELLI, S. Sum frequency generation spectroscopy of imidazolium-based ionic liquids with cyano-functionalized anions at the solid salt-liquid interface, **J. Phys. Chem. B.** 117 (2013) 5939–5949. <https://doi.org/10.1021/jp4019074>.

PILLAI, P.; MANDAL, A. A comprehensive micro scale study of poly-ionic liquid for application in enhanced oil recovery: Synthesis, characterization and evaluation of physicochemical properties. **Journal of Molecular Liquids** V. 302, 2020.

ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. John Wiley & Sons. New York. Ed.2.1989.

SARAIVA, M. S.; FERNANDES, C. I.; NUNES, T. G.; NUNES, C. D.; CALHORDA, M. J.; New Mo (II) complexes in MCM-41 and silica: Synthesis and catalysis, **Journal of Organometallic Chemistry**, 751 (2014); p – 443 – 452.

SALAMONE, J. C.; ISRAEL, S. C.; TAYLOR, P.; SNIDERT, B.; **Synthesis and homopolymerization studies of vinylimidazolium salts**, **POLYMER**, V 14 (1973).

SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa. **Química Nova**, v. 23, 102-107, 2000.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

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

SHELDON, R. A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. **Chemical Society Reviews**: v, 41, 1437-1451, 2012.

SILVA, L. L.; ALKIMIM, I. P.; VASQUEZ, P. A. S.; CARDOSO, D. Synthesis and properties of MCM-41 with polymerizable CADMA cationic surfactant, **Catal. Today**. 289 (2017) 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.041>.

SILVA, L. L. **Preparação e caracterização de sílicas híbridas com surfactantes catiônicos**. 212 p. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2017.

SILVA, L. L.; ALKIMIM, I. P.; COSTA, J. P. V. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; CARDOSO, D. Catalytic evaluation of MCM-41 hybrid silicas in the transesterification reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 284, p. 265–275, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.024>.

SISTI, L., CRUCIANI, L.; TOTARO, G.; VANNINI, M., BERTI, C., ALOISIO, I., DI GIOIA D. Antibacterial coatings on poly(fluoroethylenepropylene) films via grafting of 3-hexadecyl-1-vinylimidazolium bromide, **Prog. Org. Coatings**. 73 (2012) 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.018>.

STEIN e MELDE, 2001 in: TEXTER, J. **Reactions and synthesis in surfactant systems**. Marcel Dekker, Inc. New York. 2001.

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

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

TALU, M., DEMIROĞLU, E. U., YURDAKUL Ş., BADOĞLU S. FTIR, Raman and NMR spectroscopic and DFT theoretical studies on poly(N-vinylimidazole), *Spectrochim. Acta – Part. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 134 (2015) 267-275. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.101>.

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

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

VARTULI, J. C.; SHIH, S. S.; KRESGE, C. T.; BECK, J. S.; Potential Applications for M41S Type Mesoporous Molecular Sieves, In BONNEVIOT, L.; BEIAND, F.; DANUMAH, C.; GIASSON, S.; KALIAGUINE, S.; (Eds), **Mesoporous Molecular Sieves**, Ed Elsevier, 1998. P – 13 -21. (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 117)

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.

ZHANG, Y.; DUBE, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource technology**, v. 90, n. 3, p. 229-240, 2003.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; WHITTAKER, A. K.; MILLAR, G. J.; ZHU, H. Y.; Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR,

FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. **The Journal of Physical Chemistry B**, V 101 (1997), p 6525-6531.

APÊNDICE A

Para as sínteses das sílicas híbridas MCM-41 e do surfactante CVIMBr, foram realizadas utilizando-se os reagentes: Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, 98.0%), uma solução de Hidróxido de amônio (NH₃, 28.0-30.0%), Ortossilicato de tetraetila (TEOS, 98.0%), 1-Bromohexadecano (CH₃(CH₂)₁₅Br, 97.0%), 1-Vinilimidazol (C₅H₆N₂, 99.0%) e Acetato de etila (CH₃COOC₂H₅, 99.8%) adquiridos da Sigma-Aldrich (MERCK). As planilhas das sínteses desses materiais encontram-se nas figuras abaixo.

Figura A.1: Planilha de síntese do surfactante CVIMBr.

PLANILHA DE SÍNTESE CVIMBr								
Volume de mistura reacional [mL]	40							
Excesso de solvente em volume [%]	20							
Reagente	MM [g/mol]	Densidade [g/mL]	Pureza	Número de mols	Massa [g]	Massa corrigida [g]	Volume [mL]	
Vinilimidazol	94,11	1,039	99,0	0,0841	7,9173	7,9972	7,6970	
Bromohexadecano	305,34	0,999	97,0	0,0841	25,6875	26,4820	26,5085	
Solvente	MM [g/mol]	Densidade [g/mL]	Pureza	Volume [mL]	Massa [g]	Massa corrigida [g]	Volume corrigido [mL]	
Acetato de etila	88,11	0,902	99,8	6,6667	6,0133	6,001306667	6,6533	
Fator de correção do volume	0,9790	Volume de partida [ml]		Reagente	Número de mols	Massa [g]	Massa a pesar [g]	Volume a medir [mL]
		39,2	Vinilimidazol	0,0824	7,7508	7,7510	7,4601	
			Bromohexadecano	0,0824	25,1476	25,1477	25,1729	
			Solvente	Volume [mL]	Massa [g]	Massa a pesar [g]	Volume a medir [mL]	
Acetato de etila	6,5265	5,8869	5,8869	6,5265				

Fonte: a autora.

Figura A.2: Planilha de síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41.

PLANILHA DE SÍNTESE CTA-MCM-41						
Quantidade de mistura reacional a ser produzida [g]:				250		
Surfactante	CTABr	Data da Síntese	Comercial			
Reagente	Proporção [mol]	Pureza [%]	Massa molar [g/mol]	Massa [g]	Fração mássica na mistura [g]	Massa na mistura [g]
TEOS	1	98	208,33	208,330	0,056	14,067
CTABr	0,4	98	364,45	145,780	0,039	9,843
Amônia	12,5	28	17,03	212,875	0,057	14,374
Água	174	100	18,02	3135,480	0,847	211,716
			TOTAL	3702,465	TOTAL	250,000

Reagente	Massa a pesar [g]	Massas pesadas no preparo [g]	pH da mistura de síntese:	12
TEOS	14,354	14,355	pH após o tempo de síntese:	11
CTABr	10,044	10,045	pH final da lavagem	8
Amônia	51,335	51,354	Massa do papel de secagem [g]:	1,044
Água	174,266	174,301	Massa do vidro de secagem [g]:	104,485
			Massa p+v+amostra seca* [g]:	109,133
TOTAL	250,000	250,054	Massa de amostra produzida [g]	3,604

Fonte: a autora.

Figura A.3: Planilha de síntese da sílica híbrida CVIM-MCM-41.

PLANILHA DE SÍNTESE CVIM-MCM-41						
Quantidade de mistura reacional a ser produzida [g]:			250			
Surfactante	CVIMBr	Data da Síntese	21/12/2020			
Reagente	Proporção [mol]	Pureza [%]	Massa molar [g/mol]	Massa [g]	Fração mássica na mistura [g]	Massa na mistura [g]
TEOS	1	98	208,33	208,330	0,056	14,008
CVIMBr	0,4	100	398,90	159,560	0,043	10,729
Amônia	12,5	28	17,03	212,875	0,057	14,314
Benzolna	0,008	98	212,24	1,698	0,000	0,114
Água	174	100	18,02	3135,480	0,843	210,834
TOTAL				3717,943	TOTAL	250,000
Reagente	Massa a pesar [g]	Massas pesadas no preparo [g]	pH da mistura de síntese:		13	
TEOS	14,294	14,295	pH após o tempo de síntese:		12	
CVIMBr	10,729	10,729	pH final da lavagem		8	
Amônia	51,122	51,194	Massa do papel de secagem [g]:		1,015	
Benzolna	0,117	0,117	Massa do vidro de secagem [g]:		107,030	
Água	173,739	173,800	Massa p+v+amostra seca* [g]:		118,358	
TOTAL	250,000	250,135	Massa de amostra produzida [g]		10,313	

Fonte: a autora.

Figura A.4: Planilha de síntese da sílica híbrida MCM-41 com proporções dos cátions CTA⁺ e CVIM⁺.

PLANILHA DE SÍNTESE CVIM/CTA - MCM-41: 30%CVIM e 70%CTA						
Quantidade de mistura reacional a ser produzida [g]:			250			
Surfactante	CVIMBr e CTABr comercial	Data da Síntese do CVIMBr	16/02/2021			
Quantidade total de surfactante em mol/mol sílica		0,4	Percentual molar de CVIM na mistura de surfactante			30
Reagente	Proporção [mol]	Pureza [%]	Massa molar [g/mol]	Massa [g]	Fração mássica na mistura [g]	Massa na mistura [g]
TEOS	1,00	98	208,33	208,330	0,056	14,049
CTABr	0,28	98	364,45	102,046	0,028	6,882
CVIMBr	0,12	100	398,90	47,868	0,013	3,228
Amônia	12,50	28	17,03	212,875	0,057	14,356
Benzolína	0,0024	98	212,24	0,509	0,000	0,034
Água	174,00	100	18,02	3135,480	0,846	211,451
			TOTAL	3707,108	TOTAL	250,000

Reagente	Massa a pesar [g]	Massas pesadas no preparo [g]		
TEOS	14,336	14,337	pH da mistura de síntese:	12
CTABr	7,022	7,022	pH após o tempo de síntese:	11
CVIMBr	3,228	3,228	pH final da lavagem	8
Amônia	51,271	51,277	Massa do papel de secagem [g]:	1,009
Benzolína	0,035	0,035	Massa do vidro de secagem [g]:	104,483
Água	174,108	174,108	Massa p+v+amostra seca* [g]:	115,341
TOTAL	250,000	250,007	Massa de amostra produzida [g]	9,849

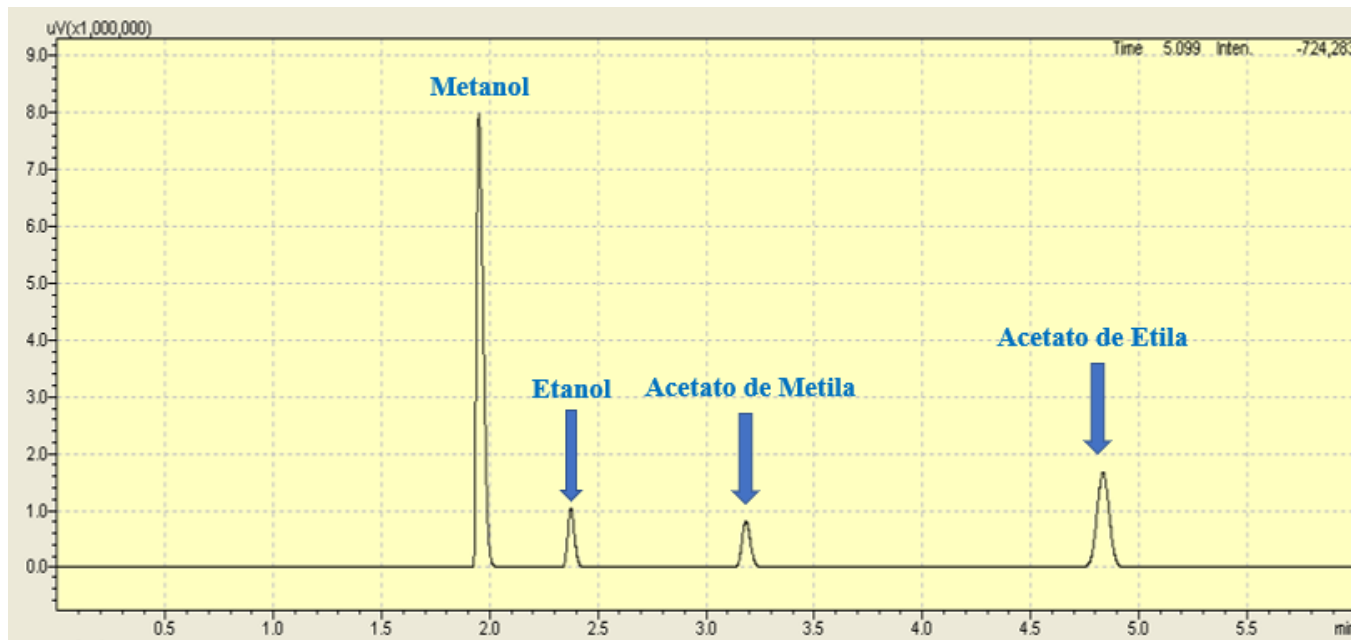
Fonte: a autora.

APÊNDICE B

Nessa seção serão apresentados os reagentes utilizados na reação modelo de transesterificação de monoéster entre o acetato de etila e o metanol, o cromatograma e as configurações do método.

Para a avaliação catalítica, os reagentes utilizados foram: Acetato de etila ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 99.8%), Metanol (CH_3OH , 99.9%) adquiridos da Sigma-Aldrich (MERCK).

Figura B.1: Cromatograma



Configurações utilizadas na coluna cromatográfica

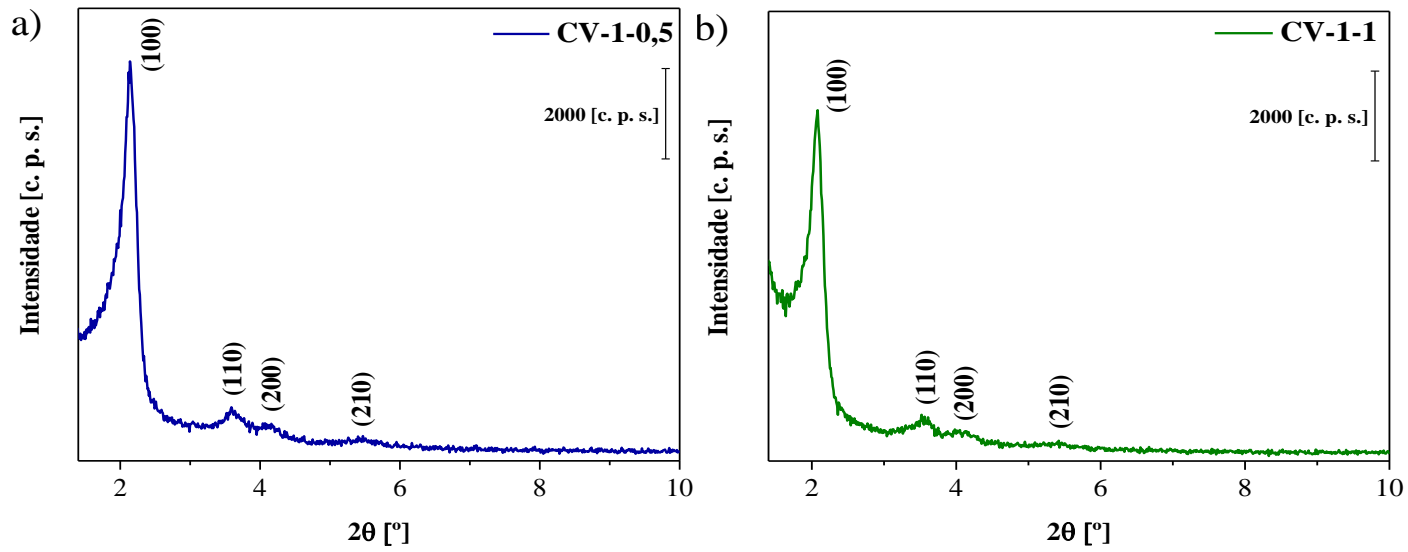
- Temperatura da coluna: 65 °C
- Temperatura do injetor: 150 °C
- Temperatura do detector: 170 °C
- Injeção Split: 150
- Gás de arraste: Hélio
- Vazão volumétrica da coluna: 2,4 mL.min⁻¹
- Vazão volumétrica total: 360 mL.min⁻¹

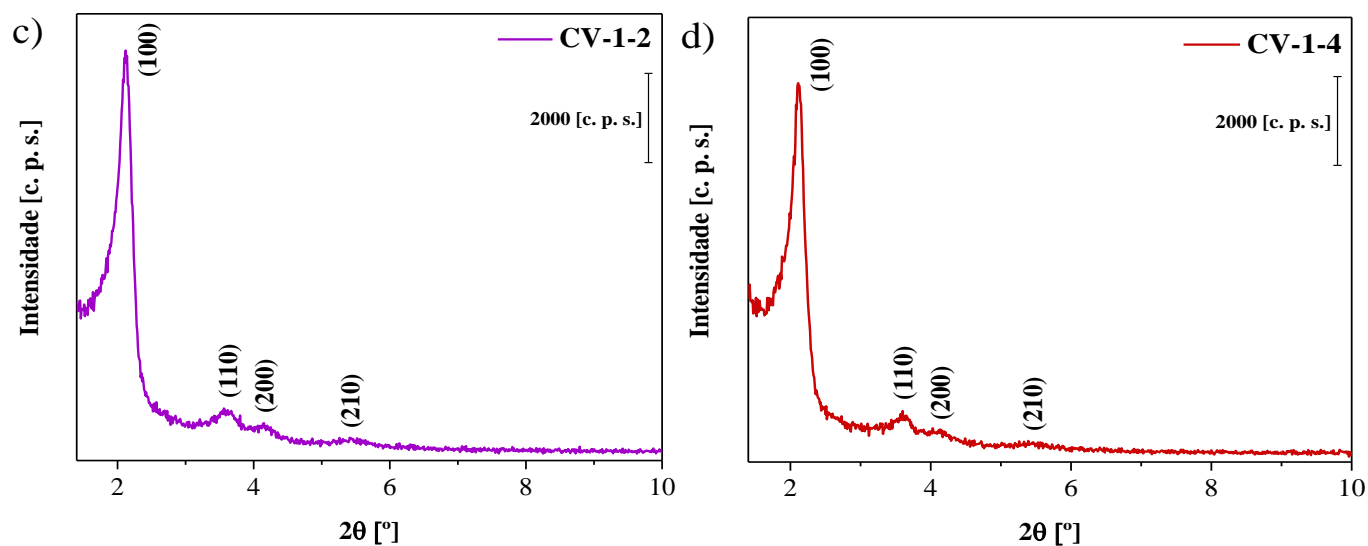
Fonte: a autora.

APÊNDICE C

Nessa seção serão apresentados os resultados complementares desse trabalho: Difratomogramas, Termogramas, Gráficos, assim como Tabelas.

Figura C.1: DRX da sílica híbrida CVIM-MCM-41 com diferentes tempos de radiação UV.



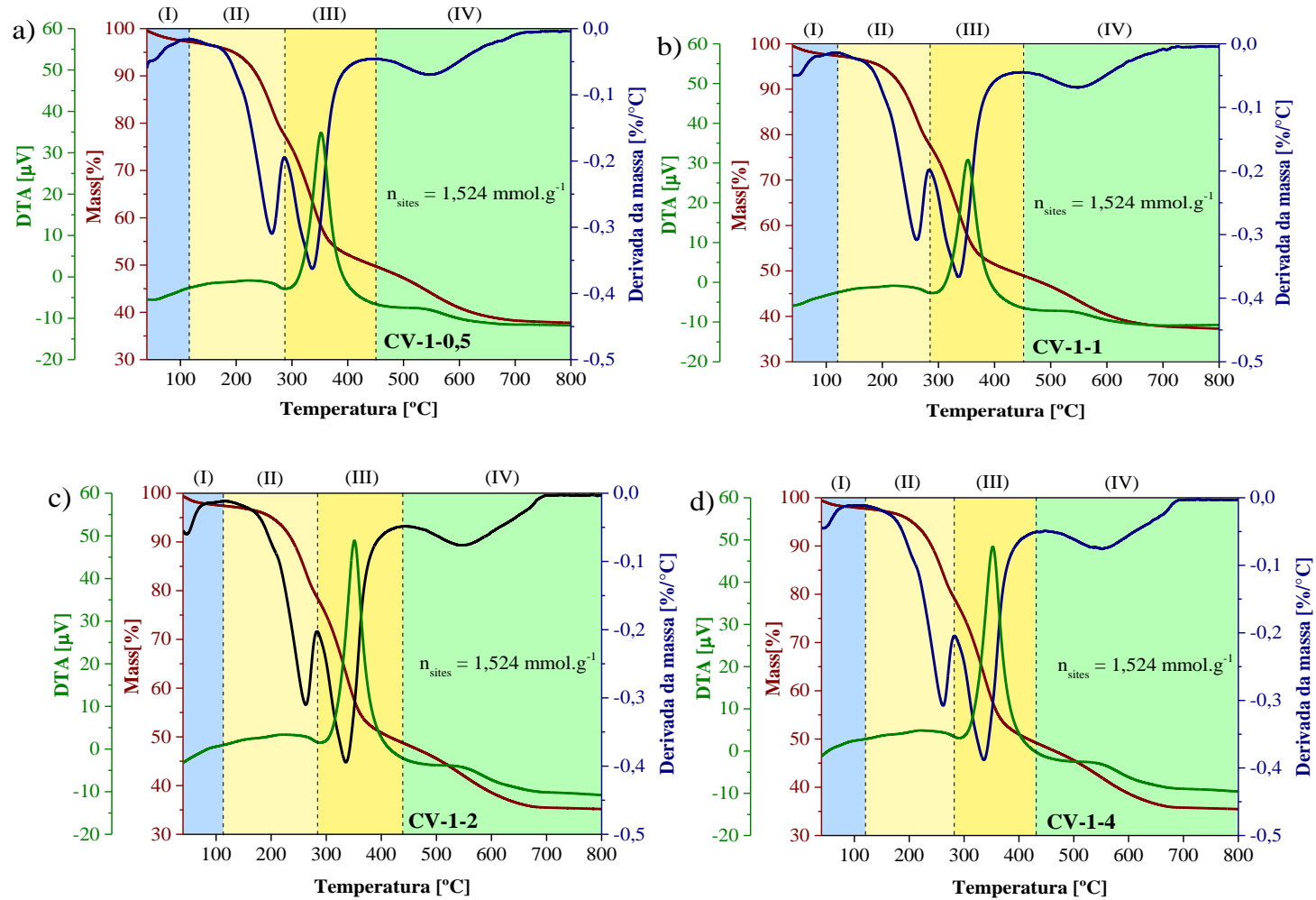


Fonte: a autora.

Tabela C.1: Cálculos das distâncias interplanares para os planos 100, 110, 200 210 da sílica híbrida CVIM-MCM-41 com diferentes tempos de radiação UV.

Sílica Híbrida	Cátion	Parâmetros			
		d_{100} (nm)	d_{110} (nm)	d_{200} (nm)	d_{210} (nm)
CV-1-0,5	CVIM ⁺	4,1	2,5	2,1	1,6
CV-1-1	CVIM ⁺	4,2	2,5	2,2	1,6
CV-1-2	CVIM ⁺	4,2	2,5	2,2	1,6
CV-1-4	CVIM ⁺	4,2	2,5	2,2	1,6

Figura C.2: Termogramas da sílica híbrida CVIM-MCM-41 com diferentes tempos de radiação UV.

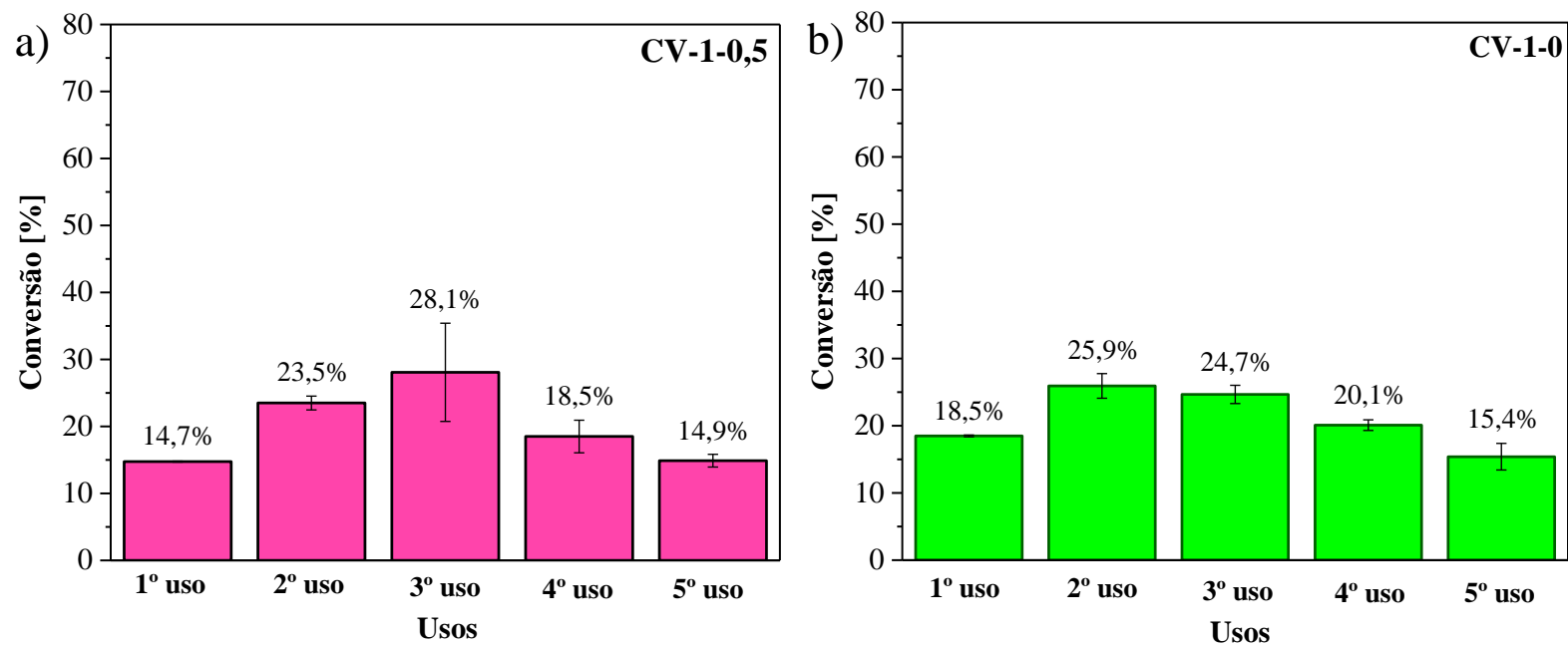


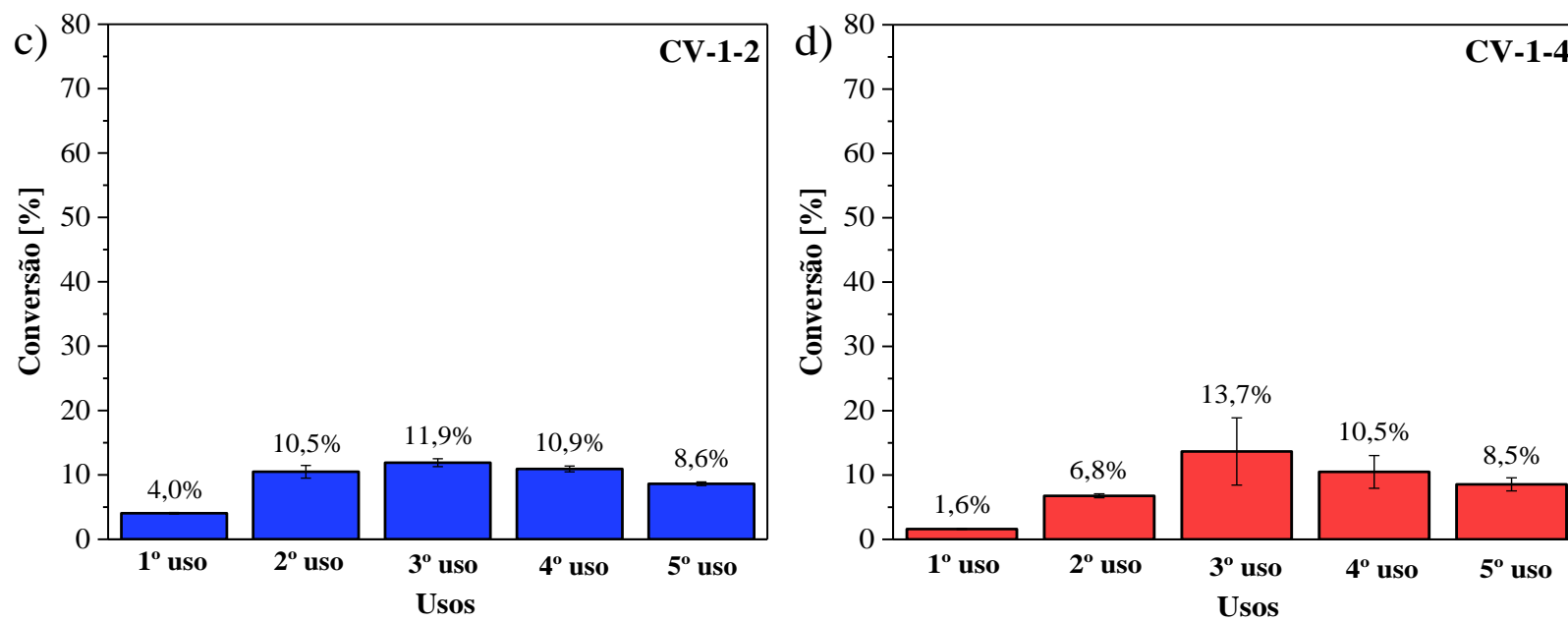
Fonte: a autora.

Tabela C.2: Ajustes dos parâmetros das curvas cinéticas da sílica híbrida CVIM-MCM-41 com diferentes tempos de radiação UV e a frequência no instante inicial da reação ($\overline{\text{TOF}}_0$).

Catalisadores CVIM-MCM-41	y = x(a+bx)			dx/dt	$\overline{\text{TOF}}_0$
	a	b	R ²		
CVIM - 0h	0,355	-60,229	0,9997	0,355	0,211
CVIM - 0,5h	0,299	-30,966	0,9996	0,299	0,177
CVIM - 1h	0,170	5,881	0,9978	0,170	0,101
CVIM - 2h	0,065	16,608	0,9986	0,065	0,039
CVIM - 4h	0,015	1,069	0,9981	0,015	0,009

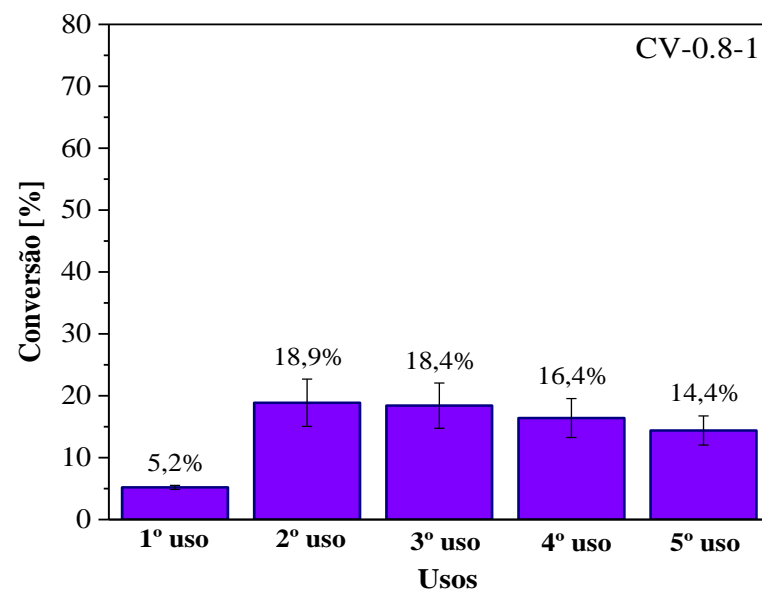
Figura C.3: Avaliação da estabilidade catalítica da sílica híbrida CVIM-MCM-41 com diferentes tempos de radiação UV, após corridas sucessivas de uma hora





Fonte: a autora.

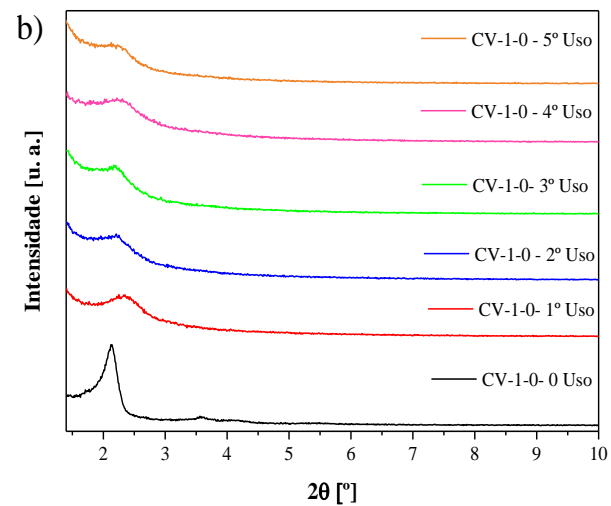
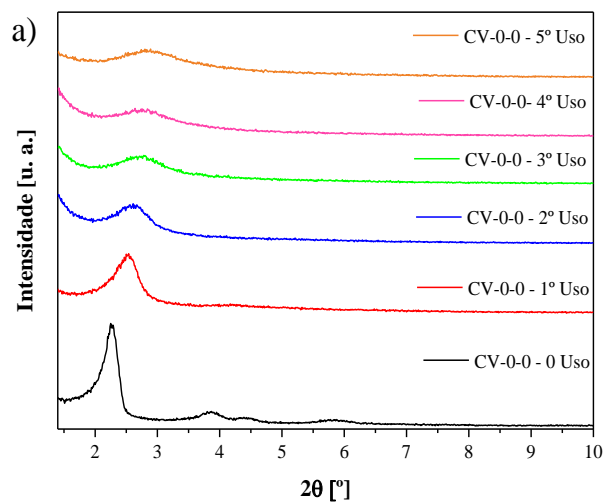
Figura C.4: Avaliação da estabilidade catalítica da sílica híbrida MCM-41 sintetizada com 80% do cátion CVIM⁺ e 20% do cátion CTA⁺, após corridas sucessivas de uma hora.

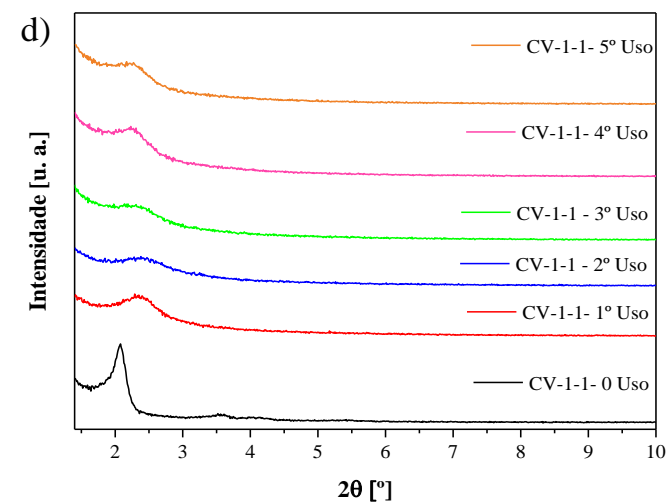
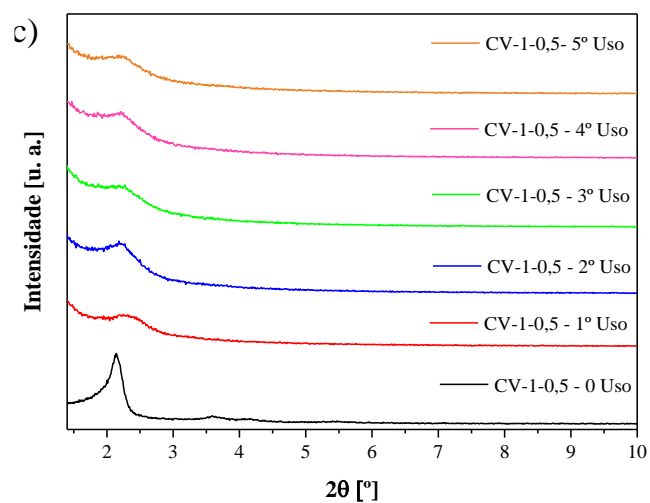


Fonte: a autora.

A Figura C.5 apresenta os difratogramas de raios X das sílicas híbridas sintetizadas com os cátions CTA⁺ e CVIM⁺ com diferentes tempos de radiação UV e após os sucessivos reusos obtidos na avaliação catalítica.

Figura C.5: Difratomogramas das sílicas híbridas MCM-41 com os cátions CTA^+ e CVIM^+ após os sucessivos reusos: a) CTA^+ (CV-0-0); b) CVIM^+ -0h (CV-1-0); c) CVIM^+ - 0,5h (CV-1-0,5) e d) CVIM^+ - 1h (CV-1-1).





Fonte: a autora.

Os difratogramas de raios X das sílicas híbridas com os cátions CTA^+ e o CVIM^+ , apresentaram que após os sucessivos reusos, todas as sílicas sofreram um colapso na sua estrutura, perdendo sua organização hexagonal típica da sílica híbrida MCM-41, tornando-se todas apenas sílicas híbridas desorganizadas.

APÊNDICE D

Molecular Catalysis 531 (2022) 112631



Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.journals.elsevier.com/molecular-catalysis

Heterogeneous transesterification catalyzed by silicas containing basic sites

Janaina Guedes Eid, Gustavo Medeiros de Paula, Dilson Cardoso^{*}*Catalysis Laboratory, Department of Chemical Engineering, Federal University of São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, São Carlos, SP 13665-905, Brasil*

ARTICLE INFO

Keywords:

Catalytic stability
 CVIMBr surfactant
 MCM-41 hybrid silicas
 Model transesterification reaction
 Polymerization

ABSTRACT

Type MCM-41 hybrid silicas that contain cationic surfactants in their mesopores possess very strong basic sites, siloxy site (SiO^-), which are able to promote transesterification reactions. However, the low catalytic stability of these materials hinders their reuse in successive cycles. This work investigates the stability of MCM-41 hybrid silicas synthesized using the polymerizable surfactant 1-cetyl-3-vinylimidazolium bromide (CVIMBr). The surfactant was synthesized by the quaternization reaction between 1-vinylimidazole and 1-bromohexadecane. The CVIM-MCM-41 hybrid silicas were synthesized, polymerized using ultraviolet irradiation, and evaluated in catalysis of the model transesterification reaction of ethyl acetate with methanol. The characterization results confirmed formation of the CVIMBr surfactant. The CVIM-MCM-41 hybrid silicas showed lower catalytic activity than the CTA-MCM-41 hybrid silica, but had greater catalytic stability in up to 5 successive uses.