

Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Juliana Pereira Barbosa

**Síntese da CTA-MCM-41 a partir de trissilicato de sódio e avaliação em
transesterificação catalítica**

São Carlos
2014

Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Juliana Pereira Barbosa

Síntese da CTA-MCM-41 a partir de trissilicato de sódio e avaliação na transesterificação de ésteres

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

São Carlos
2014

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

B238sc

Barbosa, Juliana Pereira.

Síntese da CTA-MCM-41 a partir de trissilicato de sódio e avaliação na transesterificação de ésteres / Juliana Pereira Barbosa. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

96 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Síntese. 2. MCM-41. 3. Catalisadores heterogêneos. 4. Transesterificação. I. Título.

CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JULIANA PEREIRA BARBOSA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 25 DE FEVEREIRO DE 2014.

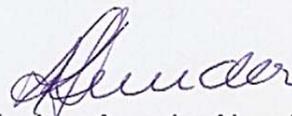
BANCA EXAMINADORA:



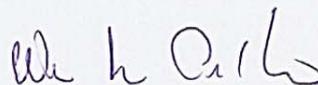
Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



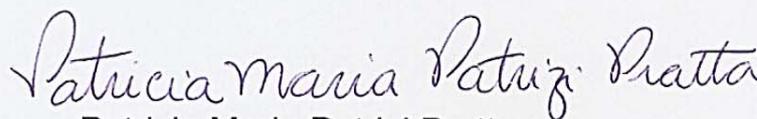
Simoni Margareti Plentz Meneghetti
UFAL



Karina Arruda Almeida
UNIFEI



Wagner Alves Carvalho
UFABC



Patricia Maria Patrizi Pratta
UFSCar



“Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo ...”

– **Fernando Pessoa**

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

– **Martin Luther King**

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a minha família. Aos meus pais, por terem acreditado em mim, por educar, acompanhar, cuidar, torcer, proteger, direcionar e, sobretudo, amar.

Ao professor Dilson Cardoso por ter aceitado orientar esse trabalho e pela grande orientação prestada no decorrer dessa caminhada, meus sinceros agradecimentos por incentivar e acreditar em mim quando nem eu mesma acreditava. Tenho profundo respeito e admiração pelo trabalho do senhor.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Catalisadores (LabCat), em especial Fernanda, Jailson, Pedro Paulo, Thiago, Ivana, Gil, Patrícia, Laura, Lívia, José Roberto, Jorge, Laís, Bruna, se não pela ajuda intelectual por tornar a produção desse trabalho ainda mais prazerosa.

A Técnica Alexandra pelo apoio técnico e realização das análises;

A professora Dra. Simoni Plentz Meneghetti por proporcionar testes catalíticos relevantes para o desenvolvimento deste trabalho e a doutoranda Jhosianna Vilela por auxiliar no manuseio e nas medições de atividades realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR).

Aos professores Antonio Osimar e Maritza Montoya e ao Tiago Martins do Laboratório de síntese de catalisadores - LSCAT por ajudarem no andamento do meu trabalho realizando análises.

Ao meu namorado Filipe, agradeço o amor, o carinho, a presença e em especial a paciência durante esse período. É o incentivo e o apoio de pessoas como você que me fazem buscar sempre o melhor e não me deixa desistir. Agradeço por toda a dedicação em me mostrar que eu era capaz, isso foi muito importante pra mim.

Aos meus amigos da Liliana, Rodolpho e Marcos pelo companheirismo e pelos momentos de descontração.

A todos os amigos que de alguma forma deram sua contribuição, lhes sou muito grato, sintam-se abraçados!

Por fim agradeço a CNPq pela bolsa concedida.

Resumo

A demanda por energia no mundo atual e os problemas que os combustíveis fósseis ocasionam, tem impulsionado a procura por fontes alternativas de energia que associadas as fontes já utilizadas possam suprir toda a necessidade energética. Neste contexto, sabendo que esse produto é essencial para o desenvolvimento tecnológico, social e ambiental de um país, os combustíveis líquidos baseados em biomassa são fortes candidatos a garantir a segurança energética mundial, o etanol e o biodiesel são exemplos de produtos com potencial para esse fim. O biodiesel é comumente obtido através da reação de transesterificação na presença de catalisadores homogêneos como o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH). Entretanto o uso desses materiais apresenta problemas como a possibilidade de formação de sabões e a necessidade de etapas adicionais ao processo para neutralizar e purificar o biodiesel deixando-o dentro das especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Este fato tem estimulado pesquisas no sentido de sugerir materiais que possam substituir o caminho utilizado atualmente, um desses materiais seria o catalisador heterogêneo. Diante deste cenário, o presente trabalho propõe uma rota alternativa para a síntese de um sólido recentemente classificado com catalisador heterogêneo, a CTA-MCM-41, visando minimizar os custos de obtenção deste catalisador. O sólido foi sintetizado utilizando como fonte de sílica o trissilicato de sódio e posteriormente testado sem nenhuma modificação numa reação modelo entre um éster e um álcool e na reação de transesterificação de óleos vegetais. Os resultados mostram que o catalisador apresentou atividade nas duas reações, atingindo conversões em torno 40% porém o reuso do catalisador revela uma intensa perda de atividade devido a remoção dos cátions CTA⁺. Entretanto novas técnicas estão sendo desenvolvidas para garantir uma maior estabilidade ao catalisador.

Palavras chaves: MCM-41, catalisadores heterogêneos, transesterificação.

Abstract

The increasing demand for it in today's world and the problems caused by fossil fuel usage lead to a search for alternative sources that may integrate the world's energy matrix. In this context, because this product is essential to technological, social and environmental development of a country, biofuels like ethanol and biodiesel are strong candidates to minimize the worries about energy availability. Biodiesel is often produced by transesterification reaction using homogeneous catalyst as sodium hydroxide (NaOH) or potassium hydroxide (KOH). However, these materials present issues like the soap formation and need for additional steps in the process to neutralize and purify the product in order to be under specification of Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. This fact has stimulated research to find new materials to replace the current route of biofuels production and one promising material is the heterogeneous catalyst. With this motivation, this work presents a new alternative to the synthesis of a solid recently classified as heterogeneous catalyst, the MCM-41, aiming the minimization of costs for its production. The material was synthesized using sodium trisilicate as silica source and it was later tested, without modification, in transesterification reaction between an ester and an alcohol. The results showed catalyst activity and the conversion was around 40%, but its reuse reveals intense loss of activity because of CTA^+ cations removal. However, new techniques are under development to guarantee more stability to the catalyst.

Keywords: MCM-41, heterogeneous catalysts, transesterification.

Lista de Figuras

| | | |
|------|---|----|
| 3.1 | Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. (a) hexagonal; (b) cúbica; (c) lamelar. | 8 |
| 3.2 | MCM-41(a) poros cilíndricos e arranjo hexagonal; (b) diâmetro do poro. . . . | 9 |
| 3.3 | Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e paredes amorfas e organização porosa da MCM-41. | 9 |
| 3.4 | Esquema da molécula de surfactante. | 11 |
| 3.5 | Formação da micela cilíndrica. | 11 |
| 3.6 | CTA-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA ⁺ | 13 |
| 3.7 | Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador CTA-MCM-41. | 14 |
| 3.8 | Transesterificação de um triglicerídeo com um álcool. | 15 |
| 3.9 | Transesterificação em meio heterogêneo através de base de Lewis. | 16 |
| 3.10 | Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol em função do uso do catalisador CTA-MCM-41. | 17 |
| 3.11 | Resultados da transesterificação do óleo de canola com etanol. | 18 |
| 3.12 | Desativação da CTA-MCM-41 com os sucessivos usos. | 18 |
| 3.13 | Atividade catalítica da CTA-MCM-41 como função do uso e da razão estireno/CTA. | 20 |
| 4.1 | Esquema do procedimento de síntese. | 24 |
| 4.2 | Esquema do procedimento de síntese com etapas distintas em destaque. . . . | 26 |
| 4.3 | Parâmetros estruturais da MCM-41. | 27 |
| 4.4 | Difratograma da CTA-MCM-41 com indicação das alturas usadas no cálculo do GO. | 28 |
| 4.5 | Reação modelo de transesterificação. | 31 |
| 4.6 | Esquema das reações realizadas em vias. | 32 |
| 4.7 | Esquema do sistema utilizado para reuso. | 33 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.8 | Esquema do reator Parr e controlador usado na reação de transesterificação com óleo de soja. | 34 |
| 5.1 | Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pelos métodos de Mokhonoana e Beck | 37 |
| 5.2 | Difratograma de raios X da amostra sem tratamento hidrotérmico. | 37 |
| 5.3 | Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 30 °C pelo método de Mokhonoana e Coville (2010). | 38 |
| 5.4 | Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 50 °C pelo método de Mokhonoana e Coville (2010). | 39 |
| 5.5 | Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 70 °C pelo método de Mokhonoana e Coville (2010). | 39 |
| 5.6 | Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100 °C pelo método de Mokhonoana e Coville (2010). | 40 |
| 5.7 | Gráfico do grau de organização das amostras sintetizadas no trabalho. | 41 |
| 5.8 | Gráfico da distância interplanar de todas as amostras sintetizadas pelo método de Mokhonoana e Coville (2010). | 42 |
| 5.9 | Termograma com as regiões de perda de massa da amostra M_24/50. | 43 |
| 5.10 | Termogramas com mesmo tempo de tratamento térmico e temperaturas diferentes. | 44 |
| 5.11 | Termogramas com mesma temperatura de tratamento térmico e tempos diferentes. | 45 |
| 5.12 | Micrografia da amostra M_48/70. | 46 |
| 5.13 | Micrografia da amostra M-48/70 ampliada. | 47 |
| 5.14 | Espectro de Infravermelho da amostra M_48/70. | 48 |
| 5.15 | Forma gráfica da conversão atingida por cada catalisador. | 50 |
| 5.16 | Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores selecionados. | 52 |
| 5.17 | Difratogramas de raios X da amostra M_12/70 tal como sintetizada e após os sucessivos usos. | 53 |
| 5.18 | Difratogramas de raios X da amostra M_48/70 tal como sintetizada e após os sucessivos usos. | 53 |
| 5.19 | Termogramas da amostra M_48/70 tal como sintetizada e após reusos. | 55 |
| 5.20 | Isoterma de adsorção de nitrogênio da CTA-MCM-41. | 56 |
| 5.21 | Conversão em função da quantidade de material orgânico da amostra M_48/70. | 57 |
| 5.22 | Micrografias da amostra M_48/70 (a) amostra antes do uso - ampliação menor; (b) amostra após o uso - ampliação menor; (c) amostra antes do uso - ampliação maior; (d) amostra após o uso - ampliação maior. | 59 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.23 | Cinética da transesterificação do óleo de soja utilizando a amostra M_48/70 com as condições de reação de 80 °C, 5 h, razão álcool/éster 6:1 e porcentagem mássica de catalisador de 2 %. | 60 |
| 5.24 | Reação de transesterificação de triglicerídeos a biodiesel: (a) reação de conversão de triglicerídeos a biodiesel e diglicerídeos; (b) reação de conversão de diglicerídeos a biodiesel e monoglicerídeos; (c) reação de conversão de monoglicerídeos a biodiesel e glicerol. | 61 |
| 5.25 | Andamento da transesterificação do óleo de soja com as condições de reação de 80 °C, 5 h, razão álcool/éster 6:1 e porcentagem mássica de catalisador de 2 %. | 62 |
| 5.26 | Conversão total do reuso da amostra M-48/70 na transesterificação do óleo de soja com as condições de reação de 80 °C, 5 h, razão álcool/éster 6:1 e porcentagem mássica de catalisador de 2 %. | 63 |
| 5.27 | Termograma da amostra M_48/70 testada na transesterificação do óleo de soja. | 63 |
| 5.28 | Reuso do catalisador de Schumacher <i>et al.</i> (1999) na transesterificação com as condições de reação de 80 °C, 5 h, razão álcool/éster 6:1 e porcentagem mássica de catalisador de 2 %. | 65 |
| 5.29 | Termogramas da amostra sintetizadas pelo método de Schumacher <i>et al.</i> (1999). | 65 |
| 5.30 | Difratogramas de raios X das amostras com diferentes razões CTA/Si à 70 °C. | 67 |
| 5.31 | Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores com razões alteradas, com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4 %. | 68 |
| 5.32 | Rendimento em relação a mistura reacional dos catalisadores com modificações realizadas à 70 °C. | 69 |
| 5.33 | Difratogramas de raios X das amostras com diferentes razões CTA/Si à 30 °C. | 69 |
| 5.34 | Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores com razões alteradas com tratamento térmico de 30 °C, com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4 %. | 70 |
| 5.35 | Rendimento em relação a mistura reacional dos catalisadores com modificações e tratamento hidrotérmico de 30 °C. | 71 |
| 5.36 | Difratogramas de raios X da amostra sintetizada com acrilato de 2-etil-hexila a 30 °C e da amostra M_48/30. | 72 |
| 5.37 | Difratogramas de raios X da amostra sintetizada com acrilato de 2-etil-hexila a 70 °C e da amostra M_48/70. | 72 |
| 5.38 | Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores M_48/70_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2) e M_48/70, com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4 %. | 73 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.39 | Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores M_48/30_Acrilato de 2- etil-hexila_(0,2) e M_48/30, com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4%. | 74 |
| 5.40 | Termogramas das amostras com e sem monômero. | 75 |
| C.1 | Transesterificação entre o Acetato de Etila e o Metanol (Cromatografia gasosa). | 86 |
| D.1 | Transesterificação entre o Óleo de Soja e o Metanol (Cromatografia líquida). . | 87 |
| F.1 | Ilustração de um cromatograma com destaque para as áreas dos picos. | 91 |
| G.1 | Fluxograma da estratégia de ajuste do modelo aos dados experimentais. | 95 |
| G.2 | Ajuste do modelo matemático aos dados experimentais. | 96 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Custo normalizado do trissilicato de sódio em relação ao outros reagentes (SIGMA-ALDRICH, 2014). | 6 |
| 3.1 | Comparação entre catalise homogênea e heterogênea. | 16 |
| 4.1 | Condições operacionais do cromatógrafo. | 32 |
| 5.1 | Efeito do tempo de tratamento térmico na síntese a 50 °C. | 41 |
| 5.2 | Faixa da perda de massa na análise térmica com tempo constante. | 44 |
| 5.3 | Faixa da perda de massa na análise térmica com temperatura constante. . . . | 46 |
| 5.4 | Valores e atribuições relativas ao espectro na região de infravermelho na faixa entre 4000 a 400 cm ⁻¹ | 49 |
| 5.5 | Valores de conversão atingida pelos catalisadores. | 50 |
| 5.6 | Conversões obtidas com o reuso do catalisador. | 51 |
| 5.7 | Grau de Organização e parâmetro do arranjo hexagonal da amostra M_12/70. . . . | 54 |
| 5.8 | Grau de Organização e parâmetro do arranjo hexagonal da amostra M_48/70. . . . | 54 |
| 5.9 | Perda de massa do catalisador M_48/70 durante os usos. | 55 |
| 5.10 | Perda de massa apenas de compostos orgânicos. | 56 |
| 5.11 | Dados da área superficial e do volume de poros da amostra M_48/70. | 57 |
| 5.12 | Resultados da absorção atômica com chama em %m/m. | 58 |
| 5.13 | Valores da conversão do óleo de soja na cinética da transesterificação. | 60 |
| 5.14 | Conversões do reuso na reação de transesterificação do óleo de soja utilizando a amostra M_48/70. | 62 |
| 5.15 | Perda de massa na reação de transesterificação de óleo de soja. | 64 |
| 5.16 | Conversão do reuso na transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador sintetizado pelo método de Schumacher (1999). | 64 |
| 5.17 | Perda de massa do catalisador de Schumacher <i>et al.</i> (1999). | 66 |
| 5.18 | Conversões obtidas com o reuso dos catalisadores com diferentes razões. | 67 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.19 | Conversões obtidas com o reuso dos catalisadores com diferentes razões com tratamento térmico de 30 °C. | 70 |
| 5.20 | Faixa da perda de massa na análise térmica das amostras com e sem monômero. | 75 |
| C.1 | Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica. | 86 |
| D.1 | Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica. | 87 |
| G.1 | Constantes de Arrhenius encontradas. | 95 |

Sumário

| | |
|---|------------|
| Lista de Figuras | vii |
| Lista de Tabelas | xi |
| 1 Introdução | 3 |
| 2 Motivação e objetivos | 5 |
| 3 Revisão bibliográfica | 7 |
| 3.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas | 7 |
| 3.2 MCM-41 | 8 |
| 3.3 Transesterificação | 14 |
| 3.4 Polimerização em emulsão | 19 |
| 4 Materiais e métodos | 22 |
| 4.1 Síntese da CTA-MCM-41 | 22 |
| 4.2 Modificações na síntese | 24 |
| 4.3 Caracterização do sólido | 26 |
| 4.4 Avaliação Catalítica | 31 |
| 5 Resultados e discussões | 36 |
| 5.1 Difractometria de raios X | 36 |
| 5.2 Termogravimetria | 42 |
| 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura | 46 |
| 5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho | 47 |
| 5.5 Avaliação Catalítica | 49 |
| 5.6 Modificações na síntese | 66 |
| 6 Conclusões | 77 |
| Referências Bibliográficas | 79 |

| | |
|--|----|
| <i>Sumário</i> | 2 |
| Apêndice A Planilha de síntese | 83 |
| Apêndice B Cálculo e preparação da solução de monômero e benzoína considerando a razão $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$ | 84 |
| Apêndice C Cromatograma típico 1 | 86 |
| Apêndice D Cromatograma típico 2 | 87 |
| Apêndice E Cálculo da conversão da reação modelo | 88 |
| Apêndice F Cálculo da conversão do óleo de soja em monoglicerídeos, diglicerídeos e éster metílico | 91 |
| Apêndice G Modelagem da transesterificação com a MCM-41 | 93 |

Capítulo 1

Introdução

A energia, em todas as suas formas, é essencial para o desenvolvimento tecnológico, social e ambiental de um país. Assim a crescente demanda por esse produto no mundo industrializado e os problemas causados pelo uso de combustíveis fósseis ocasiona a busca por fontes alternativas que possam integrar a matriz energética mundial. Neste contexto os combustíveis baseados em biomassa como o etanol e o biodiesel são fortes candidatos para minimizar as preocupações com a segurança energética mundial (SEMWAL *et al.*, 2011).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética nacional a partir 2005 por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (COSTA, 2011). Este biocombustível tem excelentes propriedades como combustível motor, de modo que pode ser utilizado em motores de ignição por compressão a diesel. Além disso, devido à sua biodegradabilidade e não-toxicidade, a produção de biodiesel é considerada uma vantagem em relação ao uso de combustíveis fósseis. A sua utilização conduz a uma diminuição do dióxido de carbono, dióxido de enxofre, hidrocarbonetos não queimados e partículas geradas no processo de combustão (LIMA, 2005).

Atualmente a transesterificação de óleos e gorduras vegetais e animais utilizando catalisadores homogêneos básicos, como o hidróxido de sódio e potássio, é o processo mais empregado para a produção de biodiesel (COSTA, 2011). Apesar do rendimento em biodiesel ser elevado essa forma de produção apresenta a necessidade de técnicas adicionais de separação e neutralização, não sendo possível também a reutilização do catalisador.

O uso de catalisadores heterogêneos sanariam várias dessas dificuldades, já que é possível separá-los da mistura reacional sem o uso de solventes, sendo assim facilmente regenerado, o que possibilita o reaproveitamento desse material, apresentando também diminuição na corrosão dos equipamentos e contaminação dos produtos (LIMA, 2005).

Desse modo a catálise heterogênea tem sido estudada como alternativa para tornar o processo mais limpo, com melhor eficiência e viabilidade econômica e ambiental. O desempenho dos catalisadores heterogêneos está diretamente relacionado com a natureza

dos sítios encontrados nestes materiais (SERIO *et al.*, 2008). Para maior eficiência, os catalisadores heterogêneos devem apresentar elevada quantidade de sítios básicos na superfície (KIM *et al.*, 2004), quando se trata da transesterificação básica, e uma elevada acidez superficial (MBARAKA *et al.*, 2004), quando se refere à transesterificação ácida.

As peneiras moleculares microporosas e as mesoporosas com propriedades básicas apresentam potencial para aplicação em muitas reações de importância comercial. Parte desse potencial está na possibilidade de ajuste das propriedades catalíticas, da atividade, da seletividade e da estabilidade, através do controle da composição química e por tratamentos químicos posteriores às sínteses (FABIANO, 2010).

Em particular a peneira molecular mesoporosa MCM-41 que possui um sistema de poros ordenados de diâmetro ajustável entre 1,5 e 10 nm e área superficial muito alta - aproximadamente $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ - tem passado por ajuste para possibilitar o seu uso como catalisador heterogêneo básico.

A CTA-MCM-41 tal como sintetizada, ou seja, com seus poros ocluídos com o cátion orgânico, foi aplicada como catalisador heterogêneo básico primeiramente por Kubota *et al.* (2004) e em seguida por Martins e Cardoso (2006) na reação de Knoevenagel (uma reação modelo para caracterizar a basicidade dos materiais) em diferentes temperaturas (10 °C, 30 °C e 50 °C), estes autores observaram que o material mostrou-se bastante ativo. Essa atividade se deve aos ânions siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presentes na boca dos poros.

Posteriormente Fabiano (2010) e Fabiano *et al.* (2010) estudaram a aplicação desse catalisador com propriedades básicas na transesterificação de monoésteres e de óleos vegetais e observou resultados promissores, alcançando 78 % de conversão no caso de monoésteres e 65 % no caso do óleo vegetal.

Neste contexto situa-se este trabalho, o qual procurou obter peneiras moleculares através de fontes de sílica mais acessíveis e contendo em sua estrutura cátions orgânicos que possibilitariam aplicá-las em reações catalisadas por sítios básicos.

Motivação e objetivos

Em virtude da descoberta da propriedade básica dessa peneira molecular e os resultados relevantes apresentados na transesterificação de monoésteres e óleo vegetal a CTA-MCM-41 tem sido bastante estudada, principalmente pela possibilidade de produzir biodiesel através da catálise heterogênea.

Em geral a MCM-41 é sintetizada sob condições hidrotérmicas a partir de géis de silicato contendo surfactante orgânico (FABIANO *et al.*, 2010). Comumente as fontes de sílica utilizadas são o ortossilicato de tetraetila (TEOS) ou a sílica pirolisada que apresentam valores de mercado bastante elevados, tornando assim o custo total da síntese alto. O elevado custo destes reagentes motiva a busca por rotas alternativas para a síntese da MCM-41 com fonte mais acessível e com custo reduzido quando comparado com as fontes citadas anteriormente.

Logo esse trabalho tem como objetivo encontrar condições ótimas para a síntese de catalisadores heterogêneos com sítios básicos com intuito de usá-los na reação de transesterificação, uma vez que essa reação produz biodiesel na presença dos sítios básicos e, atualmente, é uma reação de grande interesse industrial.

O objeto de estudo deste trabalho é a MCM-41 tal como sintetizada, ou seja, ainda contendo o cátion CTA (cetiltrimetilamônio) no interior dos poros, sendo chamada de CTA-MCM-41 e sua utilização. A síntese da CTA-MCM-41 foi baseada na metodologia de Mokhonoana e Coville (2010) e nesse contexto propõe-se:

- Sintetizar a peneira molecular CTA-MCM-41 através de fontes alternativas de sílica, visando minimizar os custos do material e manter suas propriedades. Entre as possibilidades avaliadas, destaca-se o uso do trissilicato de sódio, como pode ser visto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Custo normalizado do trissilicato de sódio em relação ao outros reagentes (SIGMA-ALDRICH, 2014).

| Produto | Custo normalizado/Quilo |
|-----------------------|-------------------------|
| Trissilicato de sódio | 100% |
| TEOS | 400% |
| Sílica pirolisada | 528% |

- Estudar a estabilidade e a atividade do material sintetizado por meio de reações de transesterificação.
- Verificar a influência da fonte de sílica nas propriedades catalíticas da MCM-41.

Revisão bibliográfica

3.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas

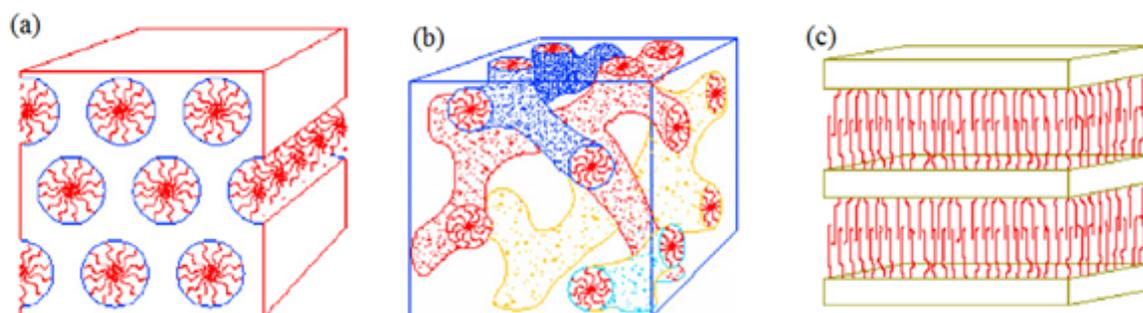
O termo “peneira molecular” foi criado por McBain em 1923 e se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo diâmetro cinético permite a entrada nos seus canais. Atualmente, o termo abrange uma variedade de sólidos porosos, como exemplo as zeólitas. A seletividade dessas peneiras moleculares pode ser usada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas e indesejáveis.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), esses materiais porosos podem ser classificados pelo diâmetro dos poros (D_p):

- Material microporoso: $D_p \leq 2$ nm;
- Material mesoporoso: 2 nm $< D_p \leq 50$ nm;
- Material macroporoso: $D_p > 50$ nm

No contexto atual das peneiras moleculares mesoporosas, três materiais, obtidos por métodos diferentes de síntese, vêm sendo estudados, são eles: a MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Essa peneiras moleculares fazem parte da família denominada M41S, descoberto pela empresa Mobil em 1992 (BECK *et al.*, 1992), as peneiras são compostas basicamente por silício ou silício e alumínio. Essa família inclui a peneira molecular com arranjo hexagonal e distribuição de poros unidimensional MCM-41 (mostrada na Figura 3.1a), a MCM-48, que possui organização cúbica e distribuição de poros tridimensional (Figura 3.1b), e a lamelar que é constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica MCM-50 (Figura 3.1c). A preparação desses materiais da família M41S envolve o uso de um surfactante como agente direcionador de estrutura, e uma fonte de silício e em alguns casos de alumínio (MARTINS; CARDOSO, 2006).

Figura 3.1 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. (a) hexagonal; (b) cúbica; (c) lamelar.



Fonte: Fabiano *et al.* (2010)

O interesse por materiais da família M41S surgiu pela necessidade de processamento de moléculas de grande diâmetro cinético as quais encontravam dificuldade de se difundirem em materiais microporosos. Tem-se estudado esses materiais para serem utilizados como adsorventes, suportes de catalisadores, trocadores iônicos e como materiais hospedeiros (SELVAM *et al.*, 2001).

3.2 MCM-41

Dentre as peneiras moleculares mesoporosas destaca-se a MCM-41, um dos sólidos descoberto com intuito de processar moléculas cujo diâmetro cinético eram superiores a 0,75 nm. Esse material tem despertado grande interesse no meio científico e tem sido muito estudada devido às suas possibilidades de aplicação em processos químicos. Exemplo:

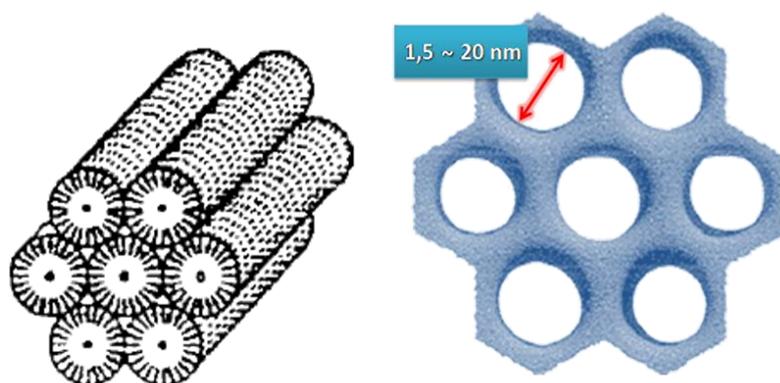
- Separação de proteínas;
- Seletividade na absorção de grandes moléculas em efluentes;
- Destilação de óleos crus, principalmente, como adsorvente e catalisador.

Segundo Beck *et al.* (1992), a diferença entre esses materiais da mesma família é determinada pela relação surfactante/silício e ressaltaram que: MCM-41 é formada quando essa relação (surfactante/silício) é menor que 1.

A MCM-41 é um material que apresenta-se altamente ordenado e pode ter o tamanho de poros modificados dependendo do tamanho da cadeia do surfactante (C_6 - C_{20}) (MARTINS; CARDOSO, 2007) e de acordo com Fabiano (2010) apresenta as seguintes características:

- Sistema de poros cilíndricos e organizados hexagonalmente, Figura 3.2a;
- Diâmetro de poros entre 1,5 - 10 nm, Figura 3.2b;
- Volume de poro maior que $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, quando calcinada;
- Área específica bastante elevada (até $1500 \text{ m}^2/\text{g}$), quando calcinada;
- Alta capacidade de adsorção;
- Alta estabilidade térmica.

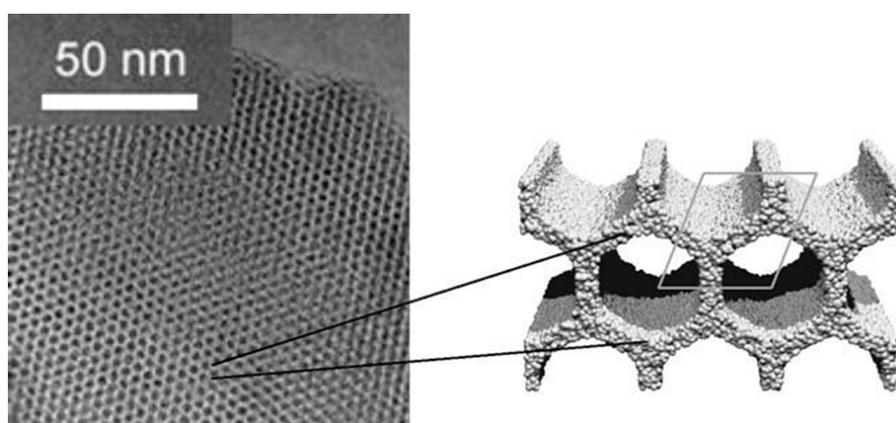
Figura 3.2 – MCM-41(a) poros cilíndricos e arranjo hexagonal; (b) diâmetro do poro.



Fonte: Schwanke e Pergher (2012).

A MCM-41 apresenta paredes amorfas, já que os átomos que constituem o esqueleto inorgânico não possuem uma distribuição espacial regular (MARTINS; CARDOSO, 2007) e possui organização porosa de longo alcance (MEYNEN *et al.*, 2009) como pode ser visualizado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e paredes amorfas e organização porosa da MCM-41.



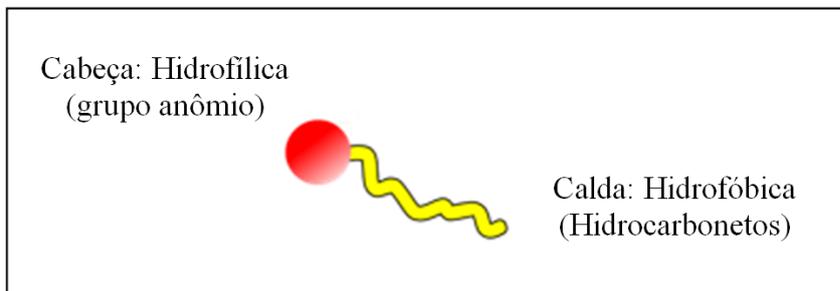
Fonte: Meynen *et al.* (2009)

3.2.1 Síntese da MCM-41

A síntese da MCM-41 pode ser realizada por tratamento térmico (MOKHONOANA; COVILLE, 2010) ou sem (GRÜN *et al.*, 1999; SCHUMACHER *et al.*, 1999). Para o procedimento de síntese dos materiais tipo M41S, geralmente, quatro reagentes são essenciais, uma fonte de sílica, fonte de hidroxila (agente mineralizante), o direcionador de estrutura, considerado como peça chave para a formação dos materiais mesoporosos e um solvente, na maioria dos casos água.

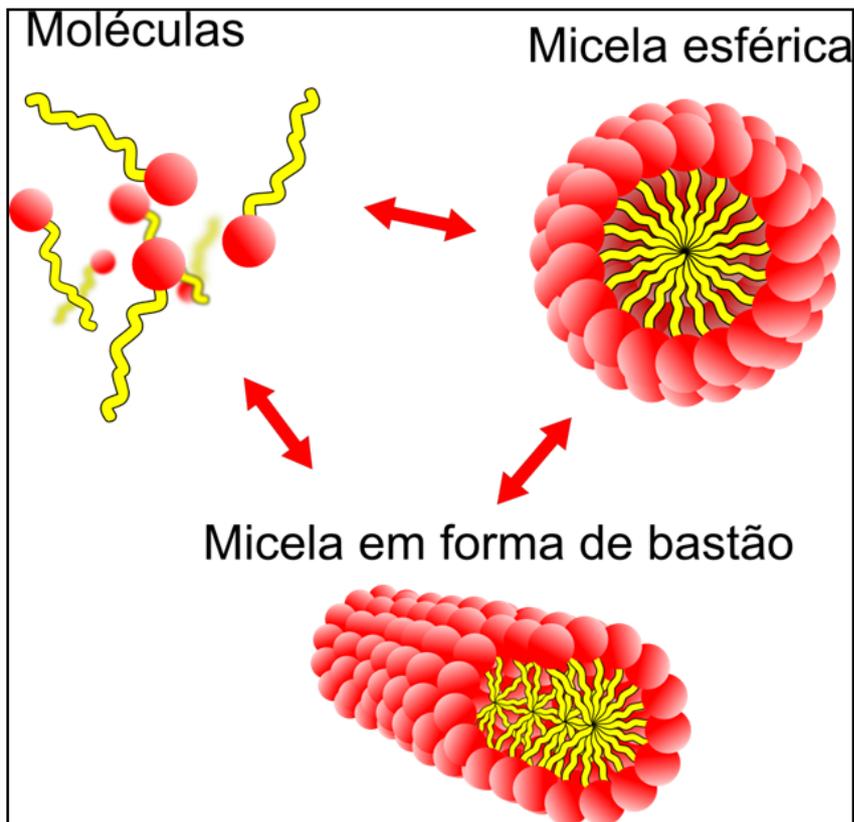
- **Fonte de silício:** sua função é servir como unidades de construção das paredes do material mesoporoso. São descritas na literatura várias fontes: ortossilicato de tetraetil (TEOS), silicato de sódio, com estas fontes de sílica citadas, duas principais vias diferentes para o mecanismo de formação da MCM - 41 foram identificados, a primeira foi a síntese controlada por meio de hidrólise dos reagentes, quando é utilizado TEOS, e a segunda quando a síntese é controlada pela organização do material, quando o silicato de sódio (sílica solúvel) na solução alcalina for usada (MOKHONOANA; COVILLE, 2010). Podem ainda ser utilizada como fonte de sílica o Cab-o-Sil, sílica pirolisada (Aerosil), silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, entre outras. A cinética da solubilização dos materiais é muito importante, pois a construção da fase mesoporosa depende da disponibilidade das espécies monomérica e oligoméricas de silicato pela fonte de sílica, determinando o grau de organização do material final (GOMES, 2005). A forma de conexão está diretamente relacionada à estabilidade térmica e mecânica do material (SCHWANKE; PERGHER, 2012).
- **Fonte de OH⁻:** propicia pH favorável para solubilização da sílica, podem ser várias bases orgânicas ou inorgânicas. Podem ser: hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH); hidróxido de sódio (NaOH); hidróxido de amônio (NH₄OH).
- **Surfactante:** tem a função de direcionar a formação da estrutura dos mesoporos. A fonte de surfactante comumente empregada é o cetiltrimetilamônio. Entretanto, a cadeia do surfactante (C_nH_{2n+1}(CH₃)₃N⁺), pode ser variável de $6 \leq n \leq 20$ (FABIANO, 2010). O surfactante se caracteriza por apresentar uma cauda formada por hidrocarbonetos que em contato com água exibe comportamento hidrofóbico; a outra extremidade é formada por um grupo amônio de característica hidrofílica, visualizado na Figura 3.4. Deste modo, quando em solução aquosa, essas moléculas se agrupam em estruturas cilíndrica a baixas concentrações e em micelas em altas concentrações, Figura 3.5 (ARAÚJO, 2013).

Figura 3.4 – Esquema da molécula de surfactante.



Fonte: autoria própria

Figura 3.5 – Formação da micela cilíndrica.



Fonte: autoria própria

Diversas condições de síntese têm sido reportadas para a obtenção de materiais da família M41S e vários fatores podem influenciar na síntese desses materiais, como a temperatura e o tempo de tratamento térmico, composição do gel de síntese, pH e surfactante. Dependendo das diferentes soluções de síntese, a organização do material pode acontecer

a temperatura ambiente ou a temperaturas mais elevadas (em torno de 50 °C - 120 °C) (BARBOSA, 2009).

Um outro parâmetro estudado por vários autores é a expansão dos mesoporos da MCM-41 por meio da variação das condições de síntese. Cheng *et al.* (1997) observaram o aumento do arranjo hexagonal (a_H) e da distância interplanar (d_{hkl}) com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Mokoya (2001) estudou a influência do tempo de tratamento térmico no material e verificou que tanto o a_H quanto a d_{hkl} aumentam com o aumento do tempo a uma temperatura constante.

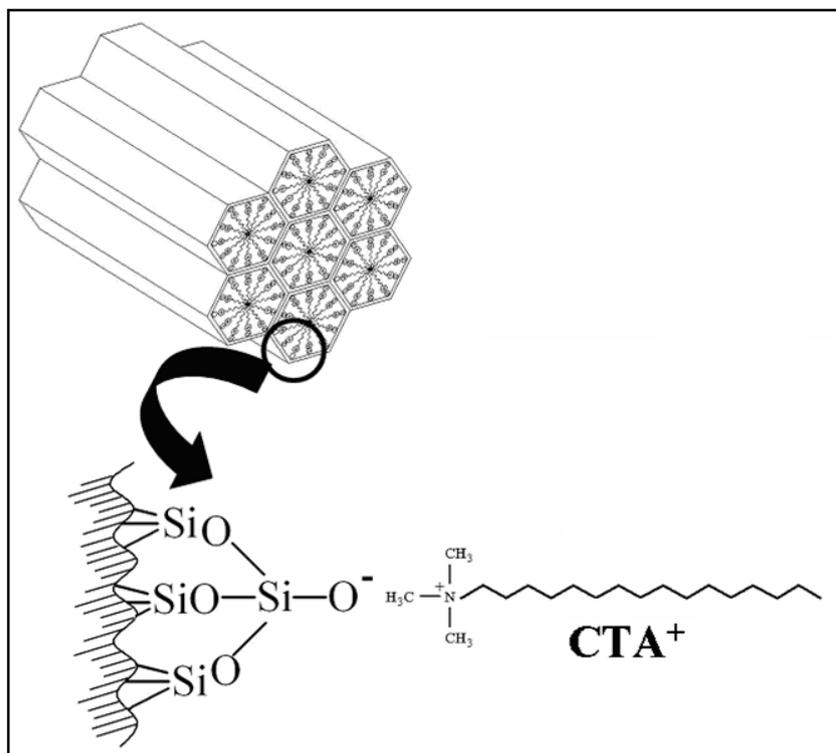
Pesquisadores têm se dedicado ao estudo da preparação da MCM-41 (CHENG *et al.*, 1997; GRÜN *et al.*, 1999; MOKHONOANA; COVILLE, 2010; CRUZ, 2012b), modificando as metodologias de síntese conhecidas ou desenvolvendo novos métodos, com a finalidade de aumentar a organização estrutural do sólido, aumentar sua resistência ao vapor, diminuir os custos de produção e melhorar a atividade catalítica, buscando assim, viabilizar a aplicação industrial.

3.2.2 Basicidade da MCM-41

A literatura reporta a criação de basicidade através de funcionalização por meio de ancoragem de bases orgânicas nos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) da MCM-41. Após a síntese os materiais mesoporosos foram calcinados para a geração de grupos silanóis, que serviriam, posteriormente, de pontos de ancoragem de aminas terminais (BLASER *et al.*, 1997).

A dispersão de óxidos metálicos com alto caráter básico nos canais dos materiais mesoporosos gera basicidade. Por exemplo, uma solução concentrada de acetato de céσιο pode ser impregnada sobre a MCM-41, seguindo-se de uma calcinação para a decomposição do íon acetato (FABIANO, 2010).

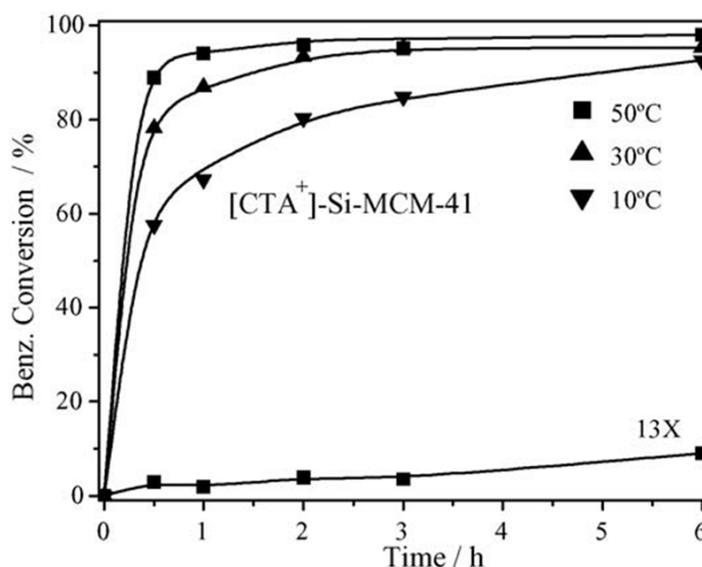
Outra forma de se obter a MCM-41 com propriedades básicas é utilizá-la tal como sintetizada, ou seja, sem que o surfactante seja removido dos mesoporos através da calcinação. Kubota *et al.* (2004) foi o primeiro a verificar essa propriedade, em seguida Martins e Cardoso (2006) realizaram um estudo mais amplo no qual avaliou essa sílica na reação de condensação de Knoevenagel e obtiveram bons resultados. Por meio de técnicas de ^{29}Si MAS NMR (nuclear magnetic resonance) e O1s XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) esses pesquisadores comprovaram que o sítio catalítico básico era o ânion siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presente no sólido tal como sintetizada [$\equiv\text{SiO}^-$][CTA $^+$]. A Figura 3.6 mostra a MCM-41 com os poros ocluídos e a formação do íon siloxi presente na estrutura, sendo este o sítio básico detectado por Martins e Cardoso (2006).

Figura 3.6 – CTA-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA^+ .

Fonte: Martins (2008)

Na Figura 3.6 pode-se verificar os poros da MCM-41 preenchidos com surfactante e desta forma é na boca desses poros onde se realiza a catálise. Os resultados obtidos por Martins e Cardoso (2006) se deve ao emprego da CTA-MCM-41 na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, em diferentes temperaturas, uma reação que envolve uma etapa de abstração protônica pelos sítios básicos. Esses estudos revelaram altas conversões proporcionada pelo catalisador CTA-MCM-41 mesmo a baixa temperatura ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$), como mostra a Figura 3.7. Esse resultado apresenta uma melhoria significativa, em comparação aos resultados obtidos à temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, normalmente utilizada para esta reação quando se emprega zeólitas básicas - faujasitas com baixa razão Si/Al e contendo céσιο (MARTINS, 2008). O emprego de baixas temperaturas é muito importante, não só pela economia de energia nos processos industriais, mas também pela eliminação de subprodutos.

Figura 3.7 – Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador CTA-MCM-41.



Fonte: Martins (2008)

Em consequência da descoberta da propriedade básica a CTA-MCM-41 pode ser aplicada na transesterificação, reação que produz o biodiesel, produto de alto valor agregado e de grande importância para o cenário energético mundial. Assim Fabiano (2010) e Fabiano *et al.* (2010) avaliaram essa sólido tal como sintetizada na reação de transesterificação de monoéster e de óleo vegetal.

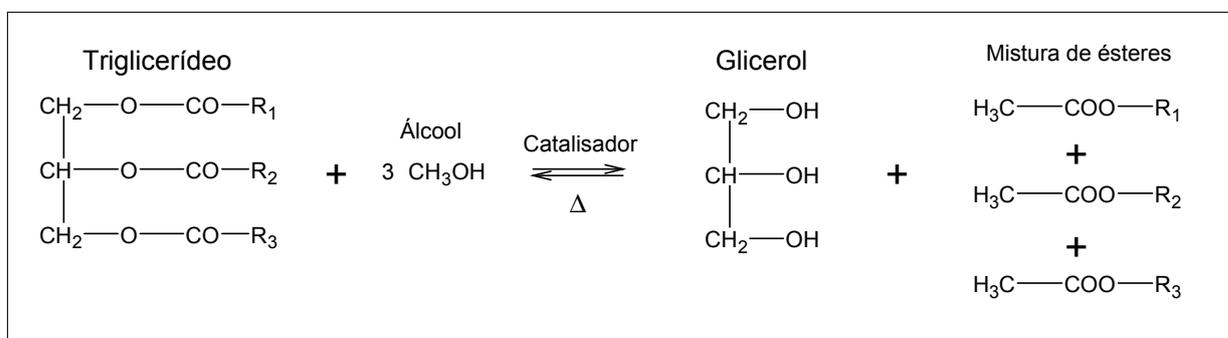
3.3 Transesterificação

O processo que ainda hoje predomina para produção de biodiesel é a reação de transesterificação metílica via catálise homogênea básica, empregando como catalisadores químicos o metóxido de sódio (NaOCH_3) ou o hidróxido de sódio (NaOH). No entanto, essa catálise homogênea básica possui algumas desvantagens tais como a produção de sabões pela neutralização dos ácidos graxos livres ou pela saponificação de ésteres, bem como a dificuldade de purificação dos produtos formados. Visando contornar tais inconvenientes, novos catalisadores - comerciais e sintéticos - estão sendo testados de forma contínua (COSTA, 2011).

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (VARGAS *et al.*, 1998). Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol, esquema da Figura 3.8. O processo global de

transesterificação é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários (BORGES; DÍAZ, 2012).

Figura 3.8 – Transesterificação de um triglicerídeo com um álcool.



Fonte: autoria própria.

Nessa reação, são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Como a reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos e aumentar o rendimento dos ésteres (COSTA, 2011).

O metanol é geralmente empregado na produção de biodiesel devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triglicerídeos em ésteres. Além disso, tem um custo menor e é utilizado em pequeno excesso no processo. Já o uso do etanol mesmo com as suas desvantagens técnicas (maior tempo de reação, maior gasto energético e dificuldade de separação das fases) e econômicas frente ao metanol, torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O etanol possui baixa toxicidade, é produzido de fontes renováveis.

A síntese do biodiesel também pode ser realizada por catálise heterogênea. Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação a catalise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina.

Os principais aspectos que distinguem a reação de transesterificação via catálise homogênea da catálise heterogênea podem ser resumidos na Tabela 3.1.

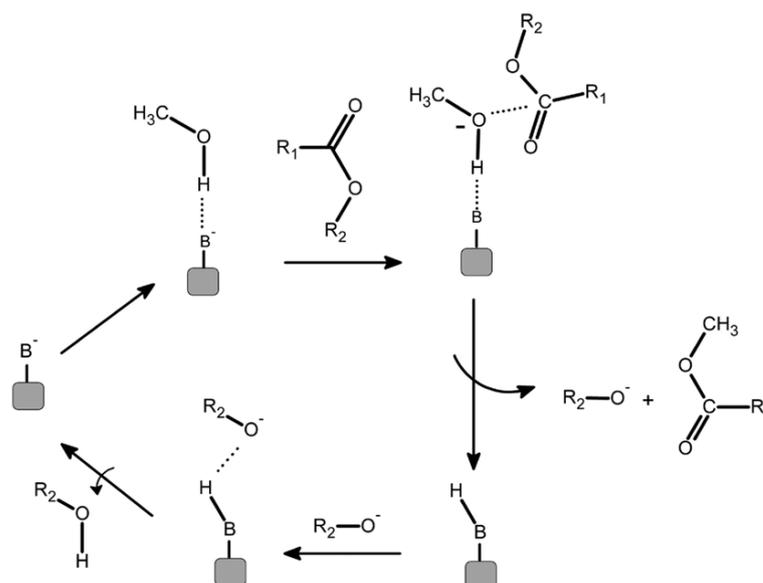
Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está diretamente relacionado com a natureza (força) dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais. Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Tabela 3.1 – Comparação entre catalise homogênea e heterogênea.

| Fatores | Homogênea | Heterogênea |
|------------------|---|---------------------------------|
| Taxa de reação | Rápida e alta conversão | Taxa moderada |
| Pós - Tratamento | Catalisador não é recuperado, deve ser neutralizado | Catalisador pode ser recuperado |
| Processamento | Batelada | Pode ser operado continuamente |
| Reuso | Não é possível | Possível |

Fonte: Lotero *et al.* (2005)

A Figura 3.9 ilustra o mecanismo geralmente associado a ação de bases de Lewis em reações de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneo. A primeira etapa se dá com a interação entre o sítio básico do catalisador com uma molécula de álcool. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila ao carbono da carbonila do éster, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que dará origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Figura 3.9 – Transesterificação em meio heterogêneo através de base de Lewis.

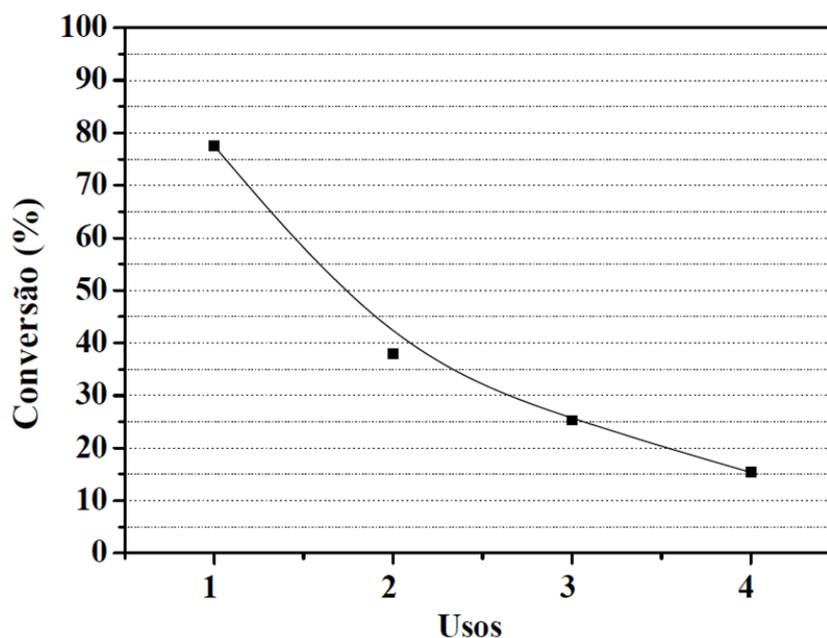
Fonte: Cordeiro *et al.* (2011).

Os óxidos metálicos são o grupo básico de catalisadores heterogêneos mais estudados, o óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de estrôncio e hidrotalcitas são alguns dos materiais estudados para aplicação na transesterificação via catalise heterogênea (BORGES; DÍAZ, 2012). Dentre esses catalisadores o CaO é o mais amplamente usado pois apresenta muitas vantagens, como longa vida útil do catalisador, alta atividade e pode ser usado em condições moderada de reação (MATH *et al.*, 2010).

Um sólido recentemente classificado como catalisador heterogêneo básico por Kubota *et al.* (2004) tem sido testado na transesterificação e apresentou potencial para produção do biodiesel. Este sólido é a CTA-MCM-41.

Fabiano (2010) iniciou os testes com a CTA-MCM-41 na transesterificação de monoésteres (reação modelo). As condições experimentais foram temperatura de 50 °C com razão molar metanol/acetato de etila = 6/1, massa de catalisador = 2 %m/m e tempo de reação de 2 h. A Figura 3.10 ilustra os resultados obtidos, atingido uma atividade inicial de cerca de 76 %, com o reuso o catalisador perdeu atividade com uma conversão em torno de 15 % no quarto uso.

Figura 3.10 – Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol em função do uso do catalisador CTA-MCM-41. Condições de operação: 50 °C, relação álcool/éster 1:6, durante 2 h e porcentagem mássica de catalisador de 2 %.



Fonte: Fabiano (2010).

Em seguida em um trabalho pioneiro Fabiano *et al.* (2010) sintetizaram e aplicaram os materiais CTA-MCM-41, CTA-MCM-48 e CTA-MCM-5 na transesterificação do etanol anidro com óleo de canola em uma razão igual a 18 sob agitação de 500 rpm por 5h a uma temperatura de 79 °C com uma massa de catalisador de 2,5 % da mistura total. Os

resultados (Figura 3.11) mostraram que esses catalisadores atingem 96 % de conversão total do óleo de canola em biodiesel, monoglicerídeos e diglicerídeos.

Figura 3.11 – Resultados da transesterificação do óleo de canola com etanol.

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

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

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

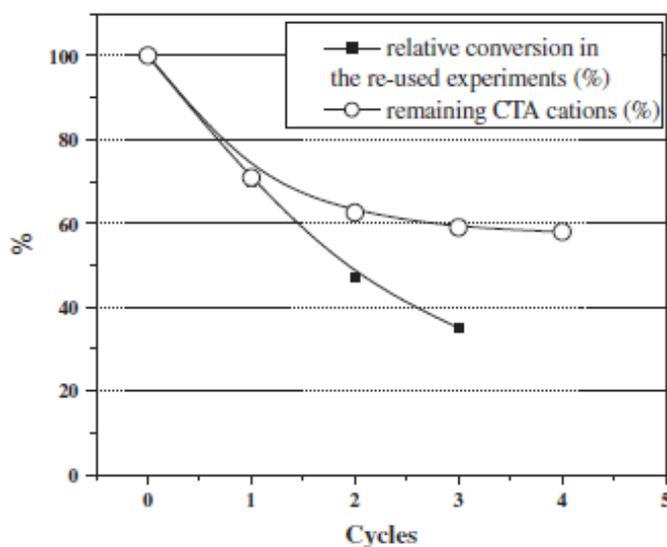
^b The molar selectivities are corrected by the amount of fatty chains.

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

Fonte: Fabiano *et al.* (2010).

No entanto, segundo estes autores, cujo resultado é mostrado na Figura 3.12, a atividade é reduzida no reuso do catalisador, logo a estabilidade do catalisador não é satisfatória, esse fato deve, principalmente, à lixiviação do cátion CTA (FABIANO *et al.*, 2010). Uma forma de aumentar a estabilidade dos cátions na micela pode ser através da inserção de monômeros nas micelas e sua posterior polimerização sob a ação da radiação ultravioleta (ARAÚJO *et al.*, 2013).

Figura 3.12 – Desativação da CTA-MCM-41 com os sucessivos usos.



Fonte: Fabiano *et al.* (2010).

3.4 Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é o termo genérico utilizado tanto industrialmente quanto acadêmico para sistemas em que se tem a formação de uma fase polimérica emulsificada (LANDFESTER, 2001). Em estudos acadêmicos ocorre uma série de subclassificações para o mesmo fenômeno. Discute-se, por exemplo, a polimerização em emulsão convencional, polimerização em microemulsão (CAPEK, 2001) e polimerização em miniemulsão (ASUA, 2002). Embora cada método possua sua característica própria, todas partem do mesmo princípio já proposto qualitativamente por Harkins (1947). O mecanismo será explicado a seguir e foi a partir dele em que vários outros mecanismos puderam ser desenvolvidos.

Em síntese para que um sistema se caracterize como polimerização em emulsão independente de sua classificação deverá apresentar os seguintes elementos (LOVELL; AASSER, 1997):

- Agente dispersante:

Trata-se do meio contínuo do sistema, deve ser inerte. Nesse meio ocorrem os fenômenos de transferência de monômero entre gotas e partículas, decomposição do iniciador (hidrossolúvel) para formação de radicais. Deve possuir baixa viscosidade, e facilitar a transferência de calor durante a polimerização. A água é o meio dispersante mais utilizado, possuindo as vantagens de ter baixo custo, alta disponibilidade e baixa periculosidade. Impurezas presentes na água podem apresentar efeitos indesejáveis, o que torna comum o uso de água deionizada (CRUZ, 2012a).

- Emulsificante ou surfactante:

Os surfactantes utilizados podem ser catiônico, aniônico ou neutro. Essas moléculas geram as micelas onde ocorre o processo de nucleação do monômero. São eles os responsáveis pela estabilização dos monômeros e posteriormente pelo polímero formado. Assume papel primordial, pois o Sol formado pode ficar estocado por muito tempo sem precipitar, e por esse motivo também são denominados de estabilizantes (CRUZ, 2012a).

A parte hidrofílica do surfactante é responsável pela estabilização eletrostática, evitando a coagulação das partículas através de repulsão de cargas. Surfactantes não iônicos fornecem estabilidade através de repulsão entrópica (ARAÚJO, 2013).

- Monômero:

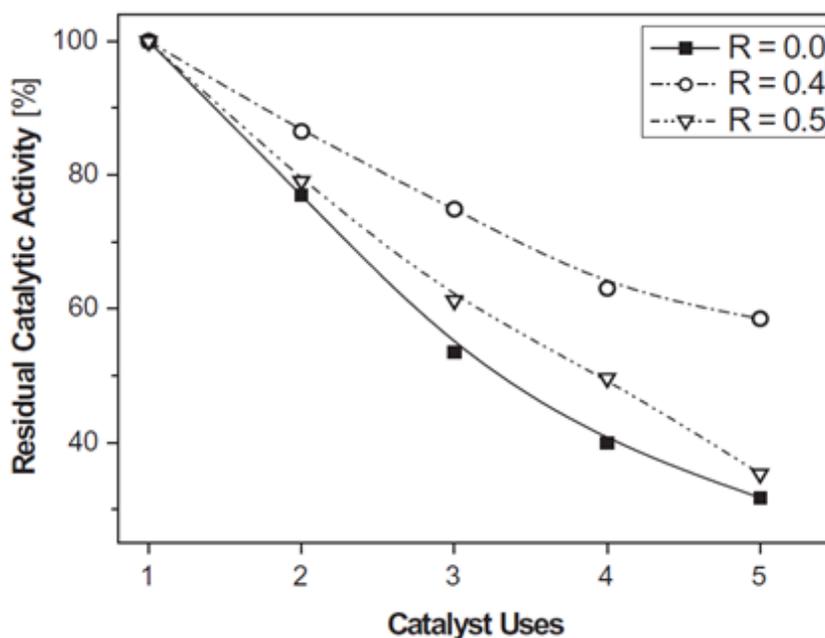
Os monômeros são em geral insolúveis no meio dispersante ou pouco solúveis.

- Iniciador:

Os iniciadores são geralmente hidrossolúveis, quando se dissolvem no meio dispersante formado pela água, ou são organossolúveis, quando são solúveis no meio orgânico (monômero). Além disso, podem ser térmicos ou fotoquímicos (fotossensíveis). Quando são térmicos, necessitam de energia suficiente para que ocorra a criação de radicais livres, essa temperatura pode ser aplicada na faixa de 50 - 90 °C. Os principais iniciadores térmicos são os persulfatos (de Na ou K) e peróxidos. Já os iniciadores fotoquímicos são excitados pela aplicação da radiação ultravioleta (UV). Esses radicais tem baixo tempo médio de vida ligando-se rapidamente a uma molécula de monômero que se propaga adicionando novas moléculas de monômero à cadeia (ARAÚJO, 2013).

Araújo *et al.* (2013) sintetizaram a estrutura mesoporosa CTA-MCM-41 com canais ocluídos com polímeros. Para isso foi empregado polimerização em microemulsão, iniciando a síntese com a preparação da fase emulsificante polimérica para em seguida proceder com a síntese convencional da MCM-41. Os monômeros usados foram o estireno, metacrilato de butila e acrilato de butila. Esses catalisadores foram testados na transesterificação entre o acetato de etila e o metanol, o resultado dessa reação é apresentado na Figura 3.13. Como desejado, o comportamento do catalisador contendo polímero encapsulado apresentou melhoria na estabilidade.

Figura 3.13 – Atividade catalítica da CTA-MCM-41 como função do uso e da razão estireno/CTA.



Fonte: Araújo *et al.* (2013).

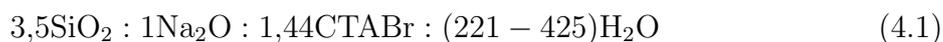
Pode-se vislumbrar que a preparação de sólidos com características básicas apresenta excelentes perspectivas na catálise heterogênea. Contudo ainda está no início e do que se pôde verificar até o momento, ainda há um longo caminho para ser percorrido antes de se obter materiais eficientes e estáveis. Cumprida esta etapa, a aplicação na fabricação de produtos com alto valor agregado, como o biodiesel, será o grande desafio.

Materiais e métodos

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais realizados na síntese da CTA-MCM-41, bem como informações das técnicas de caracterizações utilizadas. É apresentando também o procedimento experimental para a avaliação das propriedades catalíticas dos materiais sintetizados na transesterificação com monoésteres e óleos vegetais.

4.1 Síntese da CTA-MCM-41

A denominação CTA-MCM-41 refere-se ao silicato com os mesoporos ocluídos com o surfactante, o cátion CTA (cetiltrimetilamônio), ou seja, o material tal como sintetizado. Para a síntese desse material foi usada uma composição molar baseada no método descrito por Mokhonoana e Coville (2010), em seu artigo, contendo a proporção apontada na Equação 4.1.



A planilha utilizada para realizar o cálculo das quantidades de reagentes encontra-se no Apêndice A desse trabalho. As sínteses das amostras de CTA-MCM-41 foram realizadas com a utilização dos seguintes reagentes:

- Trissilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,45\text{SiO}_2$), como fonte de sílica (63,5 %, Fluka);
- Brometo de cetiltrimetilamônio ($((\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Br})$ – CTABr, como o surfactante (99 %, Acros).

A síntese consiste das seguintes etapas:

1. Trissilicato de sódio foi adicionado a água desionizada e agitado a 30 °C até obtenção de uma solução límpida, formando a solução A (passo1).

2. A solução B foi formada com o brometo de cetiltrimetilamônio e água desionizada, agitada a 30 °C até a obtenção de uma solução límpida (passo 1).
3. A solução A foi lentamente adicionada a solução B e agitada a 30 °C por 10 minutos (passo 2).
4. Decorrido esse tempo, o pH do gel foi ajustado para 10 utilizando ácido sulfúrico 30 %. O gel foi submetido novamente a agitação por 30 minutos a 30 °C (passo 3).
5. Então o material foi colocado em autoclaves e os tempos de 12 h, 24 h, 48 h, 72 h e as temperaturas de 30 °C, 50 °C, 70 °C, 100 °C foram testados (passo 5).
6. Decorrido o tempo adequado, a autoclave foi resfriada em água corrente, o sólido obtido foi submetido ao processo de filtração a vácuo para a lavagem do material. A amostra foi lavada com 300 mL de água destilada para atingir um pH 7 (passo 6).
7. Depois da lavagem o sólido foi seco em estufa a 70 °C por 24 h (passo 7).
8. Após o tempo de secagem o material foi peneirado com uma peneira de granulometria de 60 mesh, acondicionado adequadamente e caracterizado (passo 8).

A Figura 4.1 apresenta o esquema do procedimento descrito para a síntese da CTA-MCM-41 pelo método de Mokhonoana e Coville (2010).

A nomenclatura utilizada nas amostras adota o seguinte padrão: *M*_tempo de tratamento hidrotérmico(*h*)/temperatura de tratamento hidrotérmico.

4.1.1 Síntese baseada no método de Schumacher *et al.* (1999)

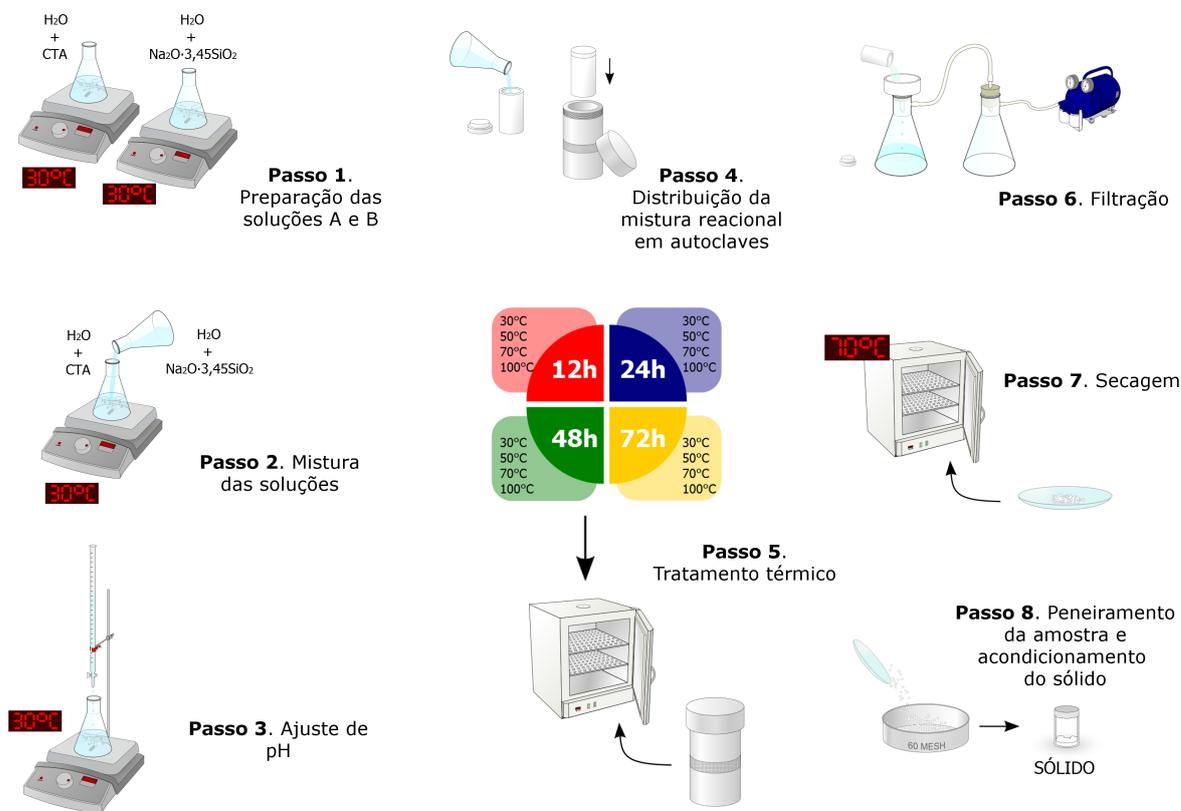
Será descrito nesta seção a síntese baseada no método de Schumacher *et al.* (1999), metodologia usada pelo grupo, somente para sintetizar catalisadores com o intuito de comparar resultados e comparar com a metodologia usada para desenvolver o trabalho, método de Mokhonoana e Coville (2010).

Na síntese da CTA-MCM-41 não se adicionou etanol à mistura reacional como no trabalho de Schumacher *et al.* (1999) cuja composição molar tornou-se



As quatro moléculas de álcool referem-se ao álcool resultante da hidrólise do ortosilicato de tetraetila (TEOS). Para a síntese: (1) Primeiro dissolveu-se o CTABr em água destilada até que a solução se tornou límpida, (2) em seguida adicionou-se o hidróxido de amônio, deixando sob agitação por 15 min, (3) depois adicionou-se a fonte de sílica (TEOS-ortosilicato de tetraetila), essa mistura foi deixada sob agitação por 2 h em temperatura de 30 °C. Após isso, filtrou-se e lavou-se até que o pH atingisse aproximadamente 7,0-8,0. O pó foi seco a 70 °C por 24 h.

Figura 4.1 – Esquema do procedimento de síntese.



Fonte: autoria própria.

4.2 Modificações na síntese

4.2.1 Alteração na razão surfactante/sílica

Modificações na composição da mistura reacional foram realizadas com a intenção de verificar os efeitos na formação da CTA-MCM-41 e em sua aplicação. A razão molar CTA/SiO₂ utilizada na síntese baseada na composição original é 0,4 e os experimentos realizados modificaram essa razão para 0,2 e 0,6 conforme as Equações 4.2 e 4.3, respectivamente.



O procedimento de síntese usado foi idêntico ao descrito anteriormente, mas os testes foram realizados apenas no tempo de 48 h e nas temperaturas de 30 °C e 70 °C.

4.2.2 Inserção do acrilato de 2-Etil-Hexila

Relatos da literatura revelam melhoria na estabilidade do material quanto existe a inserção de um monômero na estrutura da CTA-MCM-41 (ARAÚJO *et al.*, 2013; CRUZ, 2012a), assim o procedimento adotado para a modificação da síntese consistiu de 2 etapas diferentes:

1. Preparação da solução contendo o monômero a partir das condições determinadas na pesquisa desenvolvida por Cruz (2012a). A escolha do acrilato de 2-Etil-Hexila se deve aos bons resultados obtidos com esse monômero no trabalho apresentado por essa pesquisadora. Para a formação da solução com razão monômero/surfactante = 0,2 os cálculos estão apresentados no Apêndice C e o fotoiniciador utilizado foi a benzoína, sensível à radiação ultravioleta (UV). A solução C (acrilato de 2-Etil-Hexila + benzoína) foi agitada por 15 min a 30 °C, em seguida foi adicionada à solução B. Essa mistura foi agitada a 30 °C até a solução ficar completamente límpida. A partir desse ponto o procedimento de síntese foi semelhante ao citado anteriormente, sendo o tratamento térmico realizado a apenas 30 °C e 70 °C durante 48 h.
2. Depois da lavagem o material foi seco dentro da câmara de luz UV a 50 °C durante 24 h e observou-se que ao mesmo tempo propiciou a polimerização, pois o material estava sob a ação da radiação UV (ARAÚJO *et al.*, 2013).

A Figura 4.4 ilustra o procedimento realizado para a inserção do acrilato de 2-Etil-Hexila, em destaque as etapas distintas da síntese original. A composição da mistura reacional usada nessa síntese é apontada na Equação 4.4.

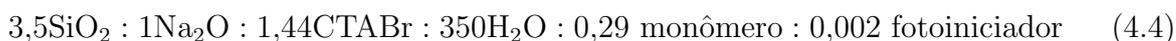
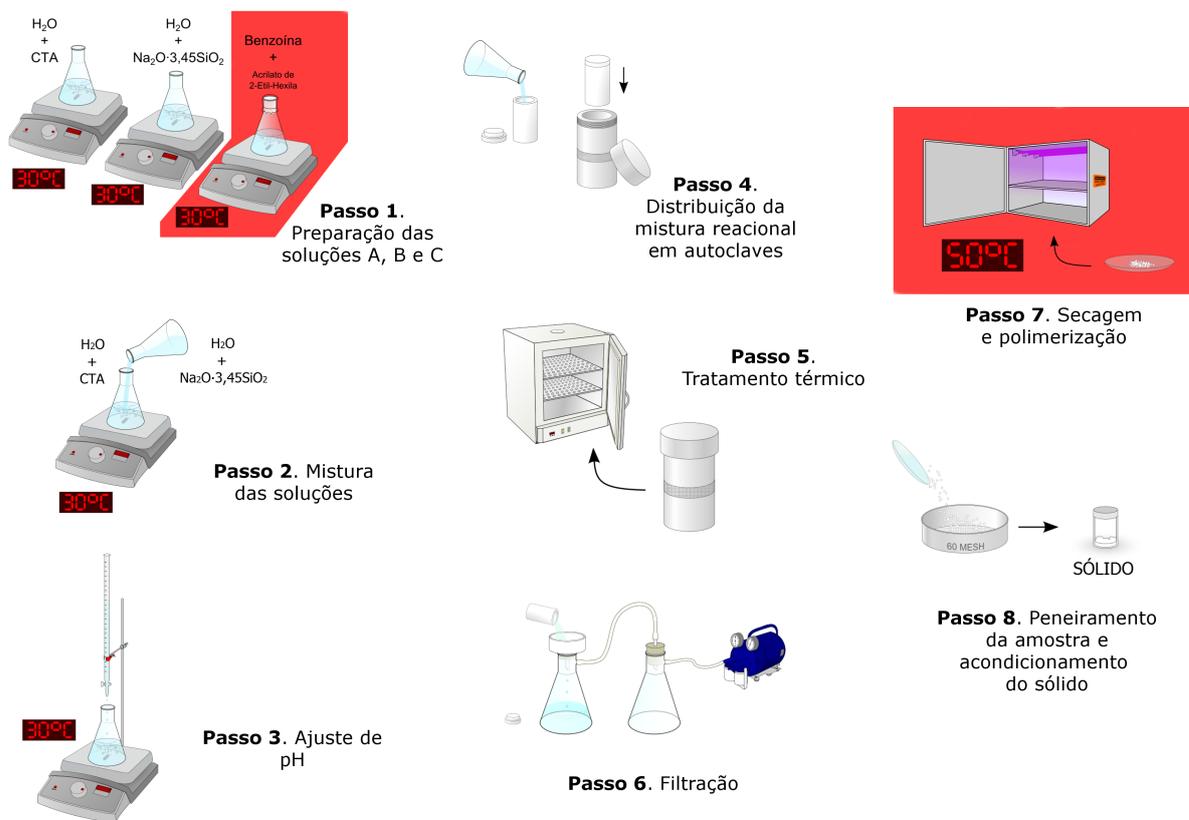


Figura 4.2 – Esquema do procedimento de síntese com etapas distintas em destaque.

Fonte: autoria própria.

4.3 Caracterização do sólido

Nesta seção serão descritas de forma resumida as caracterizações realizadas para identificar o material, equipamentos utilizados e as condições.

4.3.1 Difratomia de raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi a principal técnica utilizada para caracterização das amostras. A partir da análise de difração de raios X, é possível obter informações sobre a formação ou não de material desejado, o grau de organização das amostras e a presença de fases contaminantes.

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação do comprimento de onda λ característica e o material compostos de átomos com distribuição própria de planos cristalográficos com distância interplanar d . A rede de difração produz um máximo de interferência de ordem n para o ângulo θ que satisfaçam a Equação de Bragg (CULLITY, 1967).

Através da Equação de Bragg que considera apenas a distância interplanar entre os planos hkl , Equação 4.5, é possível determinar parâmetros estruturais inerentes aos sólidos, tais como a distância interplanar e conseqüentemente o parâmetro do arranjo hexagonal a partir do pico de reflexão do plano 100, o pico mais intenso no difratogramas de raios X.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (4.5)$$

Na qual λ é o comprimento de onda ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$); d é a distância interplanar; θ é o ângulo de Bragg, direção na qual se observa a difração (em radianos) e n uma constante, tipicamente adota-se $n = 1$. Simplificando a Equação 4.5 temos a equação usada para os cálculos da distância interplanar em nm, Equação 4.6.

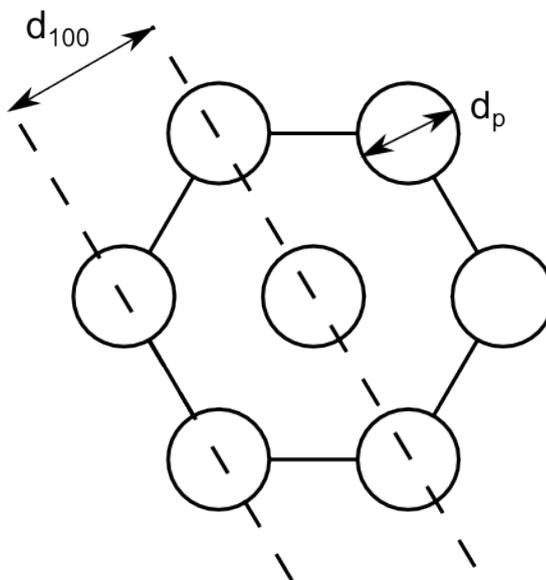
$$d_{100} = \frac{0,15418}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad (4.6)$$

Em posse da distância interplanar dos planos (hkl) calcula-se o parâmetro do arranjo hexagonal (a_{hkl}) por meio da Equação 4.7.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_H^2} \right) + \frac{l^2}{c} \quad (4.7)$$

A Equação 4.7 foi utilizada nesse trabalho para avaliar se há expansão da estrutura do sólidos devido à variação de tempo e de temperatura. A Figura 4.3 ilustra os principais parâmetros estruturais no sólido: d_{100} e a_H .

Figura 4.3 – Parâmetros estruturais da MCM-41.



Fonte: adaptado de Gomes (2005).

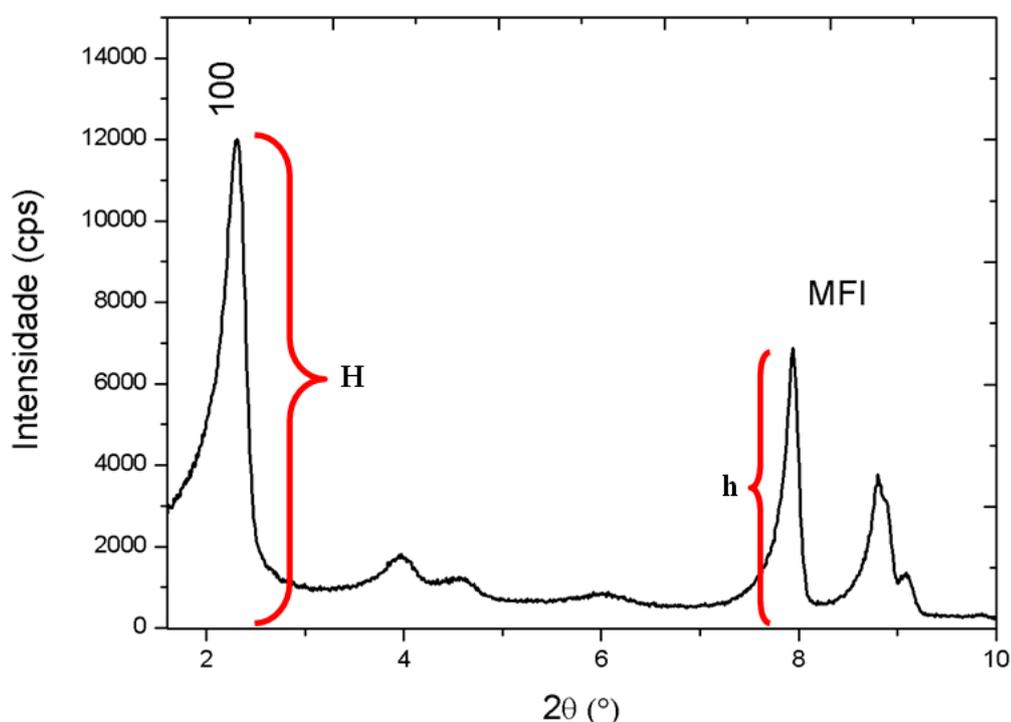
Para caracterização do sólido foi necessário a utilização de um padrão interno na proporção mássica de 25 %, o material usado foi a zeólita com estrutura MFI. A escolha desse material se deve ao fato de seus primeiros picos surgirem em $2\theta \sim 7,9^\circ$ e $8,8^\circ$, não interferindo assim na identificação dos picos principais da MCM-41 que saem abaixo desses valores.

O uso do padrão interno além de possibilitar a comparação entre vários difratogramas para avaliar o deslocamento do pico do plano 100, permanecendo o pico da MFI inalterado, permite também o cálculo do grau de organização (GO) das amostras. O cálculo do grau de organização das amostras foi realizado utilizando a Equação 4.8.

$$GO = \left(\frac{\frac{H_A}{h_{A,MFI}}}{\frac{H_P}{h_{P,MFI}}} \right) \cdot 100 \quad (4.8)$$

As alturas H_A e h_{MFI} referem-se ao pico em relação ao plano de difração 100 e ao pico do padrão interno, respectivamente. As alturas H_P e h_P referem-se a amostra padrão ou aquela que obteve 100 % de organização, exemplificado na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Difratograma da CTA-MCM-41 com indicação das alturas usadas no cálculo do GO.



Fonte: autoria própria.

A difratometria de raios X pelo método do pó foi utilizada para obtenção dos difratogramas das amostras. Através de um difratômetro da Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, instalado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar, com radiação $\text{CuK}\alpha$

($\lambda = 0,1542$ nm), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA e velocidade do goniômetro de $0,5^\circ/\text{min}$. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre $1,5$ e 10° .

4.3.2 Termogravimetria

A termogravimetria tem sido amplamente usada para caracterização de catalisadores, por possibilitar uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura. Para a CTA-MCM-41 essa análise foi realizada com o intuito de quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos. Utilizou-se um termobalança (DTG-60H Shimadzu) instalada no Laboratório de Síntese de Catalisadores UFAL. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecida em um cadinho de alumina partindo da temperatura ambiente até 850°C a uma taxa de aquecimento $10^\circ/\text{min}$ sob atmosfera oxidante (ar sintético) a 40 ml/min.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de determinar a morfologia dos materiais mesoporosos antes e após a reação de transesterificação.

As sílicas foram dispersas em acetona e sonicadas por 1 h. Em seguida o sobrenadante foi depositado em porta amostra polido de alumínio e seco em dessecador a temperatura ambiente por 24 h. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização estrutural - LCE / Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. O microscópio utilizado foi o da FEI Company modelo Magellan 400 L.

4.3.4 Fisissorção de nitrogênio

A adsorção de nitrogênio foi realizada com o intuito de calcular a área específica e o volume dos mesoporos formados pela remoção dos cátions orgânicos após a utilização dos catalisadores na transesterificação. As amostras foram pré-tratadas a 40°C em vácuo por 2 h, para remover a água fisissorvida. A área superficial específica (A_{BET}) foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo o cálculo realizado utilizando a região de pressão relativa (P/P_0) entre 0 e 0,3 (BRUNAUER *et al.*, 1938); e o volume dos poros foi calculado pelo volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa P/P_0 igual a 0,98. A análise foi realizada no Laboratório de Catalisadores (LabCat) da UFSCar.

4.3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é usada com o objetivo de determinar as unidades estruturais contidos em um determinado material levando em consideração as frequências vibracionais das moléculas. Cada grupo estrutural absorve

em uma frequência característica, as bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula. No caso da peneira molecular CTA-MCM-41 o espectro possibilita verificar se o composto orgânico faz parte da estrutura.

As amostras de sílica foram trituradas em almofariz para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, foram misturados ao brometo de potássio (KBr) previamente seco numa razão 1/100. Esta técnica foi conduzida na região espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} . O equipamento utilizado na obtenção dos espectros foi da marca VARIAN modelo 660 IR usando método de transmissão com porta amostra da Pike e KBr como agente dispersante, equipamento localizado no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da UFAL.

4.3.6 Espectroscopia de absorção atômica

Esse método de análise é usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. A espectroscopia de absorção atômica baseia-se no princípio que os átomos livres em estado estável podem absorver a luz a um certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento, essa técnica detecta traços de metal de vários tipos de amostras.

O preparo das amostras para análise ocorreu da seguinte forma: as amostras foram digeridas em frascos de teflon utilizando-se banho de areia sob aquecimento em chapa aquecedora IKA C-MAG HS7. Foram adicionados 2 mL de ácido nítrico 50 %v/v (Synth, 65 %) e 1 mL de ácido fluorídrico (Sigma-Aldrich ≥ 40 %), a uma massa de aproximadamente 0,0500 g de amostra previamente calcinada. As amostras foram levadas para aquecimento a aproximadamente 200 °C até eliminar silício na forma de SiF_4 e excesso de HF. Após evaporação da mistura ácida, adicionou-se 2 mL de solução ácido nítrico 50 %v/v, mantendo-se sob aquecimento até dissolução total.

Após a digestão e resfriamento, foi feita diluição com água desionizada, purificada em sistema Milli-Q, posteriormente as amostras foram armazenadas em frascos descontaminados de polietileno, e mantidas sob refrigeração.

Foi feita a determinação de sódio nas amostras diluídas em meio ácido nítrico 1 %v/v, conforme faixa de concentração adequada utilizando Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) Varian, modelo Spectra AA - 200 em modo de emissão, operando a 589 nm.

4.4 Avaliação Catalítica

4.4.1 Transesterificação de monoésteres

Inicialmente a atividade dos catalisadores foi avaliada numa reação modelo onde utilizou-se o acetato de etila como molécula modelo. Nessa reação o acetato de etila reage com o metanol e forma acetato de metila e etanol, demonstrado na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Reação modelo de transesterificação.



Fonte: autoria própria.

As reações foram conduzidas em dois sistemas reacionais diferentes. Primeiramente a avaliação foi realizada em minireatores de 2 mL, apresentado na Figura 4.6. O sistema da Figura 4.6 permite que seis reações sejam conduzidas ao mesmo tempo, submetidas as mesmas condições de agitação, temperatura e tempo de reação.

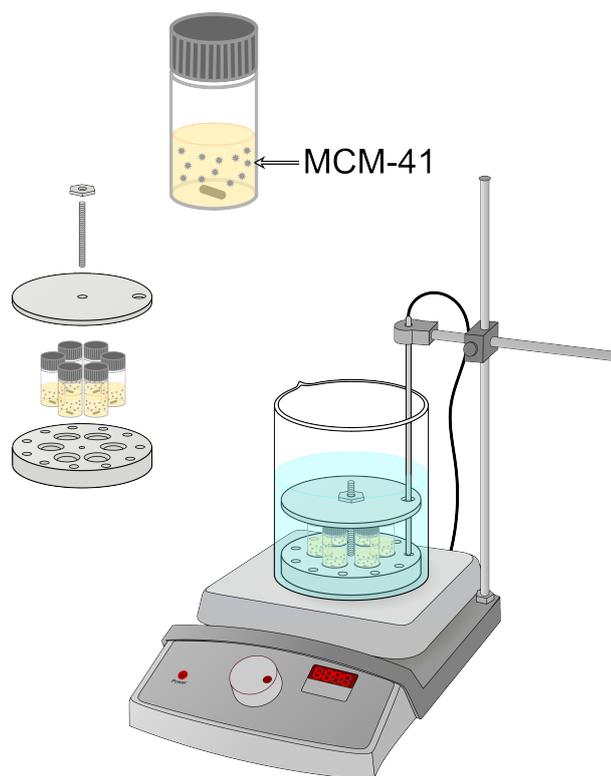
O outro sistema utilizou um reator encamisado que possibilitou a circulação de água aquecida com capacidade volumétrica de 100 mL como indica a Figura 4.7. Esse sistema permite o teste de apenas um catalisador por vez, em contrapartida permite o reuso do catalisador testado. O reator é submetido a agitação magnética constante e para manter a temperatura constante foi interligado a um banho termostático.

Para os testes de estabilidade permitidos pelo uso do reator encamisado, os catalisadores foram testados e reusados por quatro vezes. Para cada uso, foi retirada uma alíquota da mistura para análise cromatográfica, sendo o catalisador filtrado, lavado com acetato de metila e seco por 40 min a 50 °C numa placa de aquecimento.

As condições reacionais usadas nos dois sistemas foram:

- Temperatura da reação: 50 °C;
- Tempo de reação: 30 minutos;
- Razão molar acetato de etila/metanol: 1:2;
- Percentagem mássica de catalisador: 4%.

Após o término da reação os reatores dos dois tipos de sistemas foram mergulhados num banho de gelo para cessar a reação e em seguida alíquotas da mistura reacional foram centrifugadas para separação do catalisador. O sobrenadante dessa mistura foi levado para análise cromatográfica.

Figura 4.6 – Esquema das reações realizadas em vias.

Fonte: autoria própria.

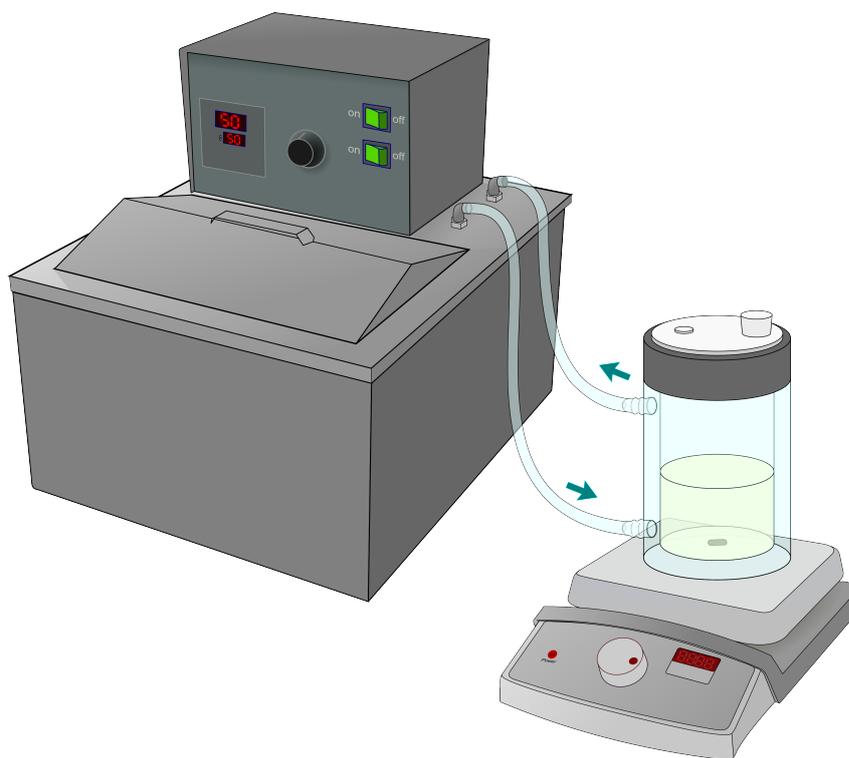
Cromatografia gasosa

Os reagentes e produtos da reação de transesterificação de monoésteres foram analisados por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GC 2010 com detector de ionização de chama (FID) e coluna cromatográfica capilar RTX ($30\text{ m} \times 0,25\text{ m} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$: fase estacionária polietilenoglicol) da Restek pertencente ao Laboratório de Catálise da UFSCar. As injeções foram realizadas utilizando micro seringas da marca Hamilton com volume de $10\text{ }\mu\text{L}$, para análise dos produtos e reagentes foi necessário apenas $1\text{ }\mu\text{L}$ da mistura reacional. As condições da análise cromatográfica estão listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições operacionais do cromatógrafo.

| | |
|-------------------------|-------------------------------|
| Temperatura da coluna | $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| Temperatura do injetor | $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| Temperatura do detector | $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| Injeção | Split |

A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada por um programa de aquisição de dados (*software* CG Solution) através de um computador acoplado ao sistema, o que permitiu processar a análise de picos do cromatógrafo.

Figura 4.7 – Esquema do sistema utilizado para reuso.

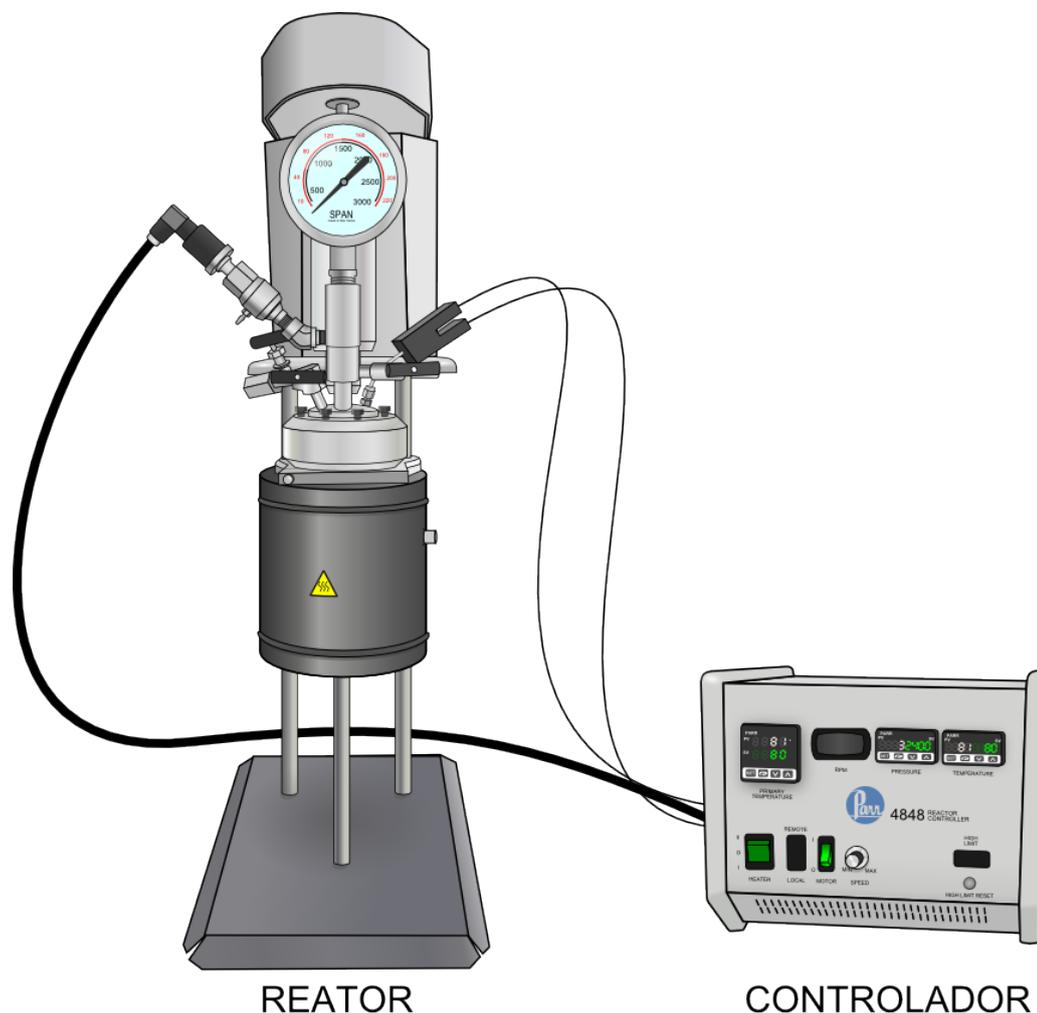
Fonte: autoria própria.

4.4.2 Transesterificação com triglicerídeos (óleo vegetal)

A avaliação catalítica utilizando óleo vegetal (óleo de soja) foi realizada nos laboratórios do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da Universidade Federal de Alagoas devido a este laboratório possuir o reator e o cromatógrafo apropriado para realizar as análises do produto. O óleo de soja foi escolhido por ser o óleo mais utilizado nas reações no GCAR.

Os catalisadores foram avaliados na reação de transesterificação com o óleo de soja utilizando metanol. Para garantir que não havia presença de água no metanol o agente dessecante sulfato de magnésio anidro foi adicionado ao metanol e após 24 h o reagente poderia ser usado. A reação foi realizada em um reator Parr de bancada modelo 4590, Figura 4.8, selado com uma anel contendo 6 parafusos, com capacidade volumétrica de 100 mL sob pressão autógena, munido de controle de agitação mecânica e uma camisa de aquecimento. A capacidade de operação é de 0 - 3000 psi (manométrico) e dependendo da camisa de aquecimento utilizada chega a 600 °C. Esse reator contém 3 válvulas, uma para alívio da pressão, outra para retirada de alíquotas do fundo do vaso e uma terceira para injeção de reagentes, além de conexões para resfriamento do mecanismo de agitação. O controle de temperatura e pressão desse reator é feito com um controlador PID da Parr modelo 4848.

Figura 4.8 – Esquema do reator Parr e controlador usado na reação de transesterificação com óleo de soja.



Fonte: autoria própria.

As condições padrão para a avaliação dos catalisadores foram:

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

As condições padrão de operação foram escolhidas com base em experimentos realizados por pesquisadores do Laboratório de Catálise da UFSCar e adequadas a situação atual da reação.

Com o término da reação, o reator foi mergulhando em um banho de gelo por 3 minutos com a finalidade de parar a reação. A mistura reacional foi centrifugada três vezes a

4000 rpm para separar o catalisador dos produtos e reagentes. A fase líquida da mistura foi colocada em um funil de separação sendo adicionado salmoura e em seguida hexano, agitou-se o funil e duas fases foram formadas. A fase menos densa era formada pelo hexano e os compostos miscíveis nele, biodiesel, óleo de soja e os glicerídeos. A fase mais densa era composta pela salmoura, álcool e glicerol. Essa fase densa foi descartada. A fase na qual o biodiesel se encontrava foi levada ao rotaevaporador ligado a uma bomba a vácuo para retirar todo o solvente. O produto resultante foi acondicionado adequadamente em seguida levado para análise.

Para o reuso do catalisador adicionou-se hexano e o material foi centrifugado, sendo esse processo repetido três vezes com a intenção de garantir que todo o óleo depositado na superfície do catalisador fosse retirado. Em seguida o catalisador foi seco em estufa por 12 h a 70 °C.

Cromatografia líquida

Um método analítico por cromatografia líquida de alto rendimento com detecção ultravioleta (HPLC-UV) foi utilizado na determinação simultânea dos valores totais de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres metílicos de ácidos graxos na transesterificação do óleos de soja. As análises foram realizadas em um cromatógrafo da marca Varian modelo ProStar 230 com detector de radiação ultravioleta e coluna de fase reversa C-18 modelo Shim-pack VP-ODS (4,6 mm x 25 cm e diâmetro de partícula de 5 µm), localizado no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da UFAL. As análises foram realizadas a 40 °C por 20 min usando gradiente de metanol e isopropanol-hexano 5:4 (v/v):100% de metanol em 0 minutos, 50 % de metanol e 50 % de isopropanol-hexano em 10 minutos mantido com análise isocrática por 10 minutos, o volume de injeção foi de 10 µL. Para preparo da amostra foi utilizado 25 µL do produto da reação sendo dissolvido em 2 mL de isopropanol-hexano 5:4 (v/v).

4.4.3 Cinética da reação

As condições utilizadas para obter os dados da curva cinética foram as mesmas utilizadas na transesterificação do óleo de soja, descritas no item 4.4.2. Os tempos para retirada dessas alíquotas foram: 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos. As análises dessas alíquotas foram realizadas por cromatografia líquida, no mesmo equipamento destinado a análise das reações de transesterificação com óleo de soja.

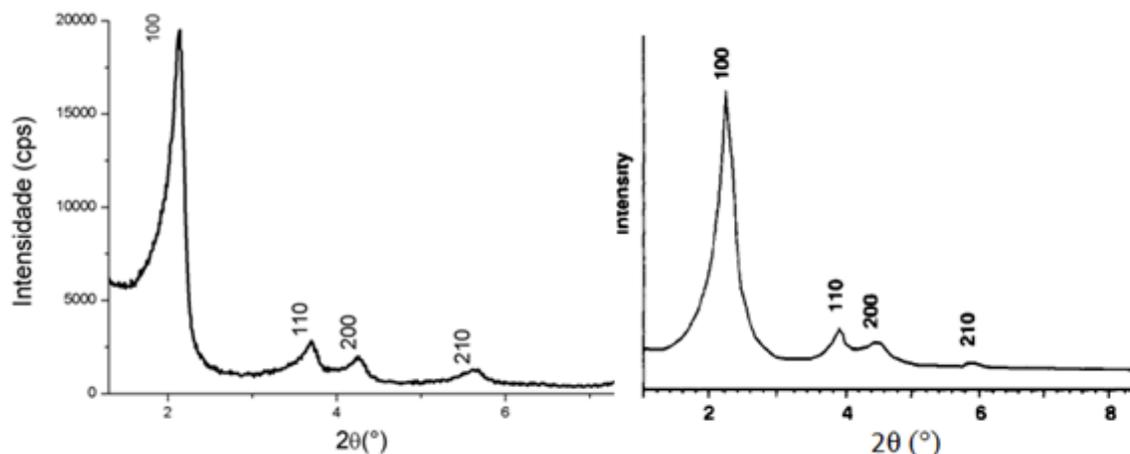
Resultados e discussões

Para melhor compreensão esse capítulo será dividido em duas partes. Na primeira parte serão apresentadas as caracterizações da CTA-MCM-41 sintetizada pelo método de Mokhonoana e Coville (2010) e a avaliação catalítica desses sólidos na reação de transesterificação do monoéster e do óleo de soja. Na segunda parte serão apresentados os resultados referentes às modificações realizadas na síntese e a avaliação catalítica referente a esses materiais.

5.1 Difractometria de raios X

A obtenção da peneira molecular MCM-41 pode ser confirmada pelo difratograma de raios X, apresentado na Figura 5.1a, no qual encontra-se a amostra tal como sintetizada. Comparado a Figura 5.1a com o difratograma de raios X obtido por Beck *et al.* (1992), Figura 5.1b (amostra calcinada), pode-se perceber a presença dos picos característicos da MCM-41. Esta análise indica que a rota de síntese empregando o trissilicato de sódio como fonte de sílica foi efetiva na obtenção da MCM-41, o método de Mokhonoana e Coville (2010) levou à formação de um material bem organizado com nítidos picos de difração.

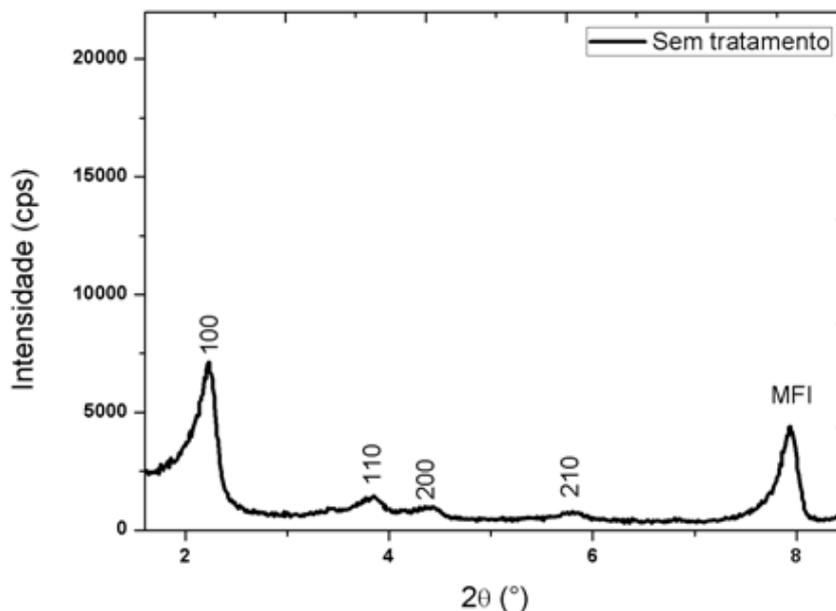
Figura 5.1 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo (a) método de Mokho-noana (amostra não calcinada) (b) método de Beck (amostra calcinada).



Fonte: (a) autoria própria, (b) adaptado de Beck *et al.* (1992).

A Figura 5.2 apresenta o difratograma de raios X da amostra sintetizada sem tratamento térmico com GO = 25,2%, apesar de conter todos os picos que identificam o material, o GO desse material é baixo. Esse fato justifica a necessidade de tratamento hidrotérmico. Todos os difratogramas de raios X apresentados a partir deste ponto são de amostras não calcinadas.

Figura 5.2 – Difratograma de raios X da amostra sem tratamento hidrotérmico.



Com intuito de identificar o catalisador com a melhor relação entre atividade e estabilidade, foram variados durante os experimentos a temperatura e o tempo de tratamento térmico. Nas Figuras 5.3 a 5.6 estão expostos os difratogramas obtidos a partir desses testes. É possível perceber que em todos os casos houve a formação da peneira molecular MCM-41, com variação apenas do grau de organização de cada amostra. Relembrando, a nomenclatura utilizada nas amostras adota o seguinte padrão: *M_tempo de tratamento hidrotérmico(h)/temperatura de tratamento hidrotérmico(°C)*.

Figura 5.3 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a 30 °C pelo método de Mokhonoana e Coville (2010).

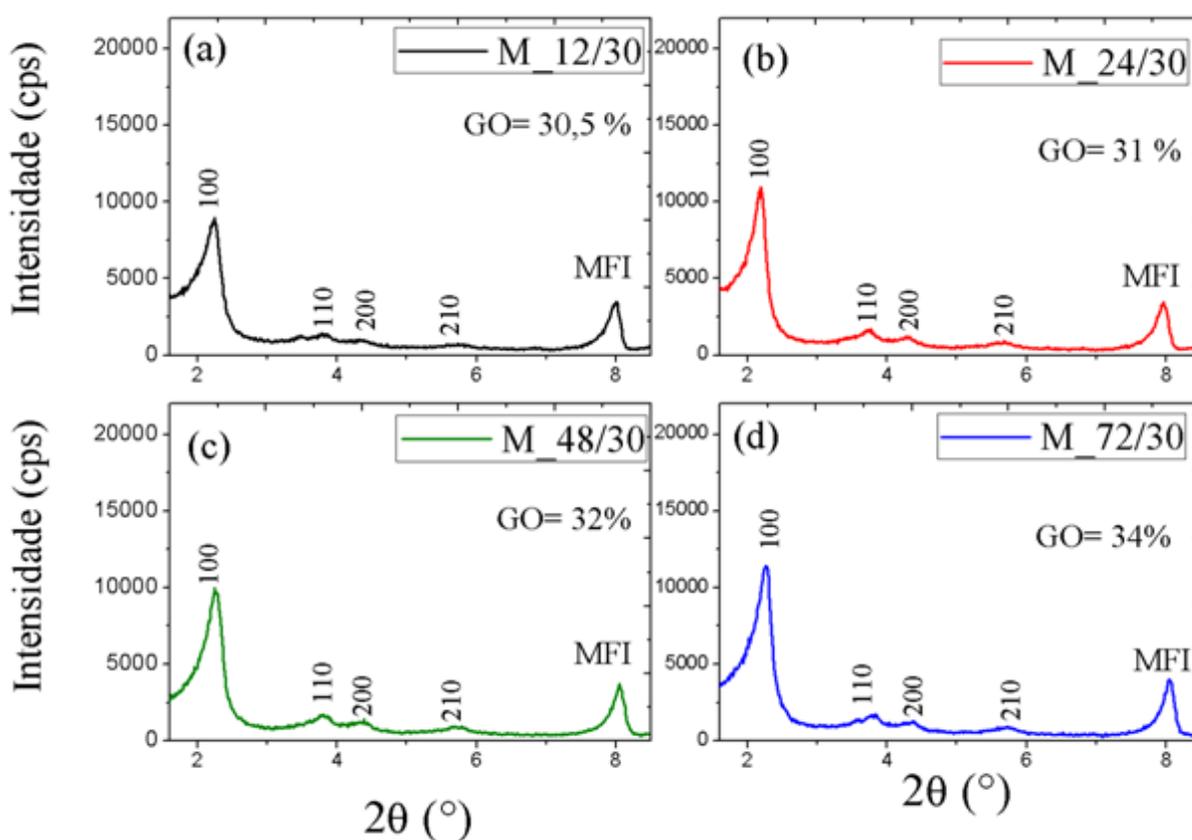


Figura 5.4 – Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas a 50 °C pelo método de Mokhonoana e Coville (2010).

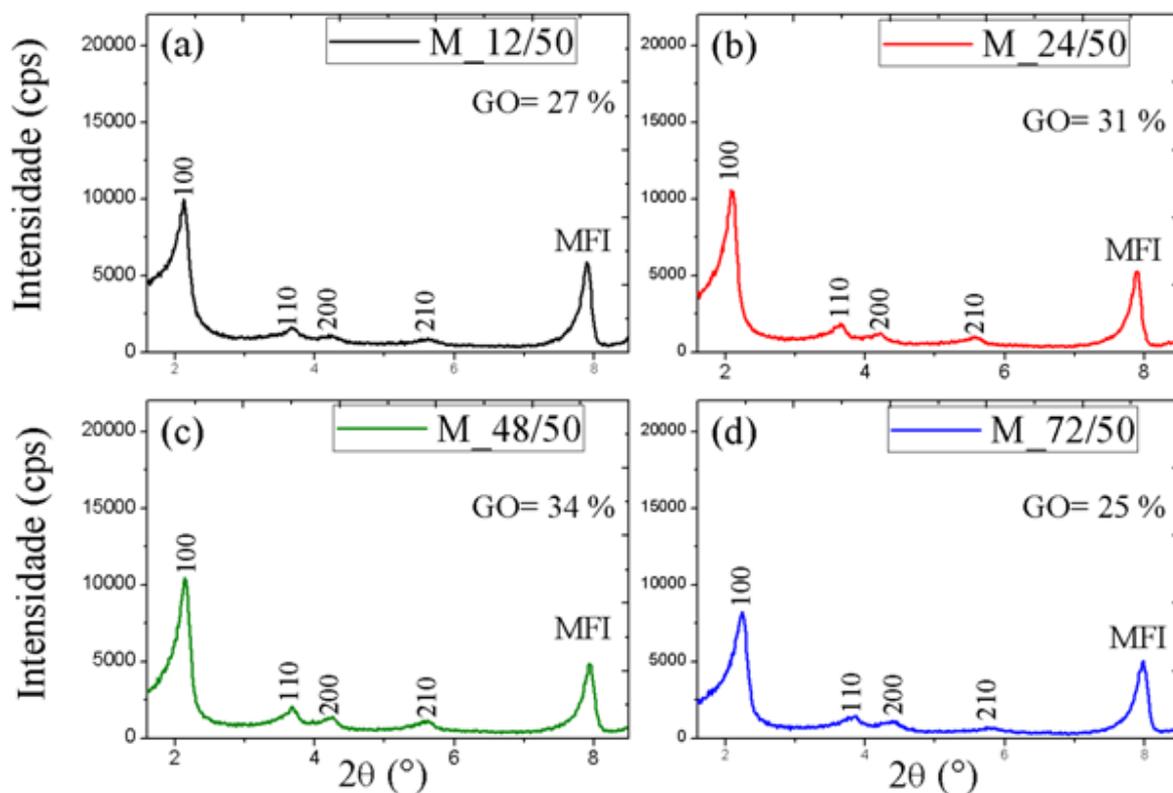


Figura 5.5 – Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas a 70 °C pelo método de Mokhonoana e Coville (2010).

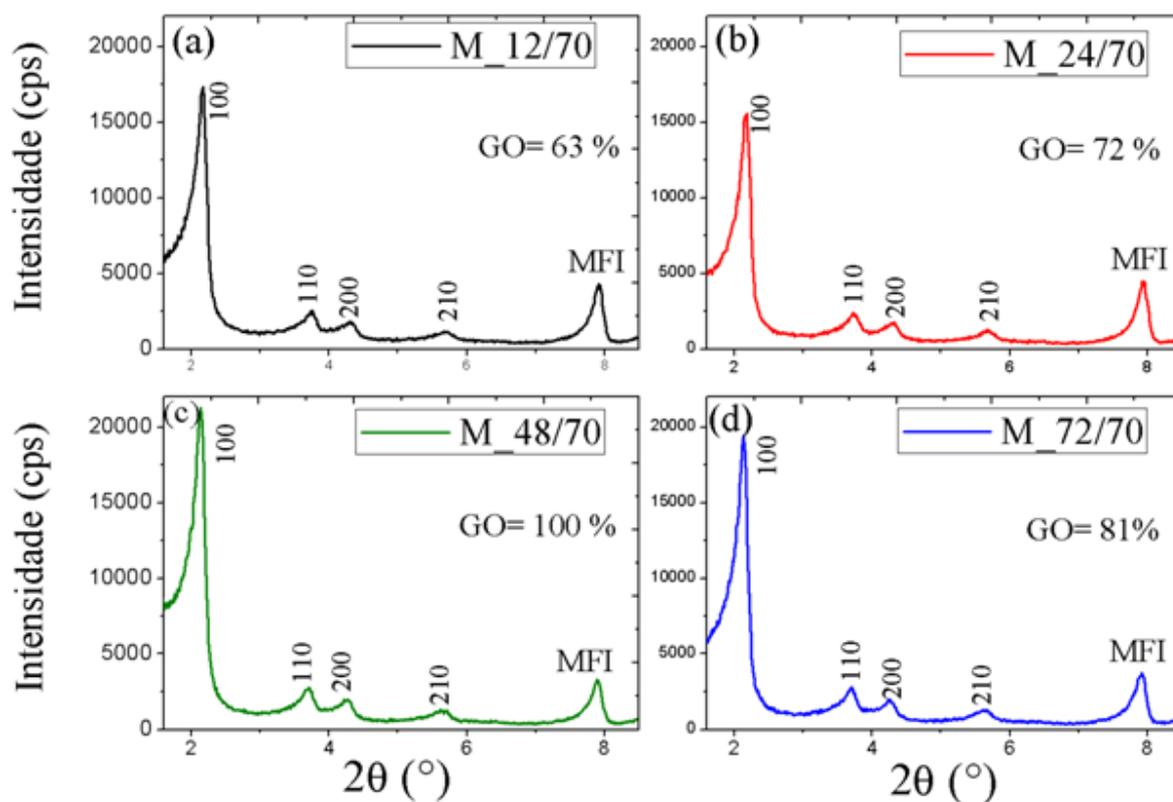
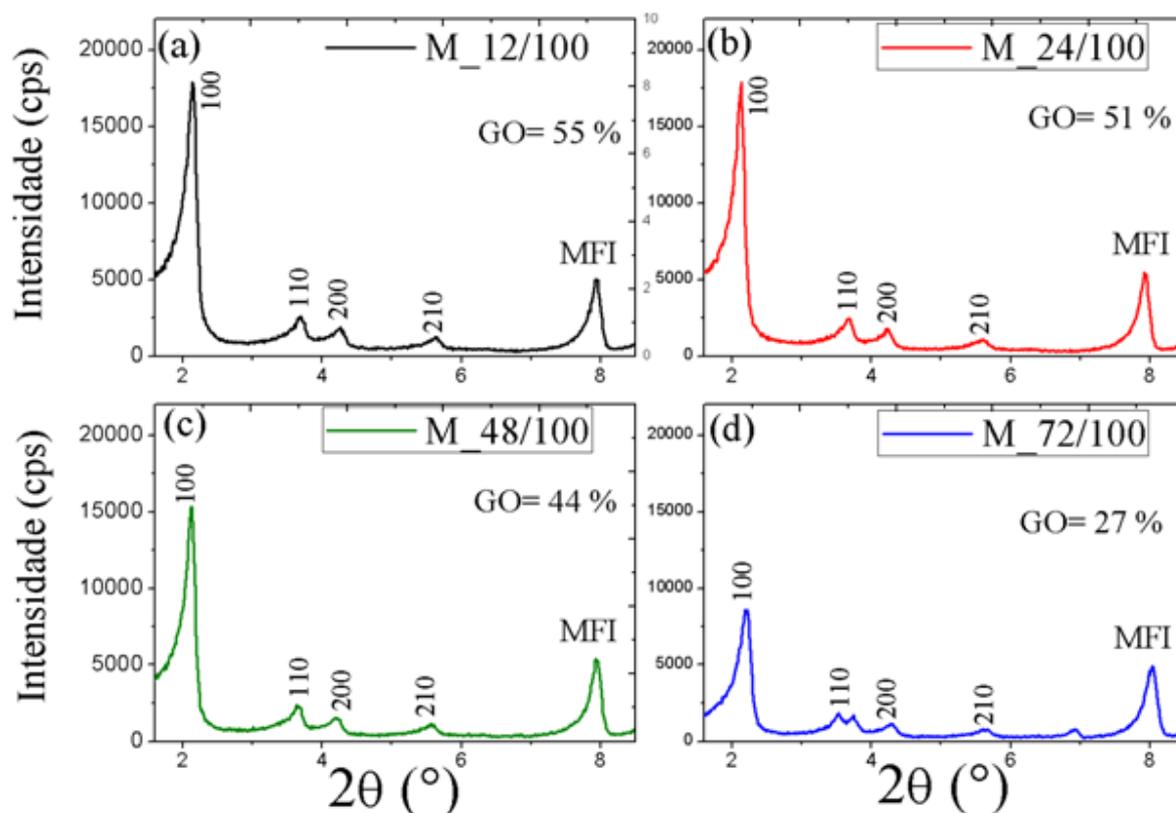


Figura 5.6 – Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas a 100 °C pelo método de Mokhonoana e Coville (2010).



É possível perceber nas Figuras 5.3 a 5.6 que a integridade estrutural e o ordenamento a longo alcance melhoram com o aumento da temperatura, proporcionando picos de difração mais nítidos. Houve um máximo alcançado pelo GO, provavelmente pela necessidade de mais tempo para que as micelas e a sílica pudessem se organizar em uma estrutura mais ordenada. Com o aumento do tempo de tratamento térmico a organização diminuiu, provavelmente porque a fase mesoporosa tende a evoluir para uma fase mais estável (GOMES, 2005). Pode-se especular também que a solubilização parcial da sílica em meio aquoso com pH elevado contribuiu para esse posterior decréscimo (SELVAM *et al.*, 2001).

Esse fato também foi observado por Gaydhankar *et al.* (2006) em seus estudos, onde ele notou que numa determinada temperatura a intensidade dos picos característicos da MCM-41 aumentava com o tempo de síntese, atingindo um máximo, e posteriormente decrescia em decorrência do aquecimento adicional. O pico do plano 100 encontrava-se deslocando para baixos ângulos em 2θ até sua integridade atingir o máximo e, em seguida deslocou-se para ângulos maiores em 2θ . O deslocamento sugere que o crescimento da distância interplanar ocorre com o tempo.

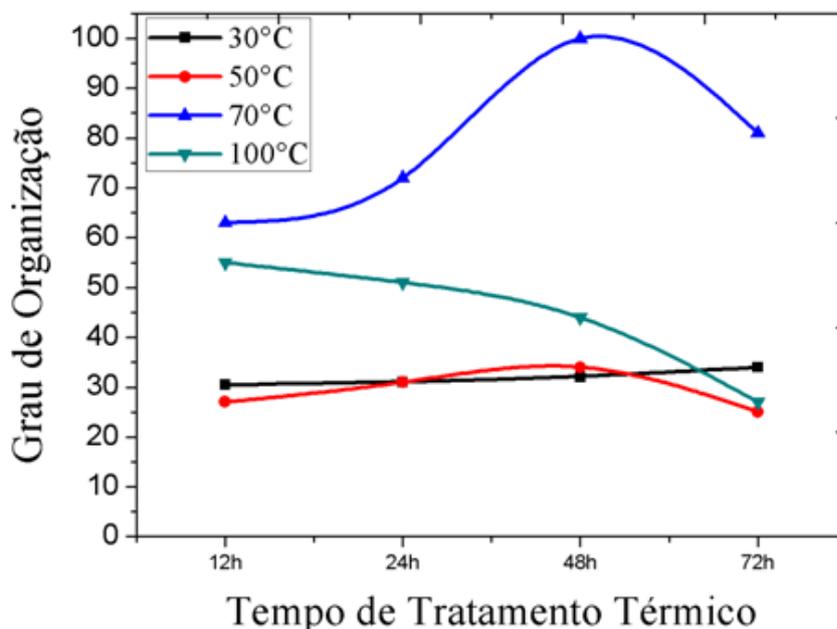
Nos catalisadores sintetizados pelo método de Mokhonoana e Coville (2010) foi possível observar o deslocamento do pico do plano 100 em 2θ e o crescimento da distância interplanar como mostra a Tabela 5.1 para os catalisadores com tratamento térmico a 50 °C.

Tabela 5.1 – Efeito do tempo de tratamento térmico na síntese a 50 °C.

| Tempo de tratamento térmico | 2 θ (°) | d ₁₀₀ (nm) |
|-----------------------------|----------------|-----------------------|
| 12 h | 2,12 | 4,17 |
| 24 h | 2,09 | 4,23 |
| 48 h | 2,11 | 4,19 |
| 72 h | 2,15 | 4,11 |

Houve o aparecimento no difratograma da Figura 5.6d de picos não característicos da MCM-41. Isso pode ser resultados de uma evolução para fases mais estáveis, pois a síntese foi realizada a 100 °C ou de contaminação por outros materiais.

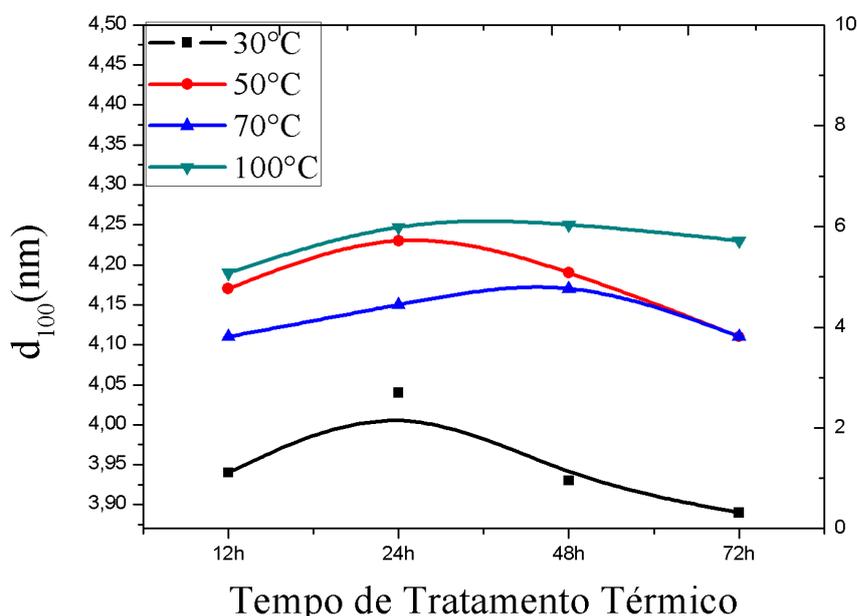
A Figura 5.7 mostra a tendência do grau de organização, destacando o grupo de catalisadores sintetizados a 70 °C. De forma geral, há grande variação no grau de organização para as amostras sintetizadas. A amostra M₄₈/70, Figura 5.5c, foi a que apresentou-se mais organizada, representando 100 % de organização, como mostra a Figura 5.7, e sendo utilizada como amostra padrão.

Figura 5.7 – Gráfico do grau de organização das amostras sintetizadas no trabalho.

Na Figura 5.8 é apresentado os dados obtidos a partir dos ângulos do pico principal dos difratogramas das Figuras 5.3 a 5.6, cujas distâncias foram calculadas usando as Equações 4.5 e 4.6.

Uma amostra foi sintetizada pelo método de Schumacher *et al.* (1999), método esse utilizado pelo grupo do LabCat, com o intuito de comparar o material obtido nesse trabalho. No caso da metodologia de Schumacher *et al.* (1999) usa-se o Ortossilicato de tetraetila

Figura 5.8 – Gráfico da distância interplanar de todas as amostras sintetizadas pelo método de Mokhonoana e Coville (2010).



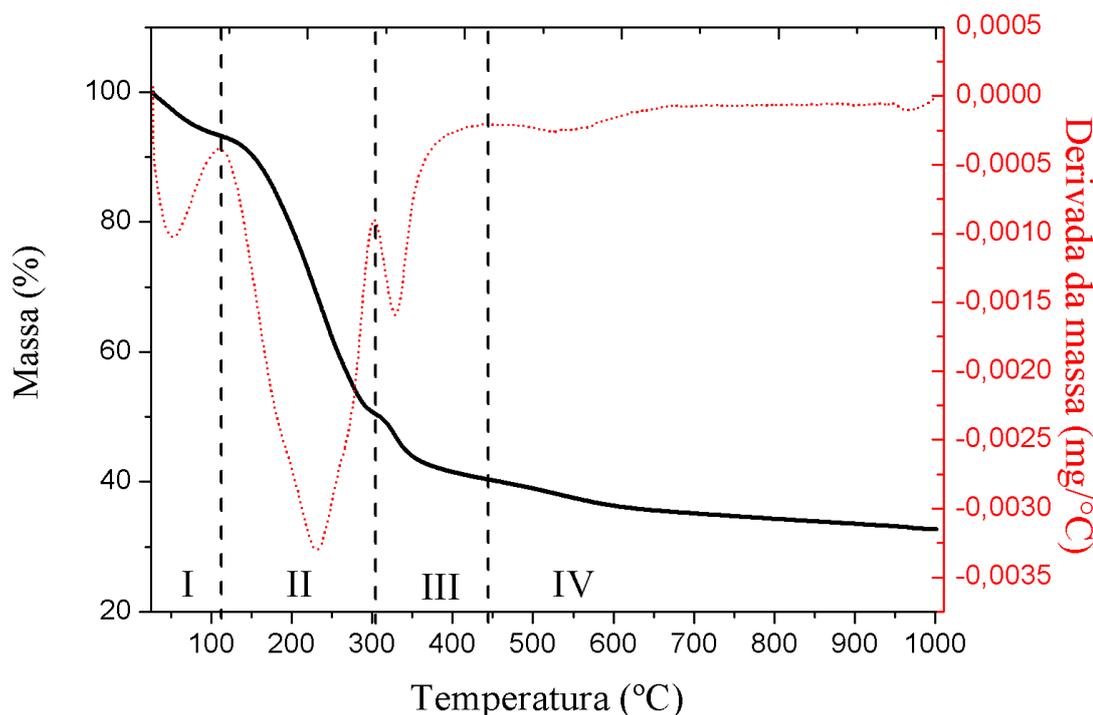
como fonte de sílica. O grau de organização dessa amostra foi de 27,2%, usando como padrão a amostra M_48/70 e $d_{100} = 3,89$ nm. A amostra sem tratamento térmico obteve um grau de organização de 25,2%, o menor GO de todas as amostras sintetizados pelo método de Mokhonoana e Coville (2010).

A distância interplanar (d_{100}) variou entre 3,89 e 4,25 nm, com variações menores em cada grupo de temperatura. Pode-se afirmar que o comportamento gráfico do parâmetro do arranjo hexagonal é semelhante ao da Figura 5.8, pois $d_{100} = a_H \cdot \cos \theta$ e θ é o ângulo formado entre a_H e d_{100} na Figura 4.3. Como θ varia entre $2,08^\circ$ a $2,18^\circ$, $\cos \theta$ varia entre 0,99927 e 0,99934 e portanto pode-se dizer que neste caso numericamente $d_{100} \approx a_H$. Esse parâmetro (d_{100}) mostra o quanto à estrutura de sílica se expandiu então pode-se dizer que os catalisadores sintetizados a 100°C é o que apresentaram maior expansão da estrutura de sílica, isso pode ser decorrência da agitação das moléculas de compostos orgânico a temperatura de 100°C .

A amostra M_72/100, Figura 5.6d, foi a que se apresentou menos organizada de todas que foram submetidas a tratamento hidrotérmico, pois a amostra da Figura 5.2 apresentou menor grau de organização, mas não foi submetida ao tratamento hidrotérmico.

5.2 Termogravimetria

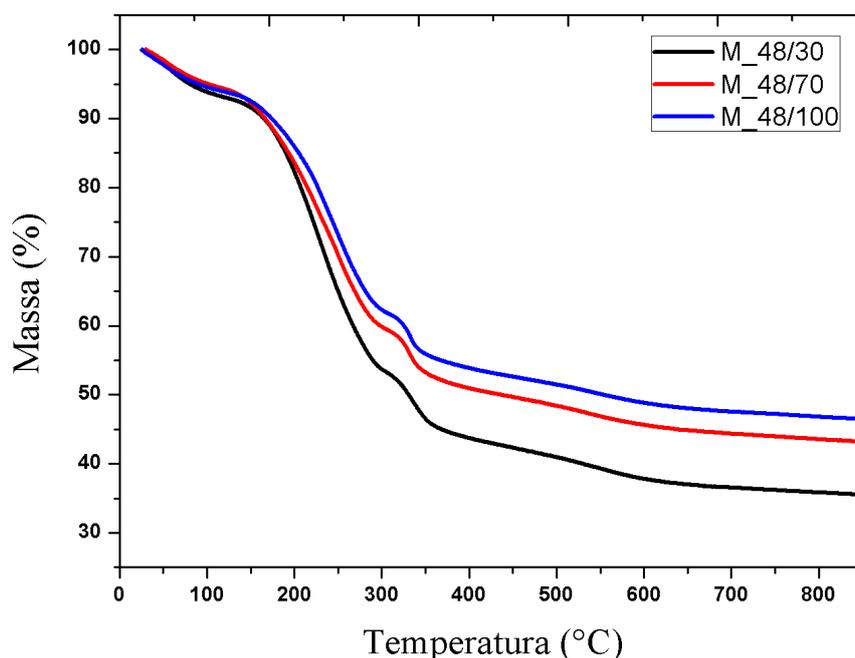
A termogravimetria dos materiais foi realizada em atmosfera oxidante e mostrou que a perda de massa depende do tempo de tratamento térmico. A Figura 5.9 apresenta o termograma com as regiões de perda de massa detectadas nessa análise.

Figura 5.9 – Termograma com as regiões de perda de massa da amostra M_24/50.

De acordo com a curva de DTG, observam-se 4 picos: um entre a temperatura ambiente e 120 °C, dois entre 120 °C e 400 °C e um após os 450 °C. Pastore (1998 apud BASTON, 2007) sugere que a perda de massa abaixo de 120 °C (região I - 1^o pico) é atribuída a água fisissorvida entre os aglomerados de partículas. A perda de massa entre 120 °C e 318 °C (região II - 2^o pico) é atribuída à decomposição dos cátions orgânicos. Entre 318 °C e 450 °C (região III - 3^o pico) ocorre a combustão de carbono remanescente. Acima de 450 °C (região IV - 4^o pico) ocorre uma pequena perda de massa que corresponde à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (desidroxilação). A quantidade residual de massa é atribuída à sílica.

As amostras de CTA-MCM-41 sintetizadas neste trabalho apresentam comportamentos diferenciados de acordo com a temperatura de tratamento hidrotérmico, Figura 5.10, sendo o material com menor temperatura de tratamento térmico o que tem maior perda de massa, no caso a M_48/30. Especula-se que a síntese a baixa temperatura proporciona a rápida estruturação da CTA-MCM-41 (PASTORE, 1998 apud GOMES, 2005), assim, a amostra obtida a 30 °C acaba retendo grande quantidade de material orgânico que não pode ser eliminado na filtração, pois está aprisionada na estrutura de sílica. Segundo Gomes (2005) amostras sintetizadas a maior temperatura são mais bem estruturadas e retêm uma quantidade determinada de material orgânico, que diminui proporcionalmente com a polimerização do material.

Figura 5.10 – Termogramas com mesmo tempo de tratamento térmico e temperaturas diferentes.



Com base nas curvas dos termogramas, Figura 5.10, foi possível calcular a perda de massa e a quantidade de surfactante de cada catalisador. Os resultados estão expostos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Faixa da perda de massa na análise térmica com tempo constante.

| Faixa de Temperatura | Evento | Perda de Massa (%) | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------|-------------|
| | | M_48/30 | M_48/70 | M_48/100 |
| (I) até 120°C | Remoção de água | 6,9 | 5,6 | 6,1 |
| (II) 120°C até 315°C | Degradação do surfactante | 39,5 | 35,0 | 32,5 |
| (III) 315°C a 450°C | Combustão do carbono remanescente | 10,2 | 9,2 | 8,4 |
| (IV) acima de 450°C | Desidroxilação | 7,5 | 7,0 | 6,6 |
| Perda total de massa (%) | | 64,06 | 64,1 | 56,8 |

Considerando as regiões II e III, correspondentes à decomposição do cátion orgânico pode-se observar que a quantidade de cátions orgânicos decresceu com o aumento da temperatura, uma vez que a temperatura favorece a organização do material levando a

amostras bem estruturadas e com quantidades determinadas de material orgânico.

Para amostras obtidas numa mesma temperatura observa-se perda de massa decrescente com o aumento do tempo de tratamento térmico, Figura 5.11. A crescente polimerização da estrutura em decorrência do tempo, verificada na Figura 5.7, induz a formação de materiais mais estruturados ocasionando uma diminuição na quantidade de surfactante retido (GOMES, 2005).

A Tabela 5.3 apresenta os valores de perda de massa obtidos através das curvas do termograma (Figura 5.11), para cada faixa de temperatura o fator responsável pela perda de massa nas amostras é descrito como evento.

Figura 5.11 – Termogramas com mesma temperatura de tratamento térmico e tempos diferentes.

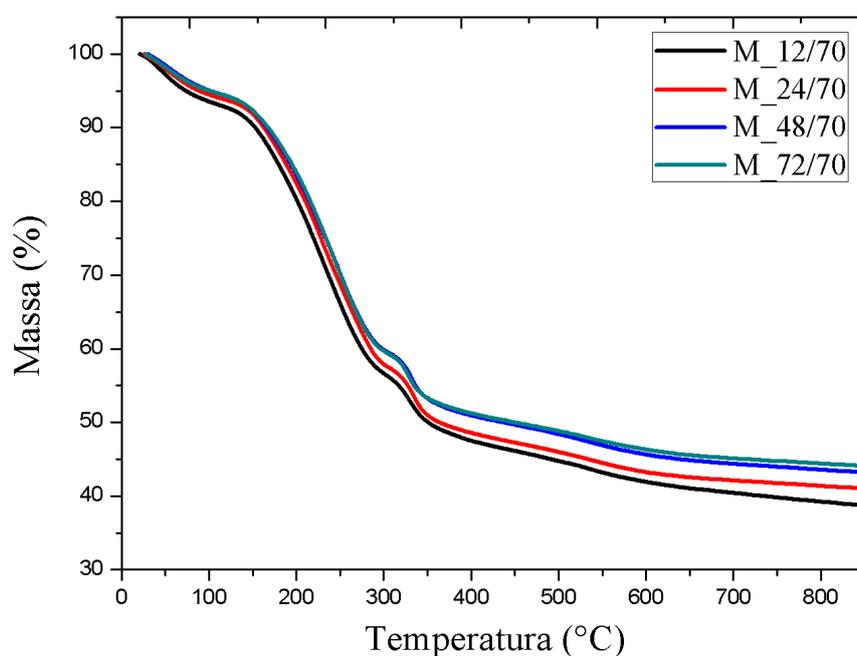


Tabela 5.3 – Faixa da perda de massa na análise térmica com temperatura constante.

| Faixa de Temperatura | Evento | Perda de Massa (%) | | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | M_12/70 | M_24/70 | M_48/70 | M_72/70 |
| (I) até 120°C | Remoção de água | 7,0 | 6,2 | 5,6 | 5,7 |
| (II) 120°C até 315°C | Degradação do surfactante | 37,4 | 36,3 | 35,1 | 34,9 |
| (III) 315°C a 450°C | Combustão do carbono remanescente | 10,6 | 10,2 | 9,2 | 9,0 |
| (IV) acima de 450°C | Desidroxilação | 7,3 | 6,2 | 7,0 | 6,2 |
| Perda total de massa (%) | | 62,3 | 59,0 | 56,9 | 55,8 |

Pode-se perceber que apesar da variação do tempo e do grau de organização obtidos com o difratogramas de raios X apresentarem valores bem diferentes, a quantidade de cátions orgânicos de cada catalisador (regiões II e III) permaneceu muito próxima corroborando a ideia de que a crescente polimerização limita a quantidade de surfactante na estrutura da CTA-MCM-41.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as micrografias da CTA-MCM-41 tal como sintetizada obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

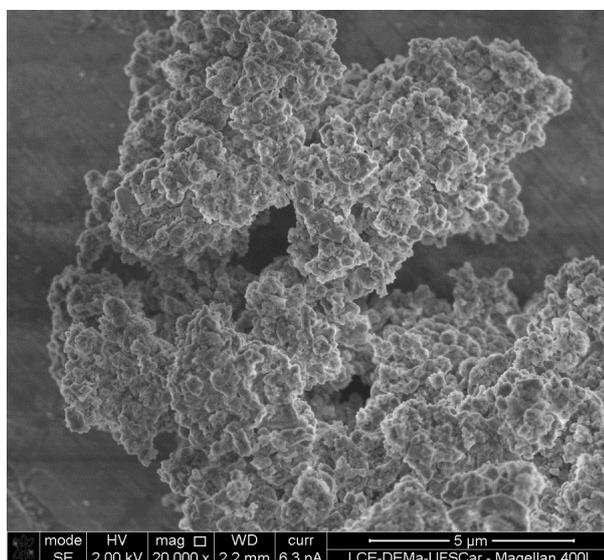
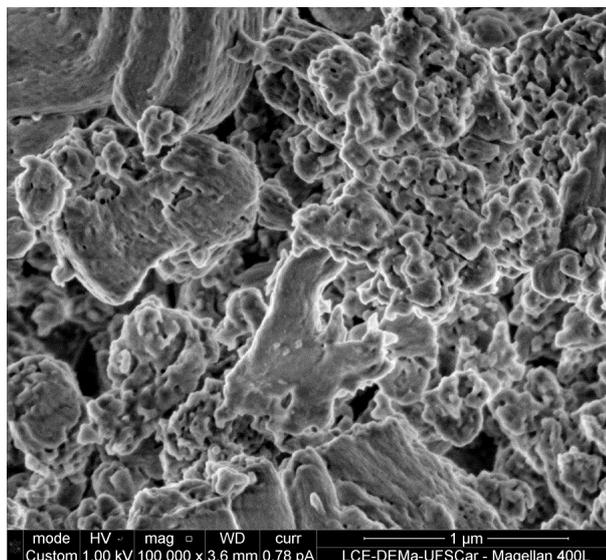
Figura 5.12 – Micrografia da amostra M_48/70.

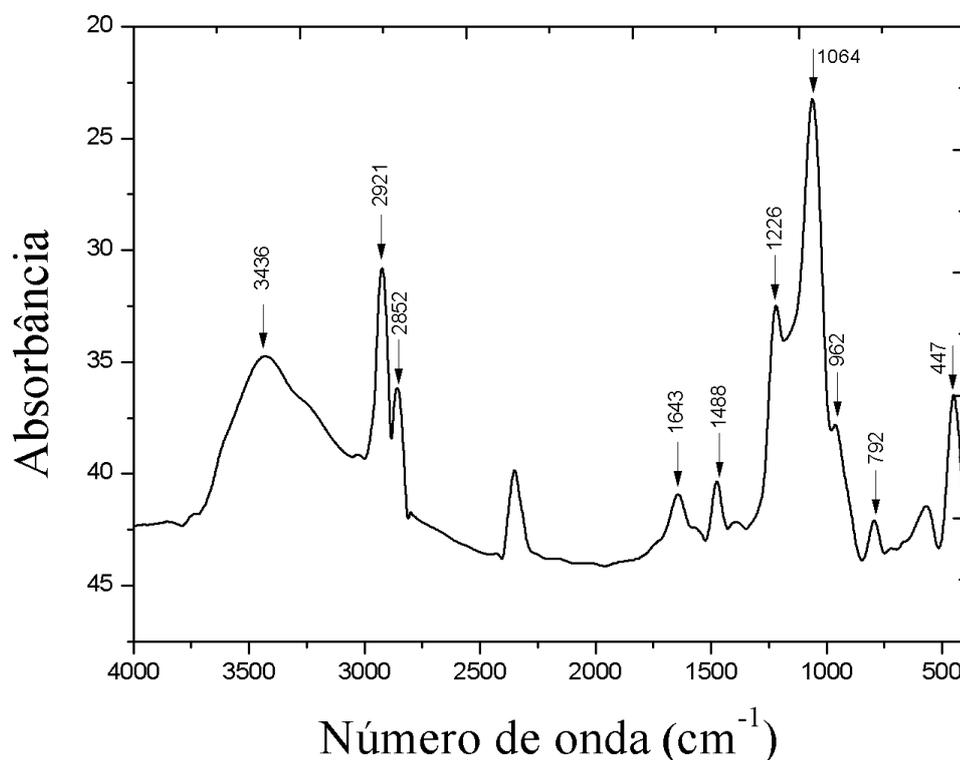
Figura 5.13 – Micrografia da amostra M-48/70 ampliada.

De acordo com as Figuras 5.12 e 5.13 observou-se que a CTA-MCM-41 sintetizada pelo método escolhido nesse trabalho é formada pela aglomeração de partículas sem morfologia uniforme. A obtenção do material com partículas irregulares, possivelmente, está ligada ao tipo de fonte de sílica utilizada, visto que a lenta solubilização do trissilicato de sódio ocasiona uma nucleação heterogênea. Dessa forma a solubilização da sílica é acompanhada pela formação muito rápida de um grande número de núcleos, que devido à supersaturação do sistema levam à produção de aglomerados de pequenos cristalitos, impedindo a organização de partículas com visível hábito hexagonal (GOMES, 2005).

A estrutura hexagonal típica da MCM-41 não pode ser observada através dessa técnica de análise, pois a mesma não fornece uma resolução de imagem que revela visualmente os canais mesoporosos.

5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de infravermelho do material mesoporoso tal como sintetizado é apresentado na Figura 5.14. Esta técnica foi conduzida na região espectral entre 4000 a 400 cm^{-1} . A finalidade principal dessa técnica é identificar, através das bandas de absorção, os grupos funcionais orgânicos presente na estrutura da MCM-41 tal como sintetizada.

Figura 5.14 – Espectro de Infravermelho da amostra M_48/70.

A Tabela 5.4 mostra as principais frequências vibracionais para a amostra M_48/70. As respectivas atribuições foram obtidas na literatura (BARBOSA, 2009; BARBOSA, 2007). Nos espectros da CTA-MCM-41 são observadas bandas largas na região de 3600 a 3200 cm^{-1} , pertencentes aos possíveis grupos de silanóis, bem como a água adsorvida na superfície e enclausuradas na rede mesoporosa desse material. As bandas de adsorção na região entre 2925 a 2850 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico entre C-H do grupo CH_3 e ao estiramento simétrico entre C-H do grupo CH_2 relacionados a molécula do surfactante. Na região de 1480 a 1440 observa-se a banda relacionada a deformação angular no plano entre C-H do grupo CH_2 da molecular de surfactante. São observadas ainda bandas correspondentes ao estiramento assimétrico da ligação Si-O e do estiramento entre C-N da molécula de CTA, na região 1220 a 1060 cm^{-1} , como também a estiramentos simétricos da ligação Si-O, na região entre 960 a 790 cm^{-1} . A banda compreendida na região de 790 cm^{-1} refere-se também a deformação angular do tipo balanço da ligação C-H da cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ grupo também pertencente a molécula do composto orgânico. Através da identificação dessas ligações pode-se assegurar que o cátion CTA^+ faz parte da estrutura desse sólido.

Tabela 5.4 – Valores e atribuições relativas ao espectro na região de infravermelho na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1} .

| Número de onda (cm^{-1}) | Atribuições |
|-------------------------------------|--|
| 3436 | Estiramento entre O-H |
| 2921-2852 | Estiramento assimétrico entre C-H do grupo CH_3 Estiramento simétrico entre C-H do grupo CH_2 |
| 1643 | Água adsorvida na superfície do material (O-H) |
| 1488 | Deformação angular entre C-H |
| 1226-1064 | Estiramento assimétrico Si-O Estiramento do C-N |
| 962 | Vibração $\equiv\text{Si-OH}$ ou $\equiv\text{Si-O}$ |
| 792 | Estiramento simétrico das ligações Si-O e Deformação angular C-H (cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) |
| 447 | Estiramento simétrico das ligações Si-O |

5.5 Avaliação Catalítica

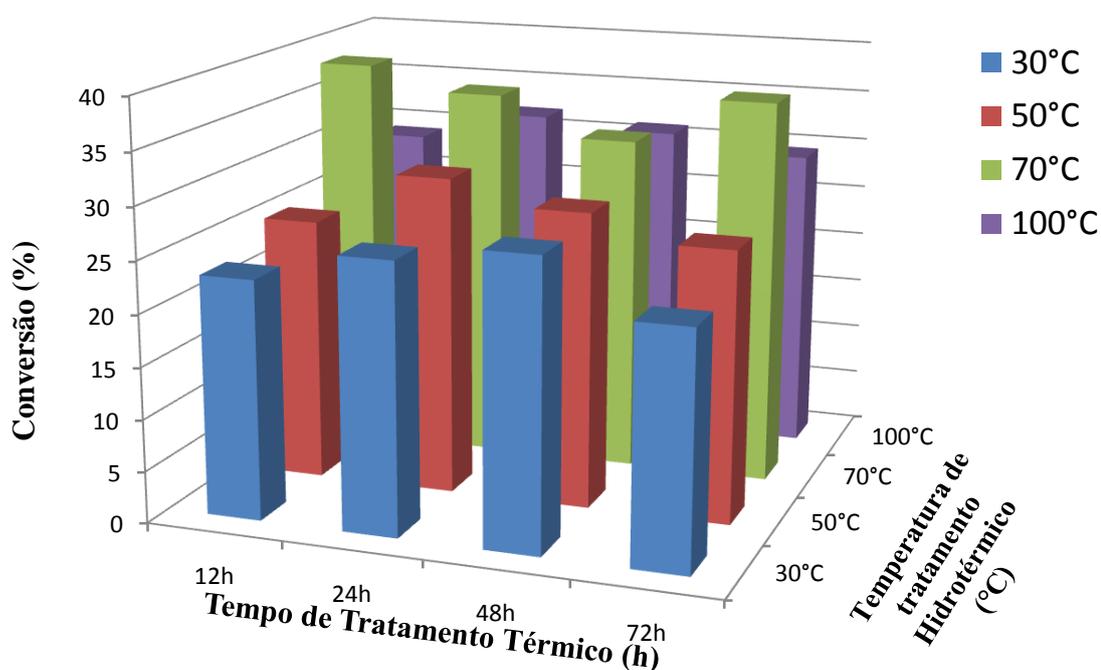
5.5.1 Transesterificação com monoésteres (reação modelo)

Os catalisadores CTA-MCM-41 submetidos a diferentes parâmetros de síntese foram utilizados na transesterificação do acetato de etila com metanol numa razão molar álcool/éster de 2:1, temperatura de 50 °C, num tempo de 30 min e com uma porcentagem mássica de catalisador de 2%. Inicialmente os testes catalíticos foram realizados em micro reatores de 2 ml com a intenção de verificar se todas as amostras sintetizadas eram ativas. As análises da atividade catalítica foram realizadas em duplicatas.

Na Tabela 5.5 estão expostas as médias dos dados da conversão do acetato de etila e metanol em acetato de metila e etanol, dos catalisadores obtidos a 30 °C, 50 °C, 70 °C e 100 °C em diferentes tempos de tratamento térmico. A Figura 5.15 ilustra esses resultados em forma gráfica.

Tabela 5.5 – Valores de conversão atingida pelos catalisadores.

| Temperatura \ Tempo | 30°C | 50°C | 70°C | 100°C |
|---------------------|------|------|------|-------|
| 12h | 23,1 | 25,5 | 38,5 | 28,9 |
| 24h | 26,0 | 30,7 | 36,3 | 31,9 |
| 48h | 27,7 | 28,5 | 32,6 | 31,0 |
| 72h | 22,5 | 26,1 | 37,2 | 29,4 |

Figura 5.15 – Forma gráfica da conversão atingida por cada catalisador com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4 %.

A partir desses resultados é possível afirmar que todos os catalisadores sintetizados pelo método de Mokhonoana e Coville (2010) são ativos nessa reação. Constata-se também que o aumento da temperatura até 70 °C favoreceu a atividade catalítica e o posterior aumento até 100 °C ocasionou a diminuição da atividade, portanto dados de catalisadores sintetizados com temperatura acima de 100 °C não serão apresentados.

Esses resultados podem ser explicados ao verificar que o grupo de catalisadores sintetizados a 70 °C apresentou-se mais organizado (Figura 5.7) refletido numa maior densidade de bocas de poros em sua estrutura hexagonal, o que resulta em maior acessibilidade aos

sítios ativos para catalisar a reação e, conseqüentemente, uma melhor atividade comparando os quatro grupos de variáveis. Esse comportamento não foi observado dentro de cada grupo.

Verifica-se também que o tempo de tratamento hidrotérmico em cada temperatura praticamente não influenciou na atividade catalítica.

Em posse desses resultados foram escolhidos os catalisadores que seriam testados no reuso, com o objetivo de verificar a estabilidade do material mesoporoso. Optou-se então pelos catalisadores M_48/30, por ser um material sintetizado a baixa temperatura; M_24/50 uma vez que no grupo sintetizado a 50 °C este apresentou-se mais ativo e os catalisadores M_12/70 e o M_48/70, o primeiro por ser o mais ativo daquele grupo e o segundo por apresentar o maior grau de organização de todas as amostras sintetizadas. A Tabela 5.6 exhibe os resultados das conversões obtidas com o reuso dos catalisadores selecionados.

Tabela 5.6 – Conversões obtidas com o reuso do catalisador.

| | | Catalisador | | | | |
|------|---|-------------|---------|---------|---------|------------|
| | | M_48/30 | M_24/50 | M_12/70 | M_48/70 | Schumacher |
| Usos | 1 | 34,4 | 36,6 | 41,8 | 43,4 | 43,3 |
| | 2 | 27,9 | 17,5 | 13,7 | 18,8 | 34,3 |
| | 3 | 18,7 | 17,6 | 6,8 | 9,3 | 27,9 |
| | 4 | 6,4 | 7,5 | 4,3 | 4,2 | 22,9 |

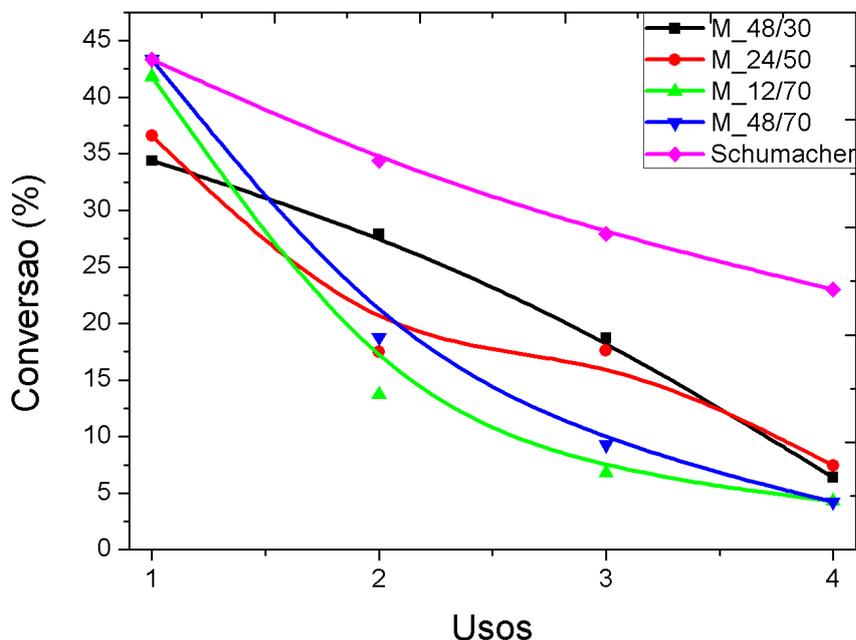
A Figura 5.16 esboça os resultados da conversão do acetato de etila e metanol em acetato de metila e etanol no reuso. As reações utilizando os catalisadores M_48/30 e M_48/70 foram realizadas em triplicatas e utilizando os catalisadores M_24/50 e M_12/70 em duplicatas.

Foi observada uma perda acentuada da atividade com o reuso desses sólidos. Uma explicação para esse decaimento da conversão pode estar relacionada com a lixiviação de cátions de compensação do ânion siloxi, podendo resultar na perda da basicidade dos catalisadores. Isso pode ser confirmado através do acompanhamento da amostra M_12/70 e M_48/70 (Figuras 5.17 e 5.18) após cada uso por difração de raios X e da amostra M_48/70 por análises termogravimétricas e fisissorção de nitrogênio.

Pode-se observar também que apesar de não se apresentar como material mais ativo, a amostra M_48/30 foi o catalisador com menor perda de estabilidade, acredita-se que isso se deve a síntese realizada a temperatura mais baixa, como é explicado na seção 5.2, que trata da relação temperatura \times perda de massa de compostos orgânicos.

É importante destacar que as baixas conversões atingidas são decorrentes das condições brandas de reação, descritas anteriormente, utilizadas na reação de transesterificação para permitir a comparação entre os catalisadores. Assim essa conversão poderia aumentar em

Figura 5.16 – Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores selecionados com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4%.



condições de operação otimizadas (temperaturas e tempos maiores, maior porcentagem mássica de catalisador) levando em consideração as limitações desse material uma vez que em temperaturas em torno de 110 °C existe a degradação dos compostos orgânicos que junto ao siloxi geram o sítio básico do catalisador.

Foi realizado o reuso da amostra sintetizada pelo método de Schumacher *et al.* (1999) e foi observado que esse catalisador apresenta melhor estabilidade quando comparado com os catalisadores sintetizados pelo método de Mokhonoana e Coville (2010). Existem diferenças tanto na metodologia quanto nos reagentes usados para as sínteses, dessa forma provavelmente esses fatores tenham afetado de maneira ainda desconhecida na estabilidade do material. Acredita-se que não só a fonte de sílica utilizada por Schumacher (TEOS) como também o tempo e a temperatura de síntese poderiam influenciar na quantidade de sítios básicos do catalisador.

Verifica-se, pela Figura 5.17 e 5.18 o deslocamento do pico principal (100) para maiores ângulos de difração. Esse deslocamento é devido à contração do parâmetro do arranjo hexagonal (a_H). Observa-se, pela Tabela 5.7 e 5.8, a contração do parâmetro de arranjo hexagonal com o uso do catalisador na transesterificação, causada, possivelmente, pela saída dos cátions orgânicos lixiviados.

Figura 5.17 – Difratogramas de raios X da amostra M_12/70 tal como sintetizada e após os sucessivos usos.

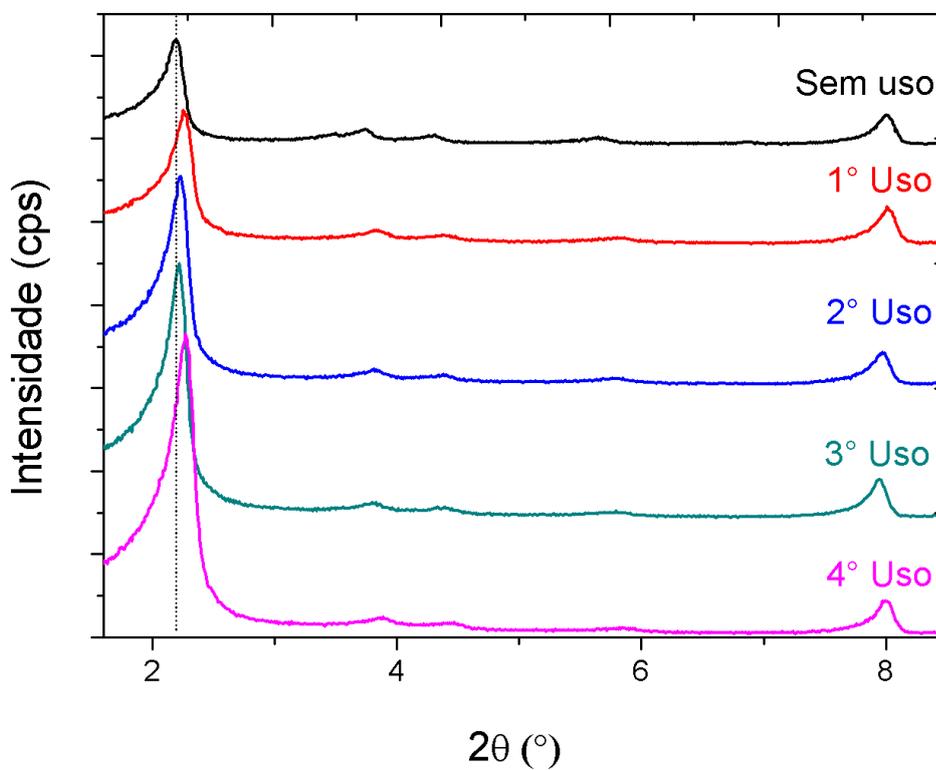


Figura 5.18 – Difratogramas de raios X da amostra M_48/70 tal como sintetizada e após os sucessivos usos.

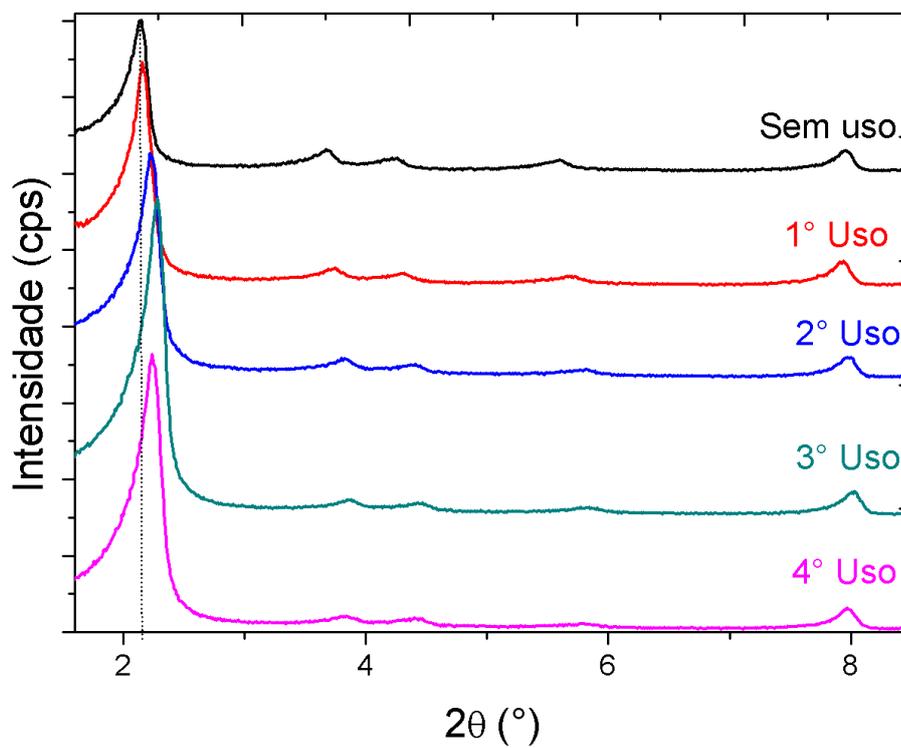


Tabela 5.7 – Grau de Organização e parâmetro do arranjo hexagonal da amostra M.12/70.

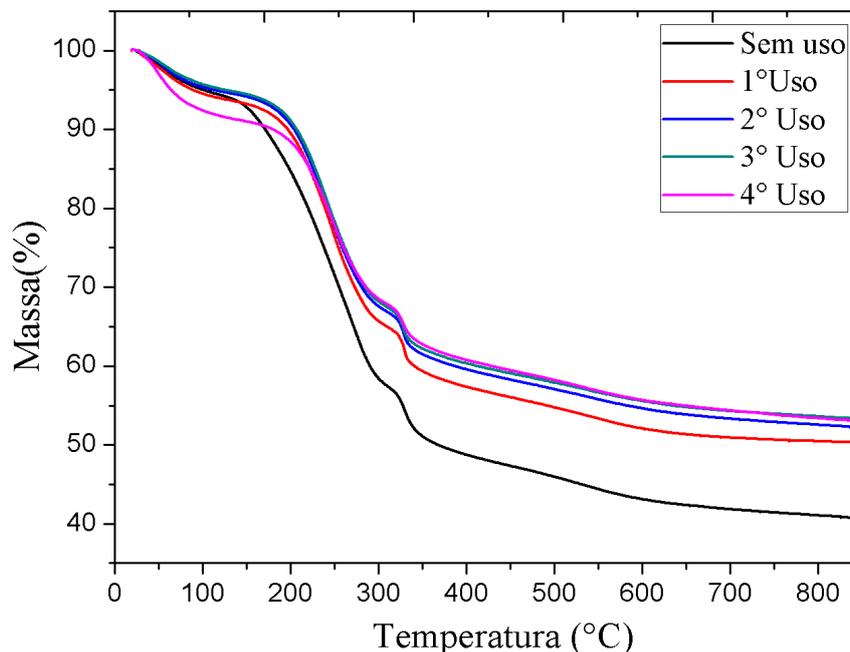
| Amostra | GO (%) | a_H (nm) |
|----------------|---------------|---------------------------|
| Sem Uso | 52 | 4,90 |
| 1° Uso | 53 | 4,77 |
| 2° Uso | 93 | 4,72 |
| 3° Uso | 96 | 4,72 |
| 4° Uso | 131 | 4,68 |

Tabela 5.8 – Grau de Organização e parâmetro do arranjo hexagonal da amostra M.48/70.

| Amostra | GO (%) | a_H (nm) |
|----------------|---------------|---------------------------|
| Sem Uso | 110 | 4,93 |
| 1° Uso | 129 | 4,81 |
| 2° Uso | 157 | 4,81 |
| 3° Uso | 191 | 4,74 |
| 4° Uso | 180 | 4,70 |

O grau de organização das amostras M.12/70 e M.48/70 aumenta à medida que os materiais são usados. Segundo Fabiano (2010) uma hipótese para esse acontecimento é a saída do material orgânico da estrutura. Possivelmente, os compostos orgânicos pertencentes ao material absorvem a radiação de raios X, fazendo com que a intensidade da difração seja menor, e conseqüentemente, aumentando a largura e a meia-altura dos picos dos difratogramas após cada uso, pois acredita-se que esses compostos orgânicos são lixiviados.

Na Figura 5.19 nota-se uma perda de massa decrescente com os seguidos usos do catalisador. Logo, esse fato corrobora com a ideia da lixiviação do composto orgânico ao longo do reuso desse catalisador nas reações de transesterificação. Na Tabela 5.9 encontram-se os valores da perda de massa.

Figura 5.19 – Termogramas da amostra M_48/70 tal como sintetizada e após reusos.**Tabela 5.9** – Perda de massa do catalisador M_48/70 durante os usos.

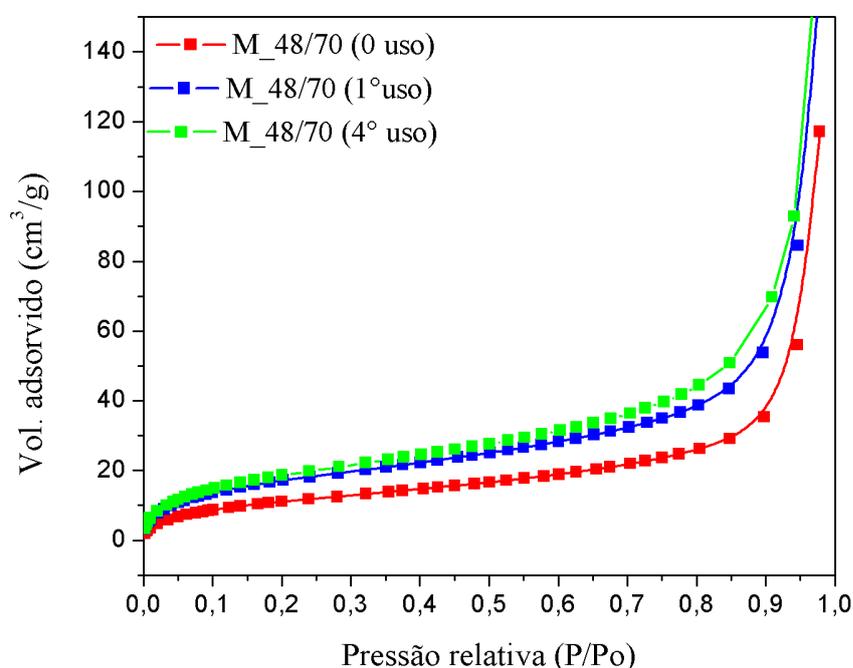
| Faixa de Temperatura | Evento | Perda de Massa (%) Amostra M_48/70 | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Sem Uso | 1º Uso | 2º Uso | 3º Uso | 4º Uso |
| (I) até 120°C | Remoção de água | 5,4 | 6,1 | 5,6 | 5,4 | 8,9 |
| (II) 120°C até 315°C | Degradação do surfactante | 34,9 | 27,1 | 27,1 | 26,7 | 22,9 |
| (III) 315°C a 450°C | Combustão do carbono remanescente | 11,9 | 11,1 | 10,2 | 9,1 | 10,3 |
| (IV) acima de 450°C | Desidroxilação | 7,1 | 5,5 | 5,0 | 5,5 | 4,9 |
| Perda total de massa (%) | | 59,3 | 49,7 | 47,9 | 46,7 | 47,0 |

A Tabela 5.10 apresenta os valores da perda de massa apenas para os compostos orgânicos. Constata-se que a maior perda de massa é da amostra sem uso na reação de transesterificação e é no uso desse material que se atinge a maior conversão. A partir do 1º uso a perda de massa tornou-se gradual, isso pode sugerir a existência de sítios siloxi mais expostos na sílica.

Tabela 5.10 – Perda de massa apenas de compostos orgânicos.

| | | Perda de Massa (%) Amostra M_48/70 | | | | |
|------------|---|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | Evento | Sem Uso | 1° Uso | 2° Uso | 3° Uso | 4° Uso |
| Região II | Degradação do surfactante | 34,9 | 27,1 | 27,1 | 26,7 | 22,9 |
| Região III | Combustão do carbono remanescente | 11,9 | 11,1 | 10,2 | 9,1 | 10,3 |
| | Quantidade total de compostos orgânicos | 46,8 | 38,2 | 37,2 | 35,8 | 33,1 |

Como verificada pela termogravimetria a CTA-MCM-41 perdeu massa durante a transesterificação. Para estudar como ocorre a lixiviação dos cátions orgânicos foram realizadas medidas de adsorção de nitrogênio. A Figura 5.20 mostra as isotermas de fisissorção e na Tabela 5.11 são apresentados os cálculos da área superficial e o volume dos poros formados.

Figura 5.20 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da CTA-MCM-41.

Com a análise de fisissorção de nitrogênio, observou-se isotermas do tipo II que são encontradas quando a adsorção ocorre em sólidos não porosos (BARTON *et al.*, 1999). Através das isotermas, Figura 5.20 observa-se que a área da amostra M_48/70 aumentam com o reuso do catalisador e ainda assim a isoterma continua sendo do tipo II. Dessa forma é possível dizer que antes e após o uso, o sólido em questão não apresenta mesoporosidade,

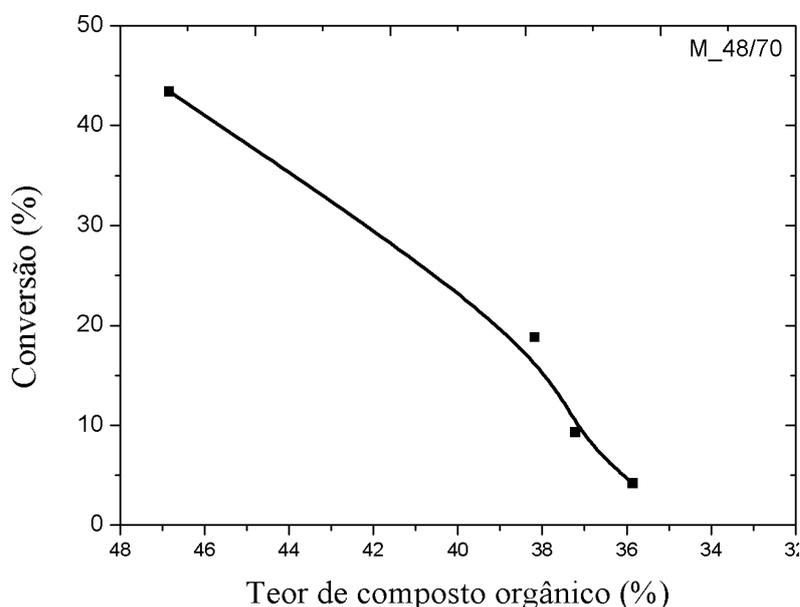
Tabela 5.11 – Dados da área superficial e do volume de poros da amostra M_48/70.

| Amostra | Área (m ² /g) | Volume de poros (cm ³ /g) |
|------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| M_48/70 (0 uso) | 43,3 | 0,18 |
| M_48/70 (1° uso) | 66,1 | 0,25 |
| M_48/70 (4° uso) | 72,1 | 0,27 |

isso significa que os mesoporos permanecem ocluídos com o composto orgânico mesmo após 4 usos do catalisador.

Levando em consideração os resultados da termogravimetria, da fisissorção de nitrogênio e da conversão alcançada pelos catalisadores pode-se concluir que o sólido usado pela primeira vez é o mais ativo, apresenta a maior perda de massa e é um sólido não poroso assim é provável que os sítios ativos encontrem-se na área externa do material, e parte do material orgânico detectado após o 1^o uso pela termogravimetria está aprisionado no interior da estrutura formando sítios básicos inacessíveis, já que após o reuso o sólido continua sendo não poroso por isso a baixa atividade do material nos usos seguintes ao primeiro.

A Figura 5.21 possibilita observar o fato descrito anteriormente, a conversão em relação a quantidade de compostos orgânicos da amostra M_48/70 no reuso. É visível que quanto menor a quantidade de compostos orgânico menor é a conversão, apesar da pequena variação e de ainda conter quantidades significativas de cátions CTA⁺ na estrutura do catalisador a partir do segundo uso. Isso provavelmente acontece pela inacessibilidade aos sítios siloxi causados por esses compostos orgânicos restantes na estrutura.

Figura 5.21 – Conversão em função da quantidade de material orgânico da amostra M_48/70.

Antes e após a reação de transesterificação os sólidos foram avaliados por absorção atômica com chama para verificar a existência de quantidades significativas de sódio, com a intenção de descartar a hipótese de que o elemento sódio (Na^+), sendo um cátion de compensação, ou o hidróxido de sódio pudessem ser o causador do sítio ativo dos catalisadores da reação. A Tabela 5.12 exhibe os resultados obtidos com a análise da amostra M_48/70. A amostra para a análise encontrava-se calcinada, mas os resultados foram calculados baseados na massa do catalisador tal como sintetizado.

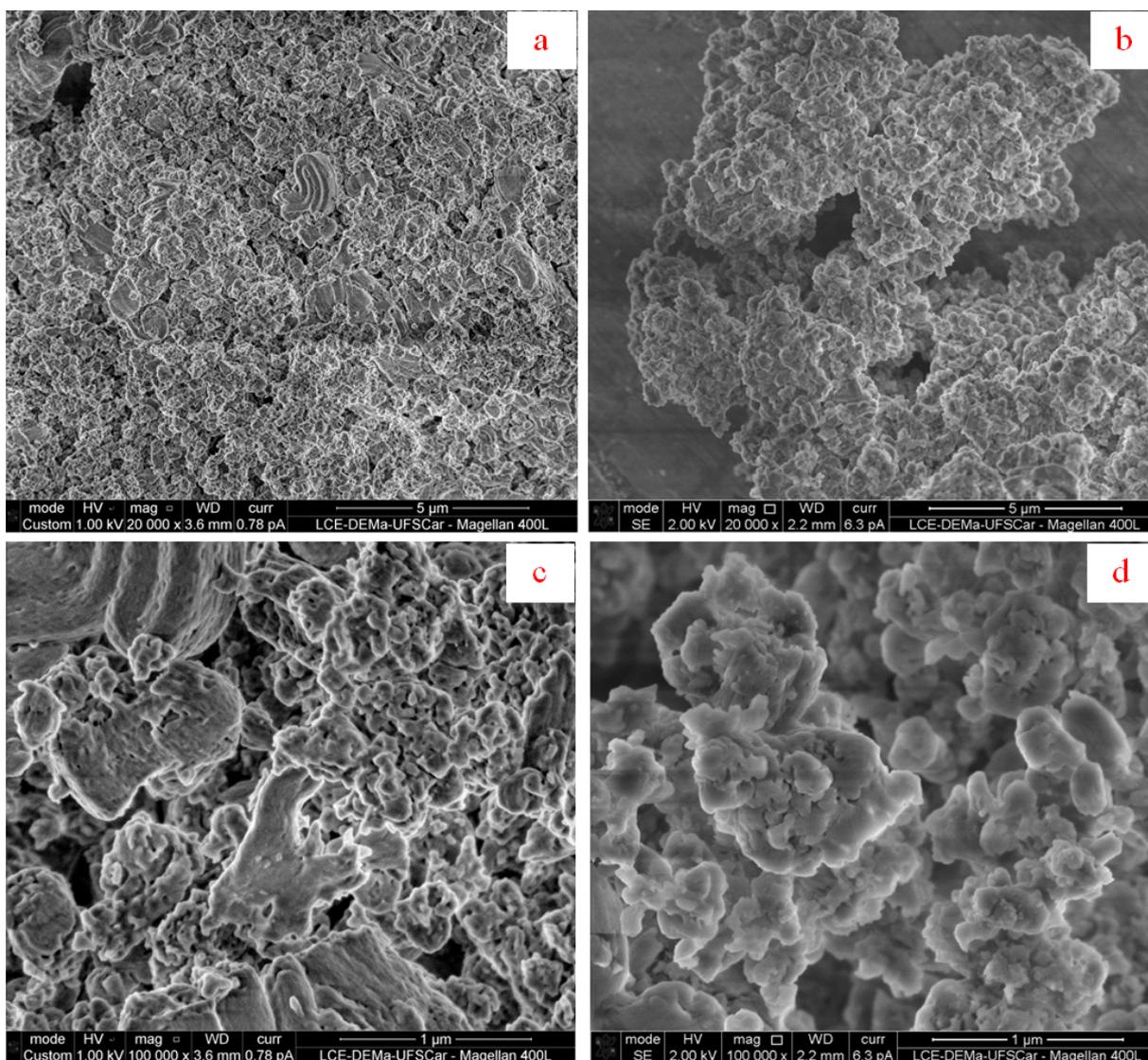
Tabela 5.12 – Resultados da absorção atômica com chama em %m/m.

| Amostra | [Na]% | desvio padrão |
|-----------------------|-------|---------------|
| M_48/70 sem uso | 0,089 | $\pm 0,002$ |
| M_48/70 após o 4° uso | 0,098 | $\pm 0,004$ |

Com os resultados é possível verificar que na quantidade presente, o sódio não constitui espécies ativas que catalisam a reação. O teor de sódio permanece praticamente constante após quatro usos. Para confirmação as análises de absorção atômica foram realizadas em triplicatas.

O catalisador M_48/70 foi avaliado após a reação de transesterificação por microscopia eletrônica de varredura. Foi detectado que após o quarto uso, o catalisador encontra-se menos enrugado, com superfícies dos aglomerados mais lisas, sendo possível perceber na Figura 5.22b e 5.22d. Os aglomerados foram mantidos após o quarto uso desse material.

Figura 5.22 – Micrografias da amostra M.48/70 (a) amostra antes do uso - ampliação menor; (b) amostra após o uso - ampliação menor; (c) amostra antes do uso - ampliação maior; (d) amostra após o uso - ampliação maior.



5.5.2 Transesterificação com triglicerídeos (óleo vegetal)

Foram realizados testes catalíticos da transesterificação do óleo de soja com metanol. A Figura 5.23 apresenta a cinética da transesterificação do óleo de soja a 80 °C, com apenas 2% em massa utilizando a amostra M.48/70. Na Tabela 5.13 estão expostos os valores da conversão atingida nesse teste e a seletividade para ésteres etílicos (biodiesel), monoglicerídeos e diglicerídeos, exemplificada na Figura 5.23.

O resultado apresentado na Figura 5.23 é referente à conversão total do óleo de soja. A conversão total é a transformação dos triglicerídeos em biodiesel, monoglicerídeos e diglicerídeos. Com a demonstração desses testes catalíticos é possível perceber o potencial dos catalisadores CTA-MCM-41 para catálise de reação que necessita de sítios básicos.

Figura 5.23 – Cinética da transesterificação do óleo de soja utilizando a amostra M_48/70 com as condições de reação de 80 °C, 5 h, razão álcool/éster 6:1 e porcentagem mássica de catalisador de 2%.

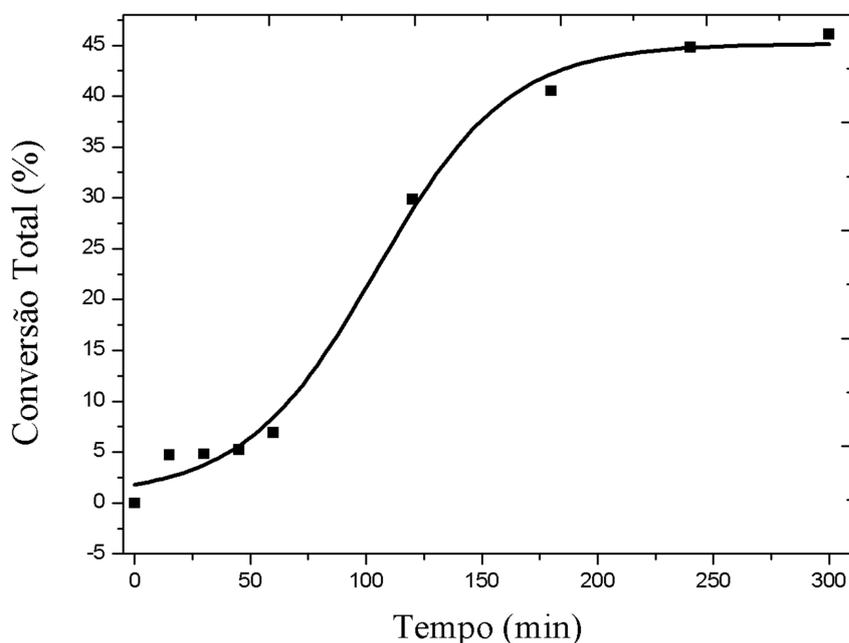


Tabela 5.13 – Valores da conversão do óleo de soja na cinética da transesterificação.

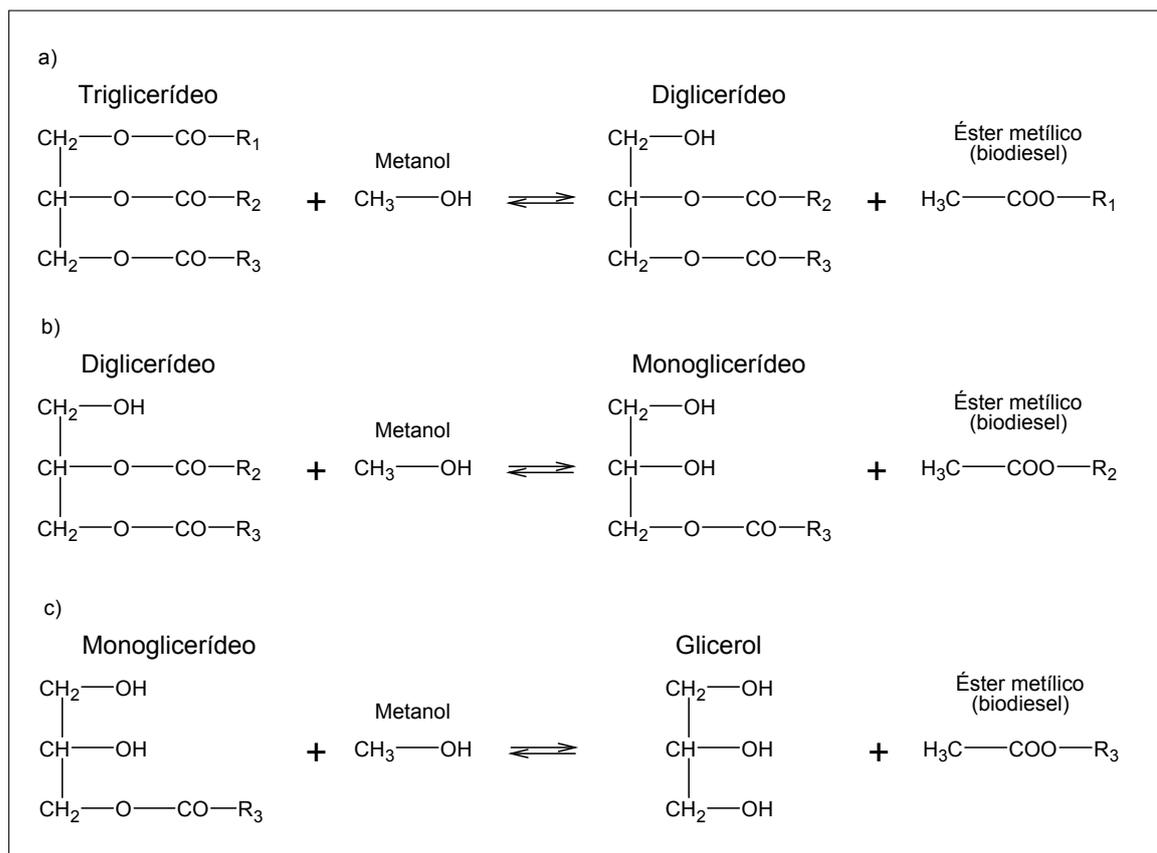
| | Tempo (min) | Conversão (%) | Triglicerídeos (%) | Seletividade (%) | | |
|-------------|-------------|---------------|--------------------|------------------|-----------------|---------------|
| | | | | Biodiesel | Monoglicerídeos | Diglicerídeos |
| 1° alíquota | 15 | 4,7 | 95,3 | 0,4 | 0,0 | 4,3 |
| 2° alíquota | 30 | 4,8 | 95,2 | 0,4 | 0,0 | 4,5 |
| 3° alíquota | 45 | 5,2 | 94,8 | 0,6 | 0,0 | 4,6 |
| 4° alíquota | 60 | 6,9 | 93,1 | 1,9 | 0,0 | 5,0 |
| 5° alíquota | 120 | 29,9 | 70,2 | 16,5 | 1,4 | 12,0 |
| 6° alíquota | 180 | 40,5 | 59,5 | 23,7 | 2,5 | 14,3 |
| 7° alíquota | 240 | 44,8 | 55,2 | 25,9 | 3,8 | 15,2 |
| 8° alíquota | 30 | 46,1 | 53,9 | 26,5 | 4,0 | 15,5 |

A Figura 5.24 exemplifica a reação de conversão que ocorre com o triglicerídeo. Primeiramente o triglicerídeo reage com o álcool e forma o diglicerídeo e biodiesel. Em seguida, o diglicerídeo também reage com o álcool formando monoglicerídeo e biodiesel. Por último, o monoglicerídeo reage com o álcool formando glicerol e biodiesel. Tem-se então uma reação em série, onde os produtos primários dão origem a novos produtos que são chamados de produtos secundários. O andamento dessa reação pode ser acompanhado na Figura 5.25, onde percebe-se o consumo do reagente com geração simultânea de produtos.

No intuito de representar matematicamente a reação de transesterificação, foi feita

uma modelagem da cinética com um modelo da literatura, onde as constantes da cinética foram ajustadas a partir dos dados experimentais obtidos. Detalhes do modelo e do procedimento de ajuste estão apresentados no Apêndice G.

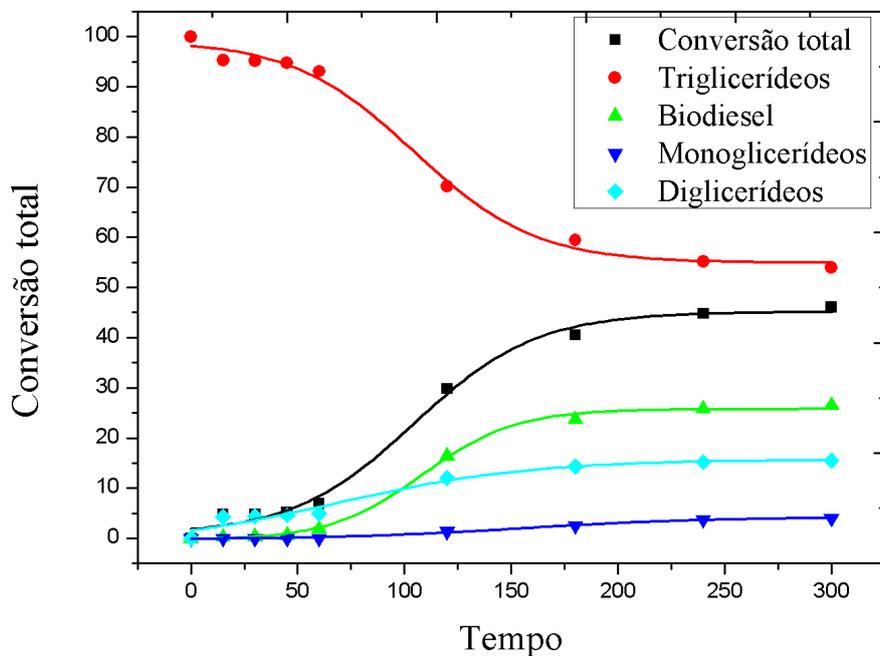
Figura 5.24 – Reação de transesterificação de triglicerídeos a biodiesel: (a) reação de conversão de triglicerídeos a biodiesel e diglicerídeos; (b) reação de conversão de diglicerídeos a biodiesel e monoglicerídeos; (c) reação de conversão de monoglicerídeos a biodiesel e glicerol.



Inicialmente a reação teve tendência a formar mais diglicerídeos em função das reações de transesterificação ocorrerem em 3 etapas em série, onde a primeira reação é de formação de diglicerídeos e somente a partir de 1 hora de reação houve formação significativa de biodiesel. A partir de 3 horas de reação a produção de biodiesel tende a ficar constante.

O teste catalítico visando a verificação da estabilidade do catalisador CTA-MCM-41 foi realizado com a amostra M_48/70 e com a necessidade de comparação o mesmo teste foi realizado no catalisador sintetizado pelo método de Schumacher *et al.* (1999), método de síntese utilizado pelo grupo do LabCat. Nos dois casos a reação ocorreu a 80 °C por 5 h, sendo realizada uma única vez.

Figura 5.25 – Andamento da transesterificação do óleo de soja com as condições de reação de 80 °C, 5 h, razão álcool/éster 6:1 e porcentagem mássica de catalisador de 2%.

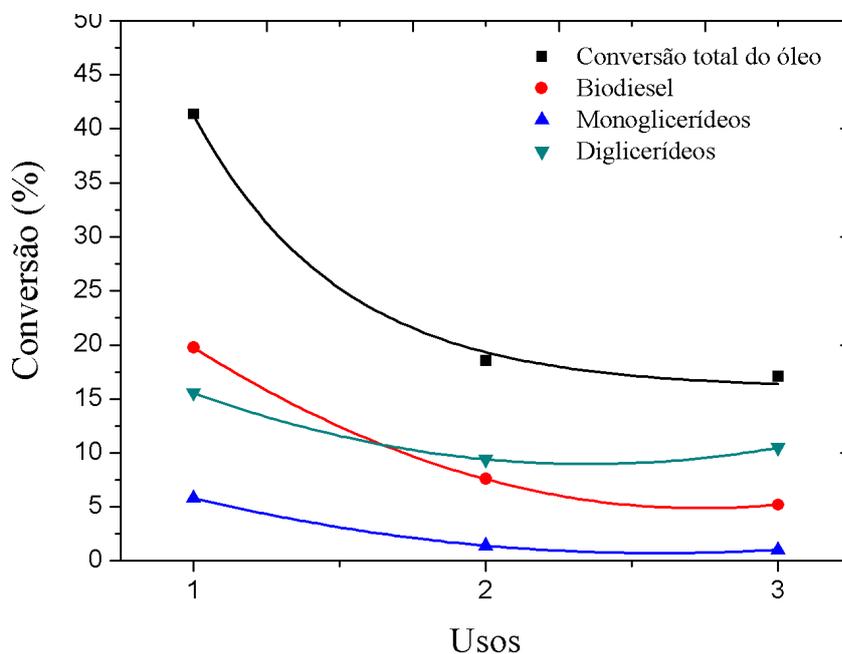


A Tabela 5.14 apresenta os resultados obtidos com o reuso do catalisador M_48/70 na reação de transesterificação do óleo de soja. A Figura 5.26 ilustra esses resultados.

Tabela 5.14 – Conversões do reuso na reação de transesterificação do óleo de soja utilizando a amostra M_48/70.

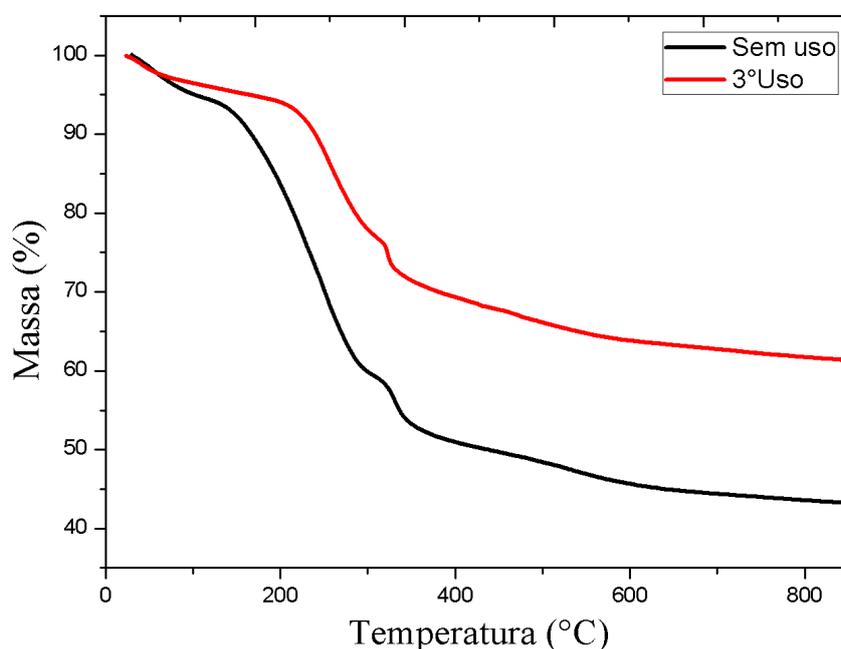
| | Conversão (%) | Triglicerídeos (%) | Seletividade (%) | | |
|--------|---------------|--------------------|------------------|-----------------|---------------|
| | | | Biodiesel | Monoglicerídeos | Diglicerídeos |
| 1° Uso | 41,4 | 58,7 | 19,8 | 5,8 | 15,6 |
| 2° Uso | 18,5 | 81,5 | 7,6 | 1,4 | 9,4 |
| 3° Uso | 17,1 | 82,9 | 5,2 | 1,0 | 10,5 |

Figura 5.26 – Conversão total do reuso da amostra M-48/70 na transesterificação do óleo de soja com as condições de reação de 80 °C, 5 h, razão álcool/éster 6:1 e porcentagem mássica de catalisador de 2%.



Observa-se que o material sintetizado pelo o método de Mokhonoana e Coville (2010) é ativo na reação de transesterificação do óleo de soja, mas apresenta desativação com o reuso, possivelmente pelos mesmos fatores já tratados na seção 5.5.1, uma vez que as análises termogravimétricas realizadas no material sem uso e após o terceiro uso revelam diferenças na perda de massa (Figura 5.27).

Figura 5.27 – Termograma da amostra M_48/70 testada na transesterificação do óleo de soja.



A Tabela 5.15 expõe os resultados obtidos, de modo que é possível perceber que existe um decréscimo na perda de massa à medida que o material é submetido a sucessivos usos. Na tentativa de melhorar a estabilidade dos catalisadores técnicas de inserção de monômeros estão sendo utilizadas, Araújo *et al.* (2013) e Cruz (2012a) realizaram esses estudo e obtiveram maior estabilidade do catalisador na transesterificação metílica.

Tabela 5.15 – Perda de massa na reação de transesterificação de óleo de soja.

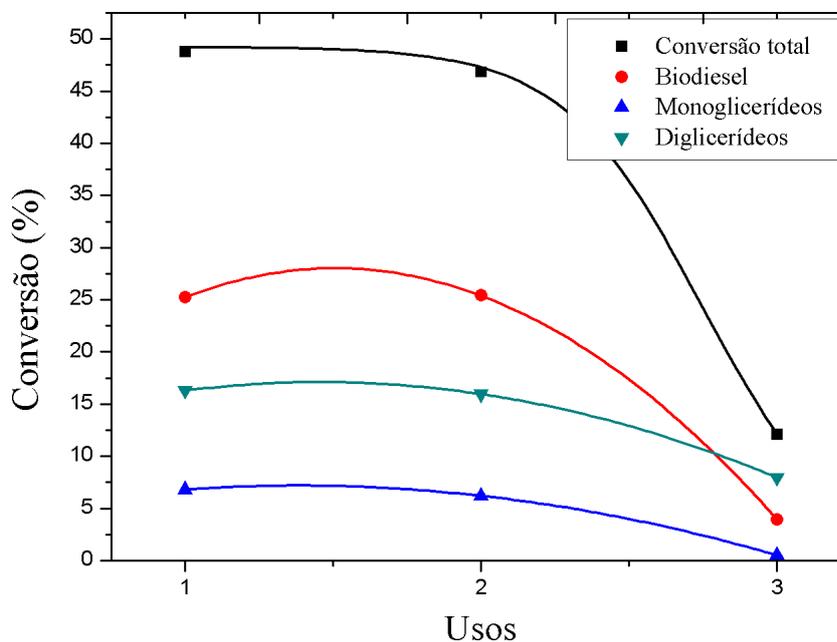
| Faixa de Temperatura | Evento | Perda de Massa (%) | |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------|
| | | Sem uso | 3° Uso |
| (I) até 120°C | Remoção de água | 5,6 | 4,3 |
| (II) 120°C até 315°C | Degradação do surfactante | 35,1 | 23,4 |
| (III) 315°C a 450°C | Combustão do carbono remanescente | 9,2 | 5,7 |
| (IV) acima de 450°C | Desidroxilação | 7,0 | 5,2 |
| Perda total de massa (%) | | 56,9 | 38,7 |

Os resultados alcançados com o reuso do catalisador sintetizado pelo método de Schumacher *et al.* (1999) são apresentados na Tabela 5.16 e na Figura 5.28.

Tabela 5.16 – Conversão do reuso na transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador sintetizado pelo método de Schumacher (1999).

| | Conversão (%) | Triglicerídeos (%) | Seletividade (%) | | |
|--------|---------------|--------------------|------------------|-----------------|---------------|
| | | | Biodiesel | Monoglicerídeos | Diglicerídeos |
| 1° Uso | 48,8 | 51,3 | 25,2 | 6,8 | 16,3 |
| 2° Uso | 46,8 | 53,2 | 25,4 | 6,2 | 16,0 |
| 3° Uso | 12,1 | 87,9 | 3,9 | 0,5 | 8,0 |

Figura 5.28 – Reuso do catalisador de Schumacher *et al.* (1999) na transesterificação com as condições de reação de 80 °C, 5 h, razão álcool/éster 6:1 e porcentagem mássica de catalisador de 2%.



Através da Figura 5.29 percebe-se a perda de massa com o uso do sólido e no caso do catalisador sintetizado pelo método de Schumacher *et al.* (1999) essa perda também é decrescente com o reuso do material. Os dados da perda de massa podem ser encontrados na Tabela 5.17.

Figura 5.29 – Termogramas da amostra sintetizadas pelo método de Schumacher *et al.* (1999).

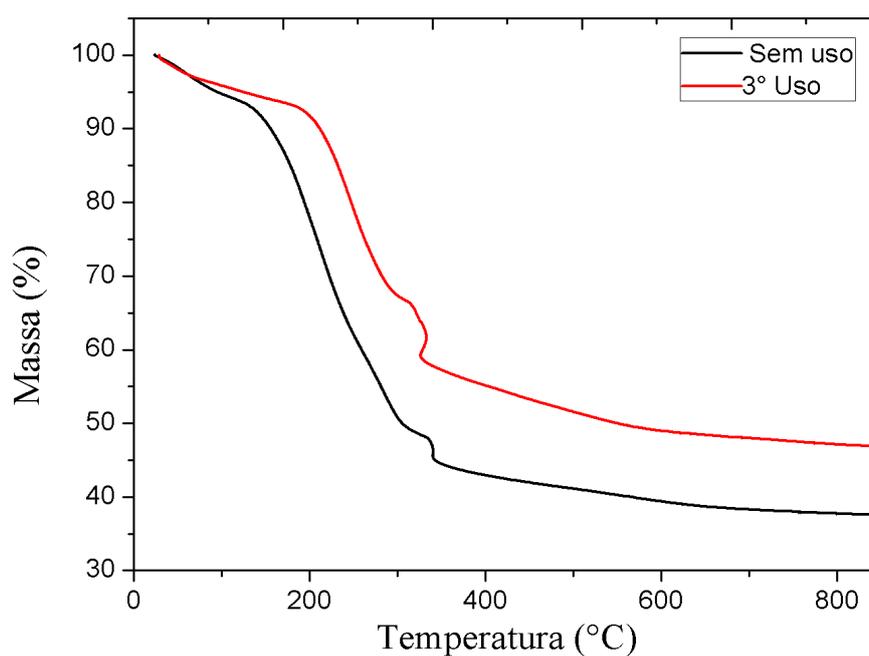


Tabela 5.17 – Perda de massa do catalisador de Schumacher *et al.* (1999).

| Faixa de Temperatura | Evento | Perda de Massa (%) | |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------|
| | | Sem uso | 3° Uso |
| (I) até 120°C | Remoção de água | 5,6 | 4,6 |
| (II) 120°C até 315°C | Degradação do surfactante | 39,7 | 28,2 |
| (III) 315°C a 450°C | Combustão do carbono remanescente | 12,3 | 13,1 |
| (IV) acima de 450°C | Desidroxilação | 5,0 | 7,3 |
| Perda total de massa (%) | | 62,5 | 53,2 |

É visível que existe uma diferença na conversão e na estabilidade alcançada pelos catalisadores testados na transesterificação. Essa divergência provavelmente se justifica pela diferença no método de síntese, principalmente pela temperatura de tratamento térmico, que no caso do método de Mokhonoana e Coville (2010), para o catalisador testado, foi usada a temperatura de 70 °C e para a amostra sintetizada pelo método de Schumacher *et al.* (1999), 30 °C. Como discutido anteriormente na seção 5.2 a quantidade de compostos orgânicos é maior na amostra sintetizada a menor temperatura, como é possível observar nas Tabelas 5.15 e 5.17, logo o catalisador sintetizado pelo método de Schumacher *et al.* (1999) é mais ativo na reação.

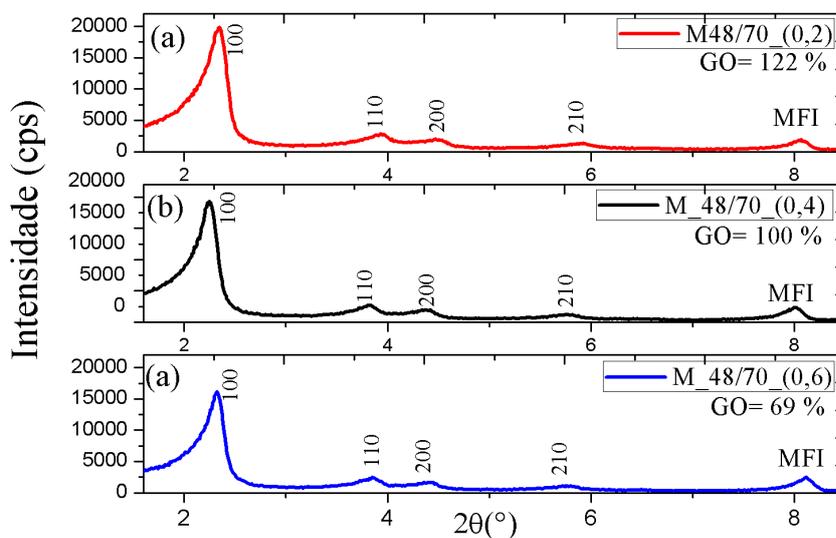
5.6 Modificações na síntese

5.6.1 Alteração na razão surfactante/sílica

Na Figura 5.30 estão apresentados os difratogramas de raios X a ângulos pequenos dos sólidos com razão surfactante/sílica de 0,2, 0,4 e 0,6 com 48 horas de tratamento térmico a 70 °C. A partir da Figura 5.30 pode-se concluir que com as modificações realizadas nessa razão também foi possível obter a MCM-41.

Mudanças no grau de organização foram detectadas, a medida que a razão aumenta o GO diminui, sendo a amostra com razão de 0,2 a que apresentou o maior GO, Figura 5.30a. Provavelmente a menor razão surfactante/sílica proporcionou uma melhor condensação da sílica.

Figura 5.30 – Difratogramas de raios X das amostras com diferentes razões CTA/Si à 70 °C.

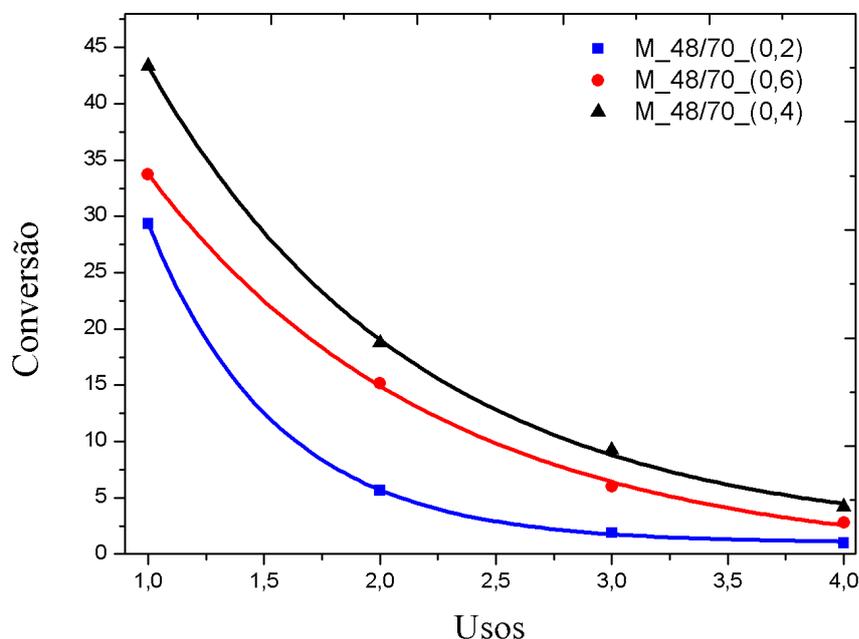


Esses catalisadores foram testados na reação de transesterificação entre o acetato de etila e o metanol, a Tabela 5.18 apresenta os resultados e a Figura 5.31 apresenta esses resultados de forma gráfica.

Tabela 5.18 – Conversões obtidas com o reuso dos catalisadores com diferentes razões.

| Usos | Amostra | | |
|------|---------------|---------------|---------------|
| | M_48/70_(0,2) | M_48/70_(0,6) | M_48/70_(0,4) |
| 1 | 29,3 | 33,7 | 43,4 |
| 2 | 5,6 | 15,2 | 18,8 |
| 3 | 1,9 | 6,0 | 9,3 |
| 4 | 1,0 | 2,8 | 4,2 |

Figura 5.31 – Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores com razões alteradas, com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4 %.



É observado na Figura 5.31 que as amostras com razão surfactante/sílica alteradas não apresentaram melhoria nem na atividade nem na estabilidade quando comparada com a amostra M_48/70_(0,4). Os sítios catalíticos básicos originam-se da presença do ânion siloxi SiO^- , como o CTA^+ é um cátion volumoso, dezesseis átomos de carbono em sua cadeia catiônica, a fraca interação do CTA^+ com o SiO^- torna esse ânion mais disponível para a transesterificação. Assim, a quantidade de sítios ativos foi relacionada com a razão CTA/SiO_2 (CRUZ, 2010). Por isso acredita-se que apesar do maior GO da M_48/70_(0,2) a menor razão CTA/SiO_2 desse catalisador proporcionou menor quantidade de sítios ativos, quanto ao catalisador M_48/70_(0,6) apesar de provavelmente ter maior quantidade de sítios ativos o GO é menor que o da amostra M_48/70_(0,2) tendo assim menor densidade de poros, talvez por esse motivo não tenha alcançado a mesma atividade e estabilidade do catalisador M_48/70.

Para verificar o rendimento com relação a mistura reacional proporcionado por essa modificação na síntese foi efetuado o cálculo descrito na Equação 5.1, a Figura 5.32 mostra os resultados.

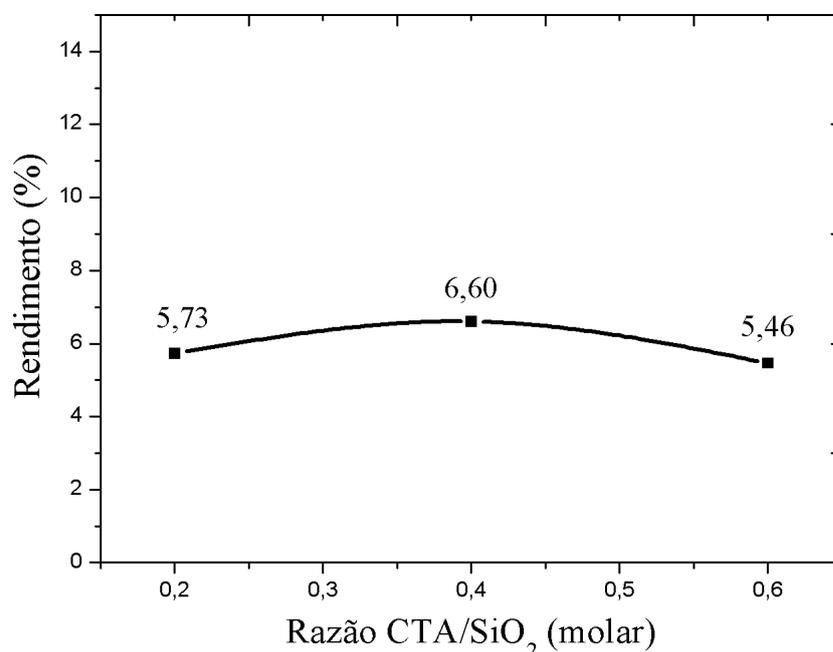
$$R_{\text{MR}} = \frac{M_{\text{SF}}}{M_{\text{MR}}} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

R_{MR} = Rendimento com relação a mistura reacional levada ao tratamento térmico;

M_{SF} = Massa de sólido obtido após todo o procedimento;

M_{MR} = Massa da mistura reacional levada ao tratamento térmico.

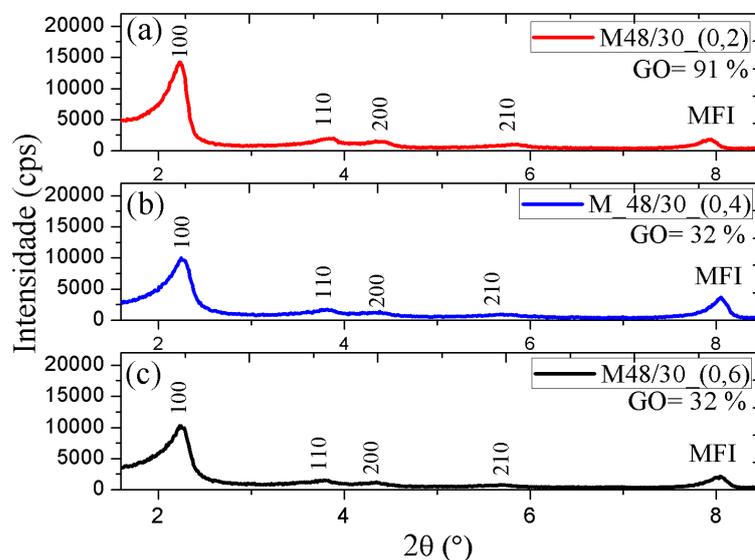
Figura 5.32 – Rendimento em relação a mistura reacional dos catalisadores com modificações realizadas à 70 °C.



Nota-se que o rendimento permaneceu praticamente constante a diferentes razões de surfactante/sílica. A partir dos dados apresentados é possível concluir que a razão $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2 = 0,4$ proporciona os melhores resultados.

Essas modificações na razão surfactante/sílica também foram realizadas em amostras com tratamento térmico de 48 horas a 30 °C, Figura 5.33. A peneira molecular MCM-41 também foi obtida nessas condições. O comportamento do GO com relação a razão $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$ foi semelhante ao da síntese anterior, mas tornou-se constante a partir da razão de 0,4.

Figura 5.33 – Difratogramas de raios X das amostras com diferentes razões CTA/Si à 30 °C.

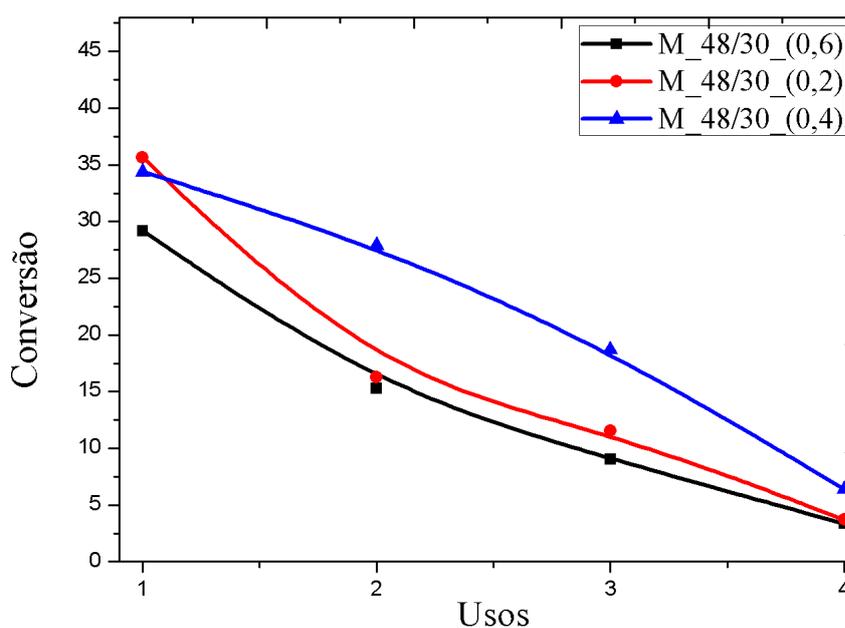


A avaliação catalítica dessas amostras foi realizada na reação modelo, a Tabela 5.19 expõe os resultados. A Figura 5.34 apresenta esses resultados de forma gráfica.

Tabela 5.19 – Conversões obtidas com o reuso dos catalisadores com diferentes razões com tratamento térmico de 30 °C.

| Usos | Amostra | | |
|------|---------------|---------------|---------------|
| | M_48/30_(0,2) | M_48/30_(0,6) | M_48/30_(0,4) |
| 1 | 35,7 | 29,3 | 34,4 |
| 2 | 16,3 | 15,3 | 28,0 |
| 3 | 11,5 | 9,0 | 18,7 |
| 4 | 3,7 | 3,4 | 6,4 |

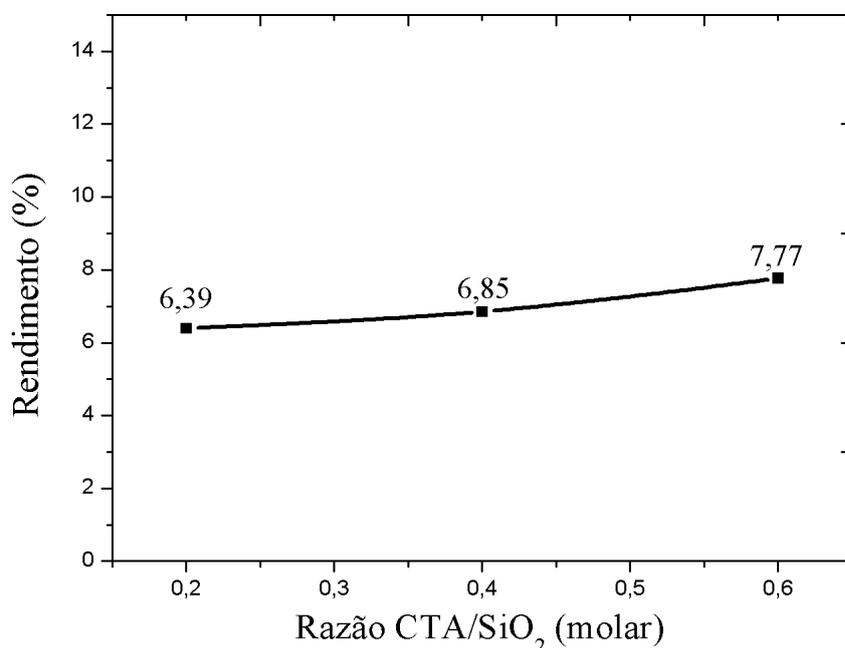
Figura 5.34 – Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores com razões alteradas com tratamento térmico de 30 °C, com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4%.



Os catalisadores com razão $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$ diferentes da proposta pelo método de Mokhoana e Coville (2010) apresentaram desempenho inferior ao do catalisador M_48/30_(0,4), mesmo o catalisador M_48/30_(0,2) apresentando o maior GO do grupo e o catalisador M_48/30_(0,6) tendo teoricamente maior quantidade de sítios ativos, já que possui a maior razão. Caracterizações adicionais são necessárias para explicar esses resultados.

Quanto ao rendimento em mistura reacional, Figura 5.35, não houve variações significativas, sendo praticamente constante com o aumento da razão surfactante/sílica. Assim é possível concluir que novamente a razão surfactante/sílica = 0,4 é a razão que oferece a melhor relação entre os resultados de GO, atividade e rendimento.

Figura 5.35 – Rendimento em relação a mistura reacional dos catalisadores com modificações e tratamento hidrotérmico de 30 °C.



5.6.2 Inserção do acrilato de 2-Etil-Hexila

Os difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas com a inserção do acrilato de 2-eti-hexila através da irradiação pós-síntese estão apresentados na Figura 5.36a e 5.37a. Interessante notar que o comportamento foi semelhante ao apresentado na Figura 5.36b e 5.37b, ou seja, todos os perfis representam a fase da MCM-41 e não houve coexistência com outra fase.

O parâmetro da distância interplanar (d_{100}) mostra o quanto a estrutura de sílica se expandiu. Tais parâmetros foram obtidos a partir da difratometria de raios X e utilizando a Equação 4.6. Foi observado nesse estudo um deslocamento das curvas de difração para ângulos menores do catalisador M_48/30_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2), Figura 5.36, indicando que a sílica estava sofrendo expansão da rede devido à presença dos monômeros no interior dos canais, isso está de acordo com os estudos realizado por Araújo (2013) e Cruz (2012a). Já o catalisador M_48/70_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2) não apresentou esse deslocamento.

Figura 5.36 – Difratoogramas de raios X da amostra sintetizada com acrilato de 2-etil-hexila a 30 °C e da amostra M.48/30.

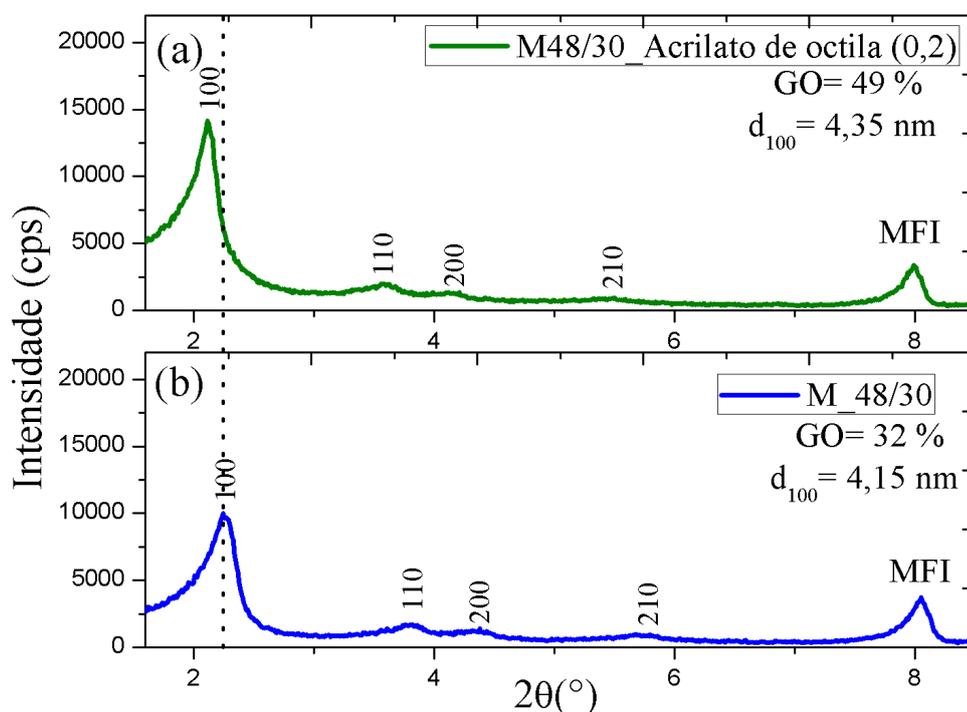
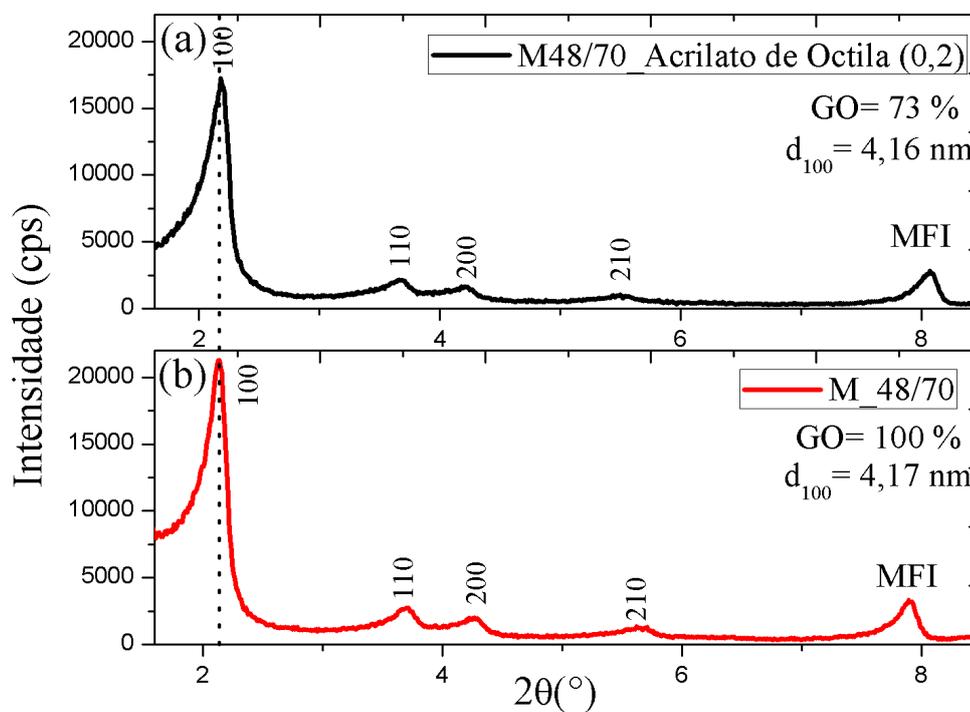


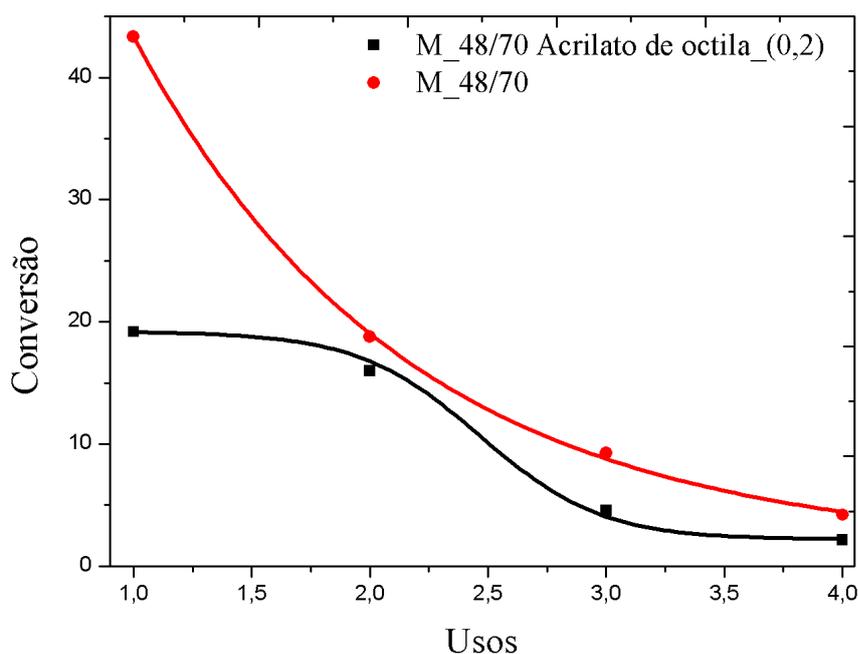
Figura 5.37 – Difratoogramas de raios X da amostra sintetizada com acrilato de 2-etil-hexila a 70 °C e da amostra M.48/70.



Os catalisadores preparados com monômero e que sofreram irradiação pós-síntese foram testados na reação de transesterificação metílica do acetato de etila. A Figura 5.38

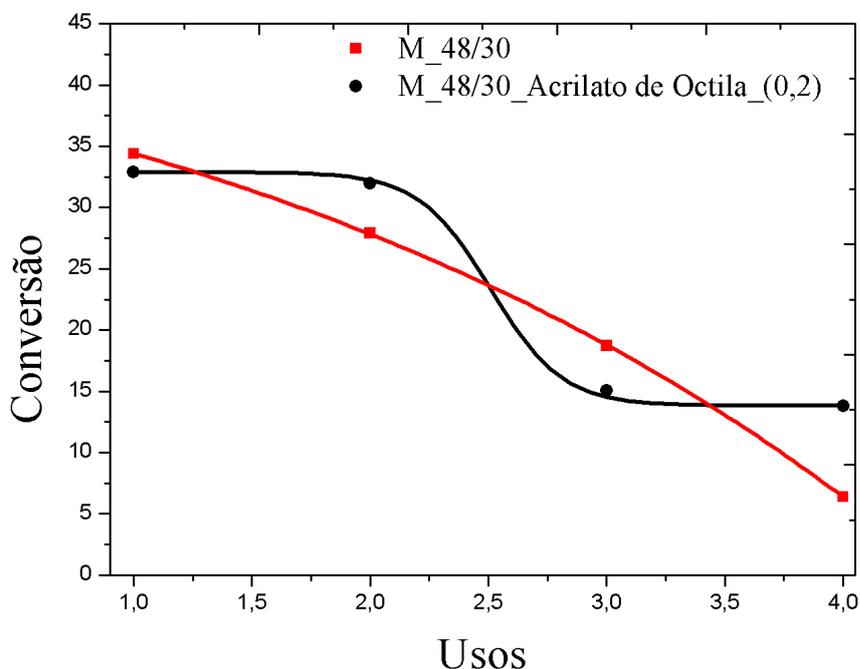
apresenta os resultados de conversão do acetato de etila para os catalisadores M_48/70_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2). Observou-se que não houve melhoria no desempenho quanto a atividade do catalisador M_48/70_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2) comparado ao M_48/70 também não houve melhoria na estabilidade.

Figura 5.38 – Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores M_48/70_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2) e M_48/70, com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4%.



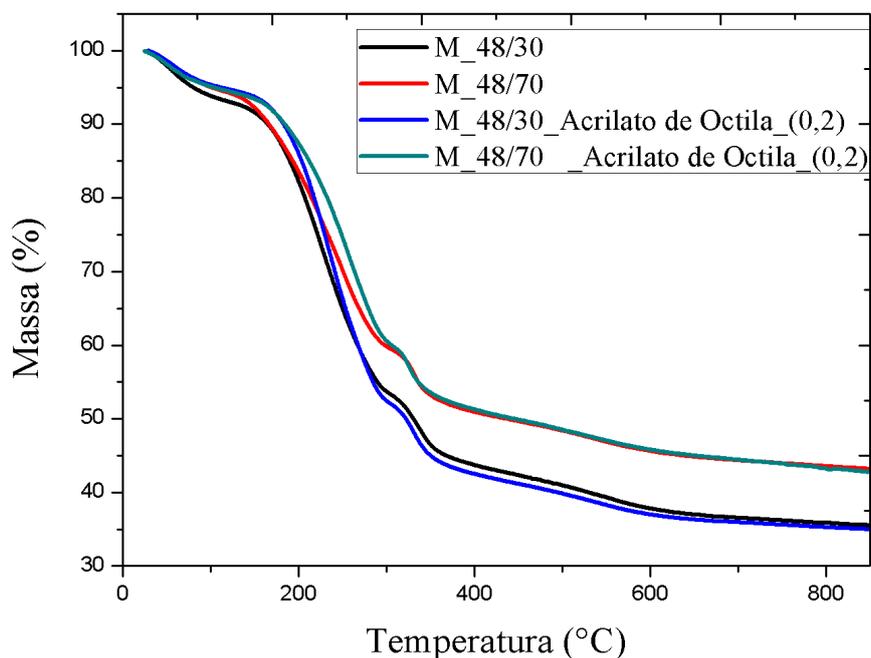
A Figura 5.39 apresenta os resultados da transesterificação metílica usado catalisador M_48/30_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2) comparado ao catalisador M_48/30. O resultado indica que não houve melhoria na estabilidade, com resultado de atividade inicial muito próximo ao do catalisador M_48/30, mas foi possível observar que a partir do 3º uso houve significativa lixiviação dos cátions.

Figura 5.39 – Conversões alcançadas com o reuso dos catalisadores M_48/30_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2) e M_48/30, com as condições de reação de 50 °C, 30 min, razão álcool/éster 2:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4 %.



É observado que o perfil da curva de conversão dos catalisadores M_48/70_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2) e M_48/30_Acrilato de 2-etil-hexila_(0,2) são semelhantes, pois a lixiviação ocorre após o segundo uso e não mais após o primeiro como acontece com todos os outros catalisadores sintetizados neste trabalho. Essa tendência foi observada em todas as reações utilizando os catalisadores com monômero.

Os termogramas das sílicas sintetizadas na presença do acrilato de 2-etil-hexila estão presentes na Figura 5.40. A Tabela 5.20 exibir os valores de perda de massa comparando com os catalisadores sintetizados sem a presença do monômero.

Figura 5.40 – Termogramas das amostras com e sem monômero.**Tabela 5.20** – Faixa da perda de massa na análise térmica das amostras com e sem monômero.

| Faixa de Temperatura | Evento | Perda de Massa (%) | | | |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|
| | | M_48/30 | M_48/30_Acrilato de Octila | M_48/70 | M_48/30_Acrilato de Octila |
| (I) até 120°C | Remoção de água | 6,9 | 5,2 | 5,6 | 4,3 |
| (II) 120°C até 315°C | Degradação do surfactante | 39,5 | 42,5 | 35,0 | 35,9 |
| (III) 315°C a 450°C | Combustão do carbono remanescente | 10,2 | 11,8 | 9,2 | 10,0 |
| (IV) acima de 450°C | Desidroxilação | 7,5 | 5,3 | 7,0 | 7,0 |
| Perda total de massa (%) | | 64,1 | 64,9 | 56,8 | 57,2 |

Essa análise não se mostrou muito eficaz na caracterização dessas sílicas modificadas, uma vez que todas as amostras apresentaram perdas de massa praticamente iguais a CTA-MCM-41 tal como sintetizada correspondente. Isso pode estar relacionada à baixa concentração de monômero retido no interior dos canais da sílica.

Não é possível afirmar que o as caudas hidrofóbicas do acrilato de 2-etil-hexila encontram-se preso dentro dos mesoporos. Para isso seria necessário realizar caracterizações no

catalisador que identificassem propriedades referentes ao monômero, por exemplo, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a ressonância magnética nuclear e a análise elementar (CHN).

Capítulo 6

Conclusões

Os difratogramas de raios-X indicaram que os materiais formados apresentam os picos característicos da MCM-41. O método de Mokhonoana e Coville (2010), utilizando o trissilicato de sódio como fonte de sílica, mostrou-se adequado para obtenção da peneira molecular desejada, levando a formação de um material bem organizado com picos nítidos de difração.

É interessante mencionar as vantagens e desvantagens do método de síntese escolhido. As vantagens são o baixo custo da fonte de sílica e não necessitar de uma fonte de OH^- para propiciar um pH favorável à solubilização da sílica, em contrapartida são necessárias temperaturas de tratamento térmico superiores a temperatura ambiente para obter alto grau de organização.

As avaliações catalíticas demonstraram que os catalisadores heterogêneos CTA-MCM-41 possuem força básica suficiente para a transesterificação tanto de monoésteres quanto de óleos vegetais, devido à presença do ânion siloxi na área externa do material.

Como já dito, a CTA-MCM-41 apresentou atividade catalítica nas reações de transesterificação, porém com o reuso houve perda de sua atividade, provavelmente devido à lixiviação dos cátions CTA^+ , como mostrado nas análises termogravimétricas realizadas ao longo do uso do material. Entretanto, o material conservou a organização mesoporosa da estrutura de sílica. As micrografias mostraram que as partículas sofreram alterações após a reação.

A termogravimetria e a fisissorção de nitrogênio levantaram a hipótese de que os sítios ativos da CTA-MCM-41 encontram-se na superfície externa e que existe sítios inacessíveis no material.

Dos catalisadores escolhidos para testar no reuso da reação modelo a amostra sintetizada a 30 °C por 48 h (M_48/30) apresentou melhor estabilidade, possivelmente por não ser sintetizado a temperaturas elevadas, já o catalisador com maior atividade foi o sintetizado a 70 °C a 48 h (M_48/70), provavelmente por apresentar o maior grau de organização entre os materiais sintetizados.

Em comparação aos catalisadores obtidos pelo método de Schumacher *et al.* (1999) os catalisadores sintetizados pelo método de Mokhonoana e Coville (2010) se mostraram menos ativos e menos estáveis, provavelmente pela diferença na metodologia de síntese o que pode provocar uma quantidade de sítios siloxi acessíveis diferente.

O catalisador sintetizado a 70 °C a 48 h (M_48/70) apresentou atividade inicial na transesterificação do óleo de soja próxima a atividade alcançada na reação modelo podendo assim concluir que a utilização de monoésteres nesta reação é satisfatória para os testes catalíticos da CTA-MCM-41.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores com modificações na razão surfactante/sílica indicaram a formação da CTA-MCM-41. Através dessas modificações foi possível concluir que a razão $CTA^+/SiO_2 = 0,4$ é a razão ótima de trabalho.

Os catalisadores sintetizados através do método de Mokhonoana e Coville (2010) independente da inserção do monômero continuam perdendo sua atividade catalítica nos sucessivos usos. No caso dos catalisadores sem monômero nota-se uma perda na estabilidade de uma maneira muito rápida e as amostras contendo monômero apresentam tendências a estabilidade com necessidade de melhoria na atividade do catalisador.

Através destes resultados foram encontradas condições ótimas de síntese utilizando o método de Mokhonoana e Coville (2010) para a reação de transesterificação. Ao variar os parâmetros tempo e temperatura de tratamento térmico, pode-se obter a melhor condição que propicia um alto grau de organização do catalisador e isso reflete em maior atividade nos testes catalíticos, já que a estrutural hexagonal mais organizada possui maior densidade de boca de poros.

Referências Bibliográficas

- ARAÚJO, J. A.; CRUZ, F. T.; CRUZ, I. H.; CARDOSO, D. Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 180, p. 14–21, 2013.
- ARAÚJO, J. A. de. *Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilatos e seu emprego na transesterificação de monoéster*. 161 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v. 22, p. 1283–1346, 2002.
- BARBOSA, L. C. de A. *Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Editora UFV, 2007.
- BARBOSA, M. N. *Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamnia no processo de adsorção do dióxido de carbono*. 106 p. Tese (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- BARTON, T. J.; BULL, L. M.; KLEMPERER, W. G.; LOY, D. A.; MCENANEY, B.; MISONO, M.; MONSON, P. A.; PEZ, G.; SCHERER, G. W.; VARTULI, J. C.; YAGHI, O. M. Tailored porous materials. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 2633–2656, 1999.
- BASTON, E. P. *Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre γ - Alumina ou Al-MCM-41: Avaliação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno*. 149 p. Tese (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- BECK, J. S.; VARTULI, J.; 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. *J. Am. Chem. Soc.*, n. 114, p. 10834–10843, 1992.
- BLASER, H. U.; BAIKER, A.; PRINS, R. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV*. Amsterdã: Elsevier, 1997.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 16, p. 2839–2849, 2012.

- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938.
- CAPEK, I. Microemulsion polymerization of styrene in the presence of a cationic emulsifier. *Advances in colloid and interface science*, v. 92, p. 195–233, 2001.
- CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by hplc-uv and gc-fid. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 23, n. 4, p. 763–769, 2012.
- CHENG, C. F.; HO, D.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 93, n. 1, p. 193–197, 1997.
- COLEY, D. A. *An introduction to genetic algorithms for scientists and engineers*. [S.l.]: World Scientific, 1999.
- COMPENDIUM of Chemical Terminology. 2012. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org>>. Acesso em: 9 de fevereiro de 2014.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. da; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.
- COSTA, P. P. K. G. *Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel*. 1^a. ed. Brasília: Embrapa, 2011.
- CRUZ, F. T. *Avaliação do catalisador CTA-MCM-41, modificado por poliácridatos, na transesterificação de monoéster*. 117 p. Tese (Qualificação de Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- CRUZ, I. H. da. *Avaliação do híbrido CTA-MCM-41 modificado por poliestireno na transesterificação catalítica de monoéster*. 119 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2^a. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1967.
- FABIANO, D. P. *Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica*. 137 p. Tese (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- 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*, n. 276, p. 190–196, 2010.
- GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; JOSHI, P. N. Hydrothermal synthesis of mcm-41 using differently manufactured amorphous dioxosilicon sources. *Materials Letters*, n. 60, p. 957–961, 2006.
- GOMES, E. L. *Síntese de peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica*. 401 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

- GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 27, p. 207–216, 1999.
- HARKINS, W. D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. *Journal of American Chemical Society*, v. 69, p. 1428–1444, 1947.
- KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*, v. 93, n. 95, p. 315–320, 2004.
- KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 70, p. 135–149, 2004.
- LANDFESTER, K. Polyreaction in miniemulsion macromolecular. *Rapid Communication*, v. 22, p. 896–936, 2001.
- LIMA, P. C. R. *Biodiesel: um novo combustível para o Brasil*. [S.l.]: Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados, 2005.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; JR, J. G. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 44, p. 5353–5363, 2005.
- LOVELL, P. A.; AASSER, M. S. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1997.
- MARTINS, L. *Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica*. 172 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 106, p. 8–16, 2007.
- MATH, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil: a review. *Energy for Sustainable Development*, n. 14, p. 339–345, 2010.
- MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S. Y.; SHANKS, B. H. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*, v. 93, n. 95, p. 315–320, 2004.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 125, p. 170–223, 2009.
- MOKHONOANA, M. P.; COVILLE, N. J. Synthesis of [Si]-MCM-41 from teos and water glass: the water glass-enhanced condensation of teos under alkaline conditions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, n. 54, p. 83–92, 2010.

- MOKOYA, R. Hydrothermally-induced morphological transformation of mesoporous MCM-41 silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44, n. 45, p. 119–125, 2001.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Biocatalysis Articles*, n. 74, p. 1457–1463, 1997.
- PASTORE, H. O. *Contribuição para o estudo da formação de peneiras moleculares mesoporosas*. 101 p. Tese (Livre Docência) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- SCHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K. K. Novel synthesis of spherical MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 27, p. 201–206, 1999.
- SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras moleculares mesoporosas mcm-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. *Perspectiva*, n. 135, p. 113–125, 2012.
- SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Ind.Eng.Chem.Res.*, n. 40, p. 3237–3261, 2001.
- SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, n. 102, p. 2151–2161, 2011.
- SERIO, M. D.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy & Fuels*, n. 22, p. 207–217, 2008.
- SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The matlab ode suite. *SIAM Journal on Scientific Computing*, v. 18, p. 1–22, 1997.
- SIGMA-ALDRICH. 2014. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2014.
- VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARD, U. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, p. 199–210, 1998.

Apêndice A

Planilha de síntese

| | Preto = valor fixo | Vermelho = variável | Azul = Resultado | | | | | | | |
|--|---------------------------|--|-------------------------|-----------------|-------------|------------------------|----------------|-----------------------|----------------|------------------------------------|
| Composição Original: | 3,5 | SiO₂ | 1,44 | CTABr | 1,00 | Na₂O | 221-425 | H₂O | | |
| Cálculos para se obter: | 30,0 | gramas de gel | | | | | | | | |
| Reagentes : | | SiO₂ | | CTABr | | Na₂O | | H₂O | | |
| Coef. estequiométricos: | | 3,45 | | 1,44 | | 1,00 | | 350 | | |
| Massa Molar (g/mol) : | | 60,08 | | 364,45 | | 61,98 | | 18,02 | | |
| Massa necessária (g): | | 207,28 | | 524,81 | | 61,98 | | 6.307,0 | | |
| Massa Molar gel (g/mol) : | | | | 7101,064 | | | | | | |
| fração mássica | | 0,0292 | | 0,0739 | | 0,0087 | | 0,8882 | | |
| Massa (g) para obter a quantidade desejada de | | 0,88 | | 2,22 | | 0,26 | | 26,65 | | |
| Massas que devem ser pesadas para a síntese | | | | | | | | | | |
| Reagentes: | | Na₂O · 3,45SiO₂ | | CTABr | | Na₂O | | H₂O | Total | H₂SO₄ |
| Unidades: | | (gramas) | | (gramas) | | (gramas) | | (gramas) | | (gramas) |
| % do Componente no | | 64,14 | | 100,00 | | 19,19 | | 100,00 | | |
| Massa do Reagente | | 323,155 | | 524,81 | | -0,04 | | 6253,68 | | |
| Soma das massas: | | | | | | | | | 7101,60 | |
| Fração mássica | | 0,046 | | 0,074 | | 0,000 | | 0,881 | | |
| Massa (g) para obter a quantidade desejada de | | 1,365 | | 2,217 | | 0,000 | | 26,418 | 30,00 | 0,996 |
| Distribuição da água | | 3,185 | | 20,909 | | | | | | 2,323 |

Apêndice B

Cálculo e preparação da solução de monômero e benzoína considerando a razão $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$

Os cálculos a seguir foram baseados em (CRUZ, 2012a).

- Solubilidade da benzoína no acrilato de 2-Etil-Hexila: 0,8 % em massa;
- Massa de benzoína: m_{bz} ;
- Densidade do acrilato: $d_{acri} = 0,884 \text{ g/ml}$;
- Peso molecular do acrilato: $P_{acri} = 156,22 \text{ g/mol}$;
- Massa do acrilato de 2-Etil-Hexila: m_{acri} ;
- Peso molecular do CTABr: $P_{CTABr} = 364,45 \text{ g/mol}$;
- Massa de CTABr utilizada: $m_{CTABr} = 2,217 \text{ g}$.

Para $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2 = 0,2$ tem-se que a massa de acrilato necessário é:

$$0,2 = \frac{\text{Molaridade}_{acri}}{\text{Molaridade}_{CTABr}} \rightarrow 0,2 = \frac{\frac{m_{acri}}{P_{acri}}}{\frac{m_{CTABr}}{P_{CTABr}}}$$
$$0,2 = \frac{m_{acri}}{156,22 \text{ g/mol}} \cdot \frac{364,45 \text{ g/mol}}{2,217 \text{ g}}$$

$$m_{acri} = 0,19 \text{ g} \tag{B.1}$$

Transformando para volume tem-se que:

$$d_{\text{acri}} = \frac{m_{\text{acri}}}{V_{\text{acri}}} \rightarrow V_{\text{acri}} = \frac{0,19 \text{ g}}{0,884 \text{ g/ml}} = 0,21 \text{ ml}$$

Já que a solubilidade da benzoína no acrilato de 2-Etil-Hexila é de 0,8% em massa tem-se que a massa necessária do fotoiniciador é:

$$0,008 = \frac{m_{\text{bz}}}{m_{\text{acri}}} \rightarrow m_{\text{bz}} = 0,008 \cdot 0,19 \text{ g} = 0,00152 \text{ g}$$

Com o volume de monômero necessário em um béquer de 10 ml a massa do fotoiniciador é acrescentada, a solução é agitada por 10 min a 30 °C e em seguida é adicionada a solução contendo o CTABr.

Apêndice C

Cromatograma típico 1

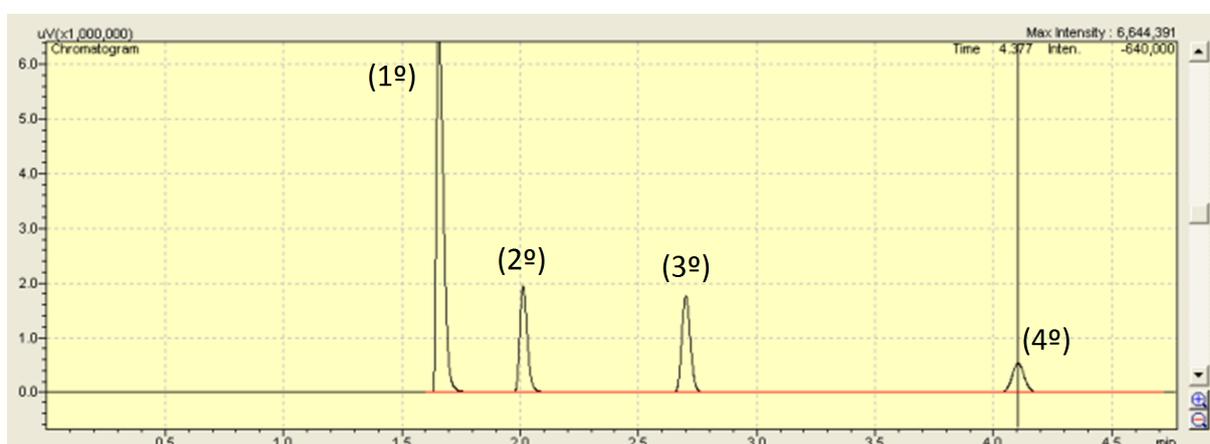


Figura C.1 – Transesterificação entre o Acetato de Etila e o Metanol (Cromatografia gasosa).

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

| Picos | Compostos | Tempo de retenção/min |
|-------|-----------------------------|-----------------------|
| 1º | Metanol (reagente) | 1,7 |
| 2º | Etanol (produto) | 2 |
| 3º | Acetato de Metila (produto) | 2,7 |
| 4º | Acetato de Etila (reagente) | 4,2 |

Apêndice D

Cromatograma típico 2

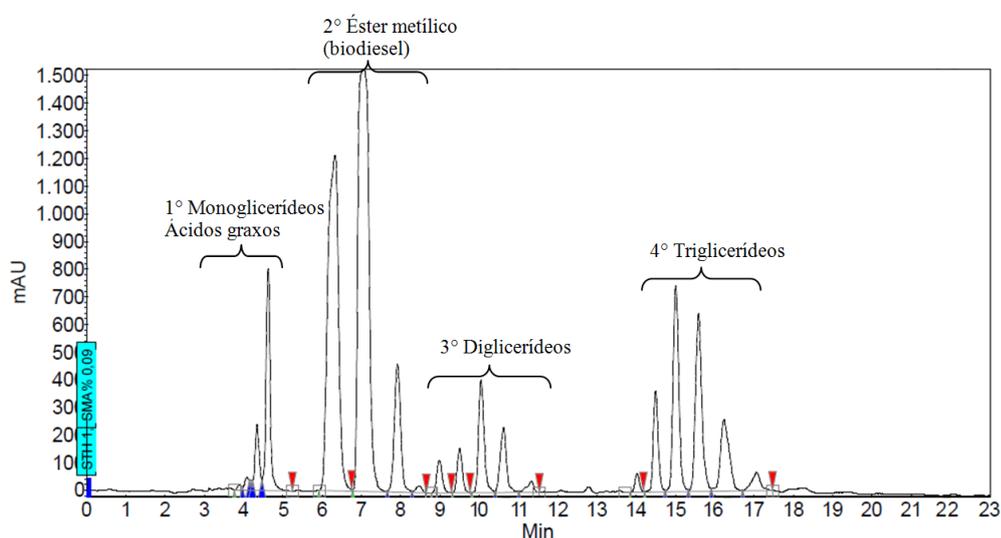


Figura D.1 – Transesterificação entre o Óleo de Soja e o Metanol (Cromatografia líquida).

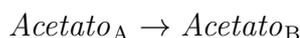
Tabela D.1 – Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica.

| Picos | Compostos | Tempo de retenção/min |
|-------|---|-----------------------|
| 1° | Monoglicerídeos Ácidos graxos (produto) | 3,89 |
| 2° | Éster Metílico - Biodiesel (produto) | 6,05 |
| 3° | Diglicerídeos (produto) | 8,47 |
| 4° | Triglicerídeos (reagente) | 13,55 |

Apêndice E

Cálculo da conversão da reação modelo

Seja a reação:



A conversão do reagente Acetato_A pode ser dada pela equação abaixo:

$$X_A = \frac{-\Delta N_{A(\text{total})}}{N_{A0}}$$

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A0})}{N_{A0}}$$

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

N_{A0} = número de mols do Acetato_A que havia no início da reação. Ao considerar que o Acetato_A seja convertido apenas a Acetato_B (ou seja, não haja reações paralelas), pode-se dizer que:

$$N_{A0} = N_A + N_B$$

Assim, a equação da conversão pode ser reescrita:

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A0})}{N_{A0}}$$

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

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

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

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

$$R_B = \frac{\Delta N_{A,B}}{N_{A0}}$$

Onde: $\Delta N_{A,B}$ = número de mols do *Acetato_B* formado subtraído pelo número de mols do *Acetato_B* que haviam inicialmente. Considerando-se que no início da reação tínhamos apenas o *Acetato_A*, podemos dizer que:

$$\Delta N_{A,B} = N_B - N_{B0}$$

$$R_B = \frac{N_B}{N_{A0}}$$

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

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

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

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

$$S_A = k_1 \times m_A$$

Onde:

S_A = área do pico referente ao *Acetato_A*

k_1 = constante de proporcionalidade da área e da massa

m_A = massa de *Acetato_A*

Sabendo-se que:

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

Onde: MM_A = massa molar do *Acetato_A*

Teremos:

$$N_A = \frac{\left(\frac{S_A}{k_1}\right)}{MM_A} \quad (\text{E.1})$$

De modo análogo para o *Acetato_B*, temos:

$$N_B = \frac{\left(\frac{S_B}{k_2}\right)}{MM_B} \quad (\text{E.2})$$

E considerando que $k_1 = k_2$, teremos:

$$X_A = \frac{\left(\frac{S_B}{MM_B}\right)}{\left(\frac{S_A}{MM_A}\right) + \left(\frac{S_B}{MM_B}\right)} \quad (\text{E.3})$$

Apêndice F

Cálculo da conversão do óleo de soja em monoglicerídeos, diglicerídeos e éster metílico

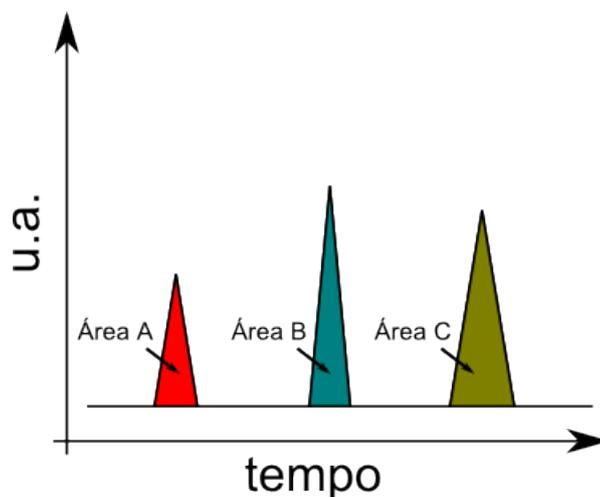
Para o cálculo da conversão do triglicerídeo em monoglicerídeos, diglicerídeos e biodiesel foi utilizado as áreas abaixo dos picos dos componentes de interesse no cromatograma (CARVALHO *et al.*, 2012).

O procedimento é feito da seguinte maneira: em posse das áreas de cada pico, fornecido automaticamente pelo programa do cromatógrafo, aplica-se esses valores na Equação F.1.

$$\text{Conversão} = \frac{\text{Área do pico do componente de interesse}}{\text{Área total dos picos}} \cdot 100\% \quad (\text{F.1})$$

Como exemplo, calculou-se a área do componente vermelho mostrado na Figura F.1 (Equação F.2).

Figura F.1 – Ilustração de um cromatograma com destaque para as áreas dos picos.



Fonte: autoria própria.

$$\text{Conversão}_{(\text{vermelho})} = \frac{A_A}{A_A + A_B + A_C} \cdot 100\% \quad (\text{F.2})$$

Neste trabalho o cálculo da conversão total de triglicerídeos é feito conforme a Equação F.3.

$$\text{Conversão}_{\text{Total}} = 100 - \frac{A_{\text{Triglicerídeo}}}{A_{\text{Total}}} \cdot 100\% \quad (\text{F.3})$$

Apêndice G

Modelagem da transesterificação com a MCM-41

A modelagem da cinética da transesterificação do óleo de soja foi feita baseada no modelo proposto por Nouredini e Zhu (1997), composto por um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs), apresentado nas Equações G.1 a G.6. Como pode ser observado não é possível atribuir uma ordem de reação para a cinética em função de sua complexidade. Segundo Compendium... (2012), usualmente as reações em série possuem ordem aparente variável de acordo com a concentração e avanço da reação.

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T C_A + k_2 C_D C_A - k_7 C_T C_A^3 + k_8 C_A C_G^3 \quad (\text{G.1})$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T C_A - k_2 C_D C_B - k_3 C_D C_A + k_4 C_M C_B \quad (\text{G.2})$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_3 C_D C_A - k_4 C_M C_B - k_5 C_M C_A + k_6 C_G C_B \quad (\text{G.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_T C_A - k_2 C_D C_B + k_3 C_D C_A - k_4 C_M C_B + \\ k_5 C_M C_A - k_6 C_G C_B + k_7 C_T C_A^3 - k_8 C_G C_B^3 \end{aligned} \quad (\text{G.4})$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_5 C_M C_A - k_6 C_G C_B + k_7 C_T C_A^3 - k_8 C_G C_B^3 \quad (\text{G.5})$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} \quad (\text{G.6})$$

Onde, k_i é a constante de Arrhenius, C_i é a concentração [g/cm³], t é o tempo [min], T é o subscrito para triglicerídeos, D é o subscrito para diglicerídeos, M é o subscrito para monoglicerídeos, G é o subscrito para monoglicerídeos, A é o subscrito para o álcool (metanol) e B é o subscrito para o biodiesel.

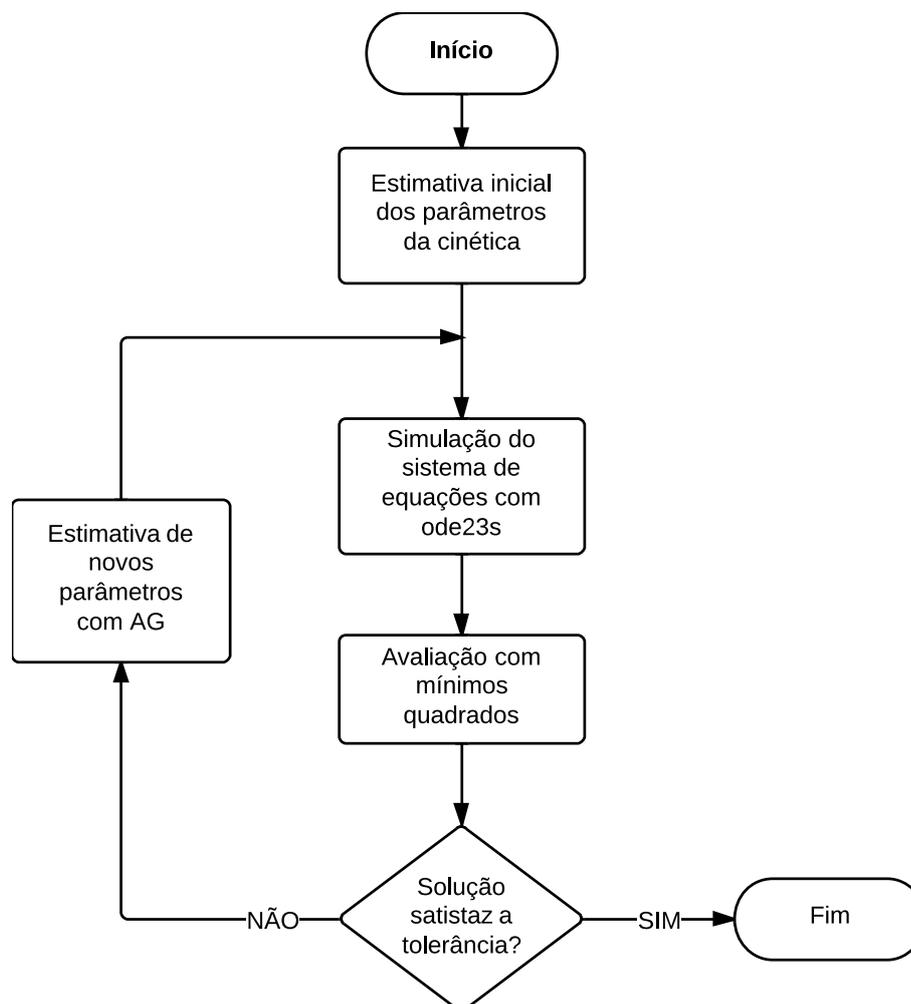
Considerando que a temperatura do meio reacional não variou de forma significativa ao longo dos 300 min do ensaio, pode-se considerar que os k_i se mantiveram constantes durante a reação e, portanto, estes são os parâmetros a serem encontrados por meio de um ajuste de curvas.

Para o ajuste de curvas foi usado o método conhecido como Algoritmo Genético (AG) ao invés de algoritmos clássicos (como Levenberg-Marquardt), pois o problema possui muitos mínimos locais e soluções sem significado físico, o que poderia levar à falhas de convergência caso outro algoritmo fosse empregado. O AG é um algoritmo inspirado no processo de evolução biológica por meio de seleção natural, onde as potenciais soluções do problema matemático são avaliadas em cada iteração (chamada de geração) e as soluções em potencial das próximas gerações são combinações (ou cruzamentos) das iterações anteriores. As melhores soluções têm maior chance de transmitir suas informações (código genético) para as soluções da geração seguinte e o processo se repete até ocorrer a convergência do problema (COLEY, 1999).

Ao avaliar as soluções em potencial, o AG precisa simular o modelo matemático por meio de método numérico adequado. Dado que as equações formam um sistema rígido, ou seja, as derivadas apresentam diferentes magnitudes, existe uma dificuldade natural na solução numérica. Para contornar esse problema foi utilizado um método numérico específico para esses tipos de EDOs baseado no método de Rosenbrock de ordem 2, implementado através do comando `ode23s` do Matlab (SHAMPINE; REICHEL, 1997). Como condições iniciais do problema, foram consideradas a existência de apenas metanol e triglicerídeos no meio reacional a uma razão de 6:1.

A qualidade do ajuste da curva foi avaliado por meio de mínimos quadrados, conforme Equação G.7, onde n é o número de amostras. A Figura G.1 mostra o esquema global da estratégia de ajuste das curvas.

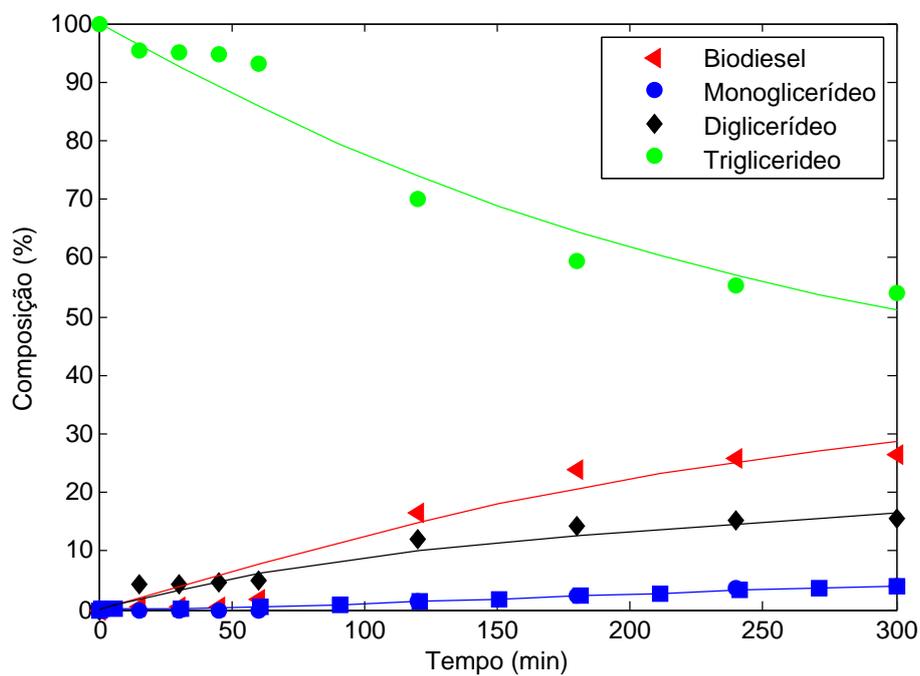
$$s = \sum_{i=1}^n (y_{i,\text{modelo}} - y_{i,\text{experimental}})^2 \quad (\text{G.7})$$

Figura G.1 – Fluxograma da estratégia de ajuste do modelo aos dados experimentais.

As constantes de Arrhenius encontradas estão apresentadas na Tabela G.1. O resultado do ajuste está apresentado na Figura G.2. É possível observar que em geral o modelo conseguiu aproximar o comportamento da reação com razoável precisão como indicado pelo coeficiente R^2 para o biodiesel (0,975), monoglicerídeos (0,993), diglicerídeos (0,975) e triglicerídeos (0,980).

Tabela G.1 – Constantes de Arrhenius encontradas.

| Constante | Valor |
|-----------|------------------------|
| k_1 | $4,224 \times 10^{-2}$ |
| k_2 | $3,756 \times 10^{-1}$ |
| k_3 | $1,164 \times 10^{-1}$ |
| k_4 | 5,986 |
| k_5 | $5,555 \times 10^{-1}$ |
| k_6 | 22,03 |
| k_7 | $4,707 \times 10^{-5}$ |
| k_8 | 9,632 |

Figura G.2 – Ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

Apesar do ajuste ter se mostrado aceitável, as constantes obtidas só têm validade para a temperatura de 80 °C, a qual foi submetida a reação de onde foram obtidos os dados experimentais.