

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROPRIEDADES DE SÍLICAS HÍBRIDAS OBTIDAS POR CO-CONDENSAÇÃO  
COM HDTMS E TPOAC

Aurélia Retiella Oliveira Ferreira

São Carlos

2016

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

PROPRIEDADES DE SÍLICAS HÍBRIDAS OBTIDAS POR CO-CONDENSAÇÃO  
COM HDTMS E TPOAC

Aurélia Retiella Oliveira Ferreira

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

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F383p Ferreira, Aurélio Retiella Oliveira  
Propriedades de sílicas híbridas obtidas por co-  
condensação com HDTMS e TPOAC / Aurélio Retiella  
Oliveira Ferreira. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
99 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Peneiras moleculares (CTA-MCM-41). 2. Co-  
condensação. 3. Transesterificação. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE AURÉLIA RETIELLA OLIVEIRA FERREIRA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 19 DE FEVEREIRO DE 2016.


BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso  
**Orientador, UFSCar**



Eliezer Ladeira Gomes  
**UNIFESP**



Kele Tatiane Gomes Carvalho  
**EMBRAPA**

*A Deus e aos meus pais com todo meu coração.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus por estar sempre comigo em minha jornada, nas barreiras superadas e nas vitórias alcançadas. Aos meus pais e irmãos que lutaram, sofreram, venceram e sorriram ao meu lado. Sem eles nada o que consegui seria possível. Em especial, ao meu pai, que nos deixou tão cedo e repentino que nem pude dizer o quanto o amo.

Agradeço em especial ao Prof. Dr. Dilson Cardoso que me ajudou num momento importante em minha caminhada com orientação, ensinamentos, além da oportunidade de crescimento profissional e pessoal no LabCat.

Aos amigos Ana Flávia, Thiago Faheina, Pedro Paulo e José Roberto que me ajudaram e continuam me ajudando em minha pesquisa e na vida. Posso dizer que a minha constante batalha para chegar ao ponto almejado valeu muito a pena por ter conhecido pessoas como eles.

Aos amigos Talita, Conrado, Jaílson, Paula, Diogo, Adriana pelos momentos alegres que juntos passamos em casa ou no laboratório. Aos demais amigos de trabalho, em especial aos colegas de grupo, que sempre me ajudaram.

Às amigas que deixei no Ceará, Renata, Isa, Mila, que me apoiaram nesse desafio e me lembram de que a distância não é o suficiente para que elas me esqueçam, ou parem de me incluir em suas vidas, agradeço todos os dias por ter vocês em minha vida.

Às amigas que começaram como colegas de jogo e hoje são mais que parceiras de jogo são as “minas do Handball, as intocáveis, as fitas”, obrigada por estender uma paixão que era pelo esporte em paixão pelas integrantes do time.

Agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente, descobri nessa caminhada que cada passo dado sempre tem alguém me apoiando, lutando, chorando, sorrindo e vencendo comigo, aprendi ainda que decepções virão, pois “tudo” que é fácil diminui o valor da vitória. Afinal, é preciso tropeçar, cair e aprender com os erros para se tornar uma pessoa mais experiente.

A todos meu muito obrigada!

A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original.

*Albert Einstein*

## Sumário

<b>SOBRE A AUTORA</b> .....	viii
<b>ATIVIDADES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO</b> .....	ix
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	x
<b>RESUMO</b> .....	xii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiii
1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DE LITERATURA .....	4
3.1 BIOCOMBUSTÍVEL.....	4
3.1.1 Biodiesel.....	4
3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO.....	5
3.3 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS.....	7
3.3.1 Síntese da CTA-MCM-41 .....	8
3.3.2 Basicidade da CTA-MCM-41 .....	11
3.4 CO-CONDENSAÇÃO.....	13
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 SÍNTESE DAS SÍLICAS MESOPOROSAS.....	23
4.1.1 Método de Araújo .....	23
4.1.2 Método de Burkett .....	24
4.2 CARACTERIZAÇÃO.....	25
4.2.1 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) .....	25
4.2.2 Difratomia de raios X (DRX).....	28
4.2.3 Termogravimetria (ATG).....	30
4.2.4 Fisissorção de nitrogênio .....	30
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	31
4.2.6 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup> Si .....	31
4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	32
4.3.1 Avaliação da estabilidade.....	32



4.3.2	Análise cromatográfica .....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1	CARACTERIZAÇÃO POR ESPALHAMENTO DE RAIOS X A ÂNGULOS PEQUENOS – SAXS.....	34
5.1.1	Caracterização por SAXS de dispersões aquosas de CTABr.....	34
5.1.2	Caracterização por SAXS de dispersões aquosas de CTABr e SILÔNIO.....	37
5.1.3	Caracterização das sílicas por SAXS.....	38
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS HÍBRIDAS COM SILANO..	40
5.2.1	Síntese baseada no método de Araújo .....	41
5.2.1.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	41
5.2.1.2	<i>Termogravimetria (ATG)</i> .....	43
5.2.1.3	<i>Avaliação catalítica</i> .....	44
5.2.2	Síntese baseada no método de Burkett.....	47
5.2.2.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	47
5.2.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	47
5.2.2.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si</i> .....	48
5.2.2.4	<i>Termogravimetria (ATG)</i> .....	51
5.2.2.5	<i>Fisissorção de nitrogênio</i> .....	52
5.2.2.6	<i>Avaliação catalítica</i> .....	54
5.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COM SILÔNIO.....	58
5.3.1	Síntese baseada no método de Burkett.....	58
5.3.1.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	56
5.3.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	57
5.3.1.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si</i> .....	59
5.3.1.4	<i>Termogravimetria (ATG)</i> .....	61
5.3.1.5	<i>Fisissorção de nitrogênio</i> .....	65
5.3.1.6	<i>Avaliação catalítica</i> .....	68
5.3.2	Síntese baseada no método de Burkett utilizando o TMOS e silônio.....	74
5.3.2.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	71
5.3.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	72
6	CONCLUSÕES .....	77
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78

<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>84</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICE D.....</b>	<b>87</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>94</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>99</b>

## **SOBRE A AUTORA**

AURÉLIA RETIELLA OLIVEIRA FERREIRA nasceu no dia 29 de novembro de 1988, na cidade de Morada Nova, interior do Estado do Ceará, filha de Maria de Fátima Oliveira Ferreira e Francisco Ferreira Filho.

Ingressou em agosto de 2007, no curso de graduação em Licenciatura Química na Universidade Estadual do Ceará (UECE), Campus de Limoeiro do Norte, Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos (FaFiDAM), concluindo-o em Fevereiro de 2013. Durante a graduação realizou Iniciação Científica na FaFiDAM, durante um ano sob orientação da Prof. Dr Zilvanir Queiros, contribuindo para o emprego da cinza da casca de arroz como material adsorvente de metais pesados em afluentes do Rio Jaguaribe.

Em março de 2014 ingressou no Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPG-EQ/UFSCar), sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso e defesa prevista em 19 de Fevereiro de 2016.

## **ATIVIDADES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO**

### **1. PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

- 1.1. FERREIRA, A. R. O.; CAMPOS, A. F. P. ; Cardoso, D. . Síntese e Propriedades da sílica CTA-MCM-41 via Co-condensação com Octadecilsilônio. In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise Descobrimo novas rotas para o desenvolvimento sustentável, 2015, Arraial D'Ajuda, Porto Seguro. Síntese e Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 2015.
- 1.2. FERREIRA, A. R. O.; CAMPOS, A. F. P. ; Cardoso, D. . Síntese da CTA-MCM-41 via co-condensação com hexadeciltrimetoxisilano e avaliação catalítica. In: XI Encontro Regional de Catálise, 2014, Campinas. XI ERCat - Encontro Regional de Catálise - Catálise do nano ao macro, 2014.
- 1.3. FERREIRA, A. R. O.; CAMPOS, A. F. P. ; Cardoso, D. . Síntese da CTA-MCM-41 pelo método de cocondensação do grupo funcional hexadeciltrimetoxisilano. In: 67º Reunião Anual da SBPC, 2015, São Carlos. Anais da 67º Reunião Anual da SBPC,2015.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATG – Análise Termogravimétrica;

BTE – Bis(trietoxissilil)eteno;

CC – Com uso catalítico;

CTA<sup>+</sup> – Cátion Cetiltrimetilamônio;

CTA-MCM-41 – Sílica sintetizada com CTABr;

CTA-SiO<sub>2</sub> – Sílica mesoporosa sintetizada com CTABr;

CTABr – Brometo de Cetiltrimetilamônio;

$d_{hkl}$  – Distância interplanar no plano hkl;

$d_{intermicelar}$  – Distância intermicelar;

$d_p$  – Diâmetro de poros;

DRX – Difractometria de raios X;

E – Espessura da parede;

g – Fator de empacotamento;

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

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

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;

MAS-RNM (DP e CP) – Ângulo Mágico de Giro – Ressonância Magnética Nuclear (Polarização Direta e Polarização Cruzada);

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

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

M/Z – Massa/carga;

NH<sub>3</sub> – Amônia;

PMs – Peneiras Moleculares;

q – Vetor de espalhamento de raios X;

RMN <sup>29</sup>Si – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si;

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

SC – Sem uso catalítico;

Silano – HDTMS (Hexadeciltrimetoxisilano);

Silônio – TPOAC (Cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio);

SiO<sup>-</sup> – Ânion Silóxi;

[Si]-C – Ligação do Carbono ao Silício da parede da sílica;

TEOS – Ortossilicato de tetraetila;

TMOS – Ortossilicato de tetrametila.

## RESUMO

O trabalho de mestrado apresentado é resultado de pesquisas realizadas em conjunto com o grupo, que tem trabalhado na modificação da síntese da CTA-MCM-41. A MCM-41 com os poros obstruídos pelo cátion (CTA<sup>+</sup>), possui sítios catalíticos básicos devido ao ânion siloxi ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) associados. Ao avaliar o caráter básico da CTA-MCM-41 em reações de transesterificação de monoésteres, observa-se conversões satisfatórias. Entretanto, o problema do emprego dessa sílica nesta reação é a perda de atividade (ocorre desativação) à medida que é reutilizada, esta desativação tem sido apontada como sendo ocasionada pela lixiviação do cátion CTA<sup>+</sup>. Desta forma, o catalisador perde parte da basicidade requerida para esse tipo de reação. Este trabalho teve como desafio sintetizar catalisadores híbridos que sejam capazes de manter a atividade catalítica mesmo ao serem reutilizados. Para isso, foi levantado uma pesquisa, que durante a formação da MCM-41, a co-condensação do TEOS com nova fonte de sílica que contem grupos funcionalizados, pode resultar em novos tipos de materiais híbridos. Esse tipo de ligação, [Si]-C, pode resultar em uma maior estabilidade dessa sílica. Para esta pesquisa em particular, surge a proposta de utilizar, juntamente com o TEOS, o hexadeciltrimetoxisilano (chamado de silano) ou o cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil] amônio (chamado de silônio) como fontes de sílicas na síntese da MCM-41. Os difratogramas de raios X apresentaram, para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano, estruturas características de materiais mesoporosos e para os materiais sintetizados com diferentes teores de silônio apresentaram estrutura característico da sílica MCM-41. A quantificação e a incorporação preferencial desses compostos nas sílicas sintetizadas foram comprovadas pela ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si com e sem polarização cruzada com Hidrogênio. As sílicas, ao serem avaliadas cataliticamente na reação de transesterificação, mostraram-se menos ativas quando comparadas com o material sintetizado apenas com TEOS. Para os materiais sintetizados com silônio, as baixas conversões foram devidas a deposição desse grupo na superfície da sílica, dificultando assim o acesso aos sítios básicos.

**Palavras chave:** Peneiras moleculares (CTA-MCM-41), co-condensação, transesterificação.

## ABSTRACT

The master degree work presented is a result of a research conducted together with a group, which has worked on the modification of the synthesis CTA-MCM-41, that silica belongs to the mesoporous materials family (composed by MCM-41, MCM-48 e MCM-50). The synthesis of silicas was disclosed by Mobil Oil Corporation in 1992 due to processing of higher molecular that the processed for microporous silica. Between the mesoporous silicas, the more studied it's MCM-41. When the MCM-41 has in their pores the cation (CTA<sup>+</sup>) it has also basic catalytic sites due to siloxi anion ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) associated. In evaluating the basic character of the CTA-MCM-41 in transesterification reactions of monoester, we obtained satisfactory conversions, but when catalyst reused, there was a loss of catalytic due to leaching cations CTA<sup>+</sup>. Then, the catalyst loses part of the basicity necessary to that reaction. This work has challenged, synthesize hybrid catalysts that are able of keep the same catalytic activity when reused. From the research, the formation of MCM-41, the cocondensation of TEOS with functionalized groups can result in new hybrid materials. These materials offer functional groups connected to wall silica,  $[\text{Si}]-\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}$ , this connection type can create more stability to this form of silica. For this particular research, arose the proposal to use together with TEOS, the hexadecyltrimethoxysilane (silane) or dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl) propyl] ammonium chloride (silônio) like fonts of silicas in the synthesis of the MCM-41. The silicas synthesized showed X-ray diffraction characteristic of the MCM-41 and the presence of the silane and the silônio was proven through the technique nuclear magnetic resonance of <sup>29</sup>Si and of the termogravimetric analysis. The silicas were evaluated catalytically by transesterification reaction of ethyl acetate in methyl acetate and ethanol. The conversions obtained in the reaction, when compared with the silica synthesized just with TEOS, were lower, due to deposition silônio group on silica surface, hindering the access to basic sites.

**Keywords:** Molecular sieves (CTA-MCM-41), co-condensation, transesterification.



## **1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO**

A crescente necessidade de se buscar o uso de fontes alternativas renováveis de energia vem proporcionando o desenvolvimento de forma sustentável para soluções que possam amenizar questões ambientais. Dentre as inúmeras alternativas em energia renovável existente, no Brasil destaca-se em potencialidade produtiva no uso da biomassa, focalizando o biodiesel como produto final (GOMES; LIMA; REZENDE, 2008). O biodiesel tem sido introduzido como um combustível alternativo de ampla aceitação devido ao seu alto número de cetano, poder lubrificante e baixo impacto ambiental quando comparado ao diesel de petróleo (ILGEN e AKIN, 2009). Assim, com esse biocombustível têm-se a diminuição na emissão de dióxido de carbono, dióxido de enxofre, hidrocarbonetos não queimados e particulados (ANTOLIN *et al.*, 2002).

Um aspecto bastante importante na produção de biodiesel é a catálise. Neste contexto um fator que merece atenção especial é a análise dos catalisadores utilizados, sejam homogêneos ou heterogêneos.

A catálise homogênea é ainda hoje a forma mais comum na obtenção do biodiesel em que se utiliza hidróxido de sódio. Apesar de o rendimento ser alto, esse processo oferece várias desvantagens, dentre elas tem-se que a reutilização de catalisador não é possível, e ainda, exige-se processos subsequentes para a separação e neutralização (ARAUJO *et al.*, 2013). Para solucionar esses problemas, os catalisadores heterogêneos aparecem como sendo bastante promissores, pois proporcionam a simplificação do processo (GEORGIANNI *et al.*, 2009).

Nesse sentido, as peneiras moleculares (PMs) surgem como catalisadores heterogêneos promissores. As PMs ácidas como catalisadores têm inúmeras aplicações e pesquisas reportadas, principalmente porque as reações químicas envolvidas nos processos petroquímicos são tipicamente catalisadas por ácidos. Já as propriedades básicas têm sido pouco exploradas (WEITKAMP; RYMSA; HUNGER, 2001).

Neste trabalho, o objetivo foi a modificação de sílicas híbridas que apresentam propriedades básicas. A MCM-41 pertence a uma série de materiais mesoporosos que foram englobados em uma família denominada M41S. A partir da sua descoberta, a síntese

e a modificação dessa sílica têm despertado bastante interesse científico. A MCM-41 tal como sintetizada (CTA-MCM-41) tem características básicas devido aos ânions silóxi ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) presentes nos poros e na superfície externa do material. Esse material foi avaliado na reação de condensação de Knoevenagel, porém os estudos não foram aprofundados (KUBOTA *et al.*, 2004). A mesma sílica mostrou-se ativa na mesma reação, mesmo em testes realizados a 10 °C (MARTINS *et al.*, 2006). A CTA-MCM-41 também foi usada na reação de transesterificação de monoésteres e óleos vegetais, e apresentou bons resultados (FABIANO, 2010). Entretanto, esse catalisador apresenta perdas em sua atividade ao ser reutilizado. Essa perda de atividade foi associada à lixiviação dos cátions  $\text{CTA}^+$  presentes nos poros desse material, onde, após a sua saída, o anion siloxi é protonado dando origem a um grupo silanol (MARTINS *et al.*, 2006).

A motivação desse trabalho foi sintetizar um catalisador heterogêneo ativo e estável para que possa ser utilizado na produção de biodiesel. Estudos estão sendo conduzidos com o objetivo de melhorar a estabilidade catalítica dos materiais da família M41S. Dentre as diversas modificações que podem ser realizadas, pode-se destacar a síntese de sílicas através da co-condensação. Este método de síntese, além de utilizar a fonte de sílica convencional, utiliza uma nova fonte de sílica contendo grupos funcionalizados que proporcionam ligações diretas com a parede do material, ou seja, C-[Si].

Assim sendo, este trabalho teve como proposta sintetizar catalisadores heterogêneos por co-condensação utilizando dois grupos funcionais como uma segunda fonte de sílica. Após a síntese desses novos materiais híbridos contendo silano (hexadeciltrimetoxisilano) e silônio (cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil] amônio) em sua estrutura, estes foram testados cataliticamente.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho foi sintetizar sílicas híbridas, caracterizá-las e melhorar a estabilidade catalítica no reuso frente à reação de transesterificação de monoésteres. Desse modo, a co-condensação do silano e silônio foi utilizada na síntese desse material com a finalidade de dificultar a lixiviação dos cátions  $\text{CTA}^+$  presentes nos poros, melhorando assim, a estabilidade do catalisador.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os silicatos pelos métodos propostos por Araújo *et al.*, (2013) e Burkett *et al.*, (1997) utilizando a reação de co-condensação;
- Caracterizar as sílicas obtidas;
- Verificar a presença desses grupos no material formado:
  - Silano:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;
  - Silônio:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]\text{Cl}^-$ ;
- Avaliar as sílicas modificadas na reação de transesterificação do acetato de etila e metanol.

### **3 REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1 BIOCOMBUSTÍVEL**

A crescente necessidade de se buscar o uso de fontes de energia alternativas renováveis vem proporcionando o desenvolvimento de forma sustentável para soluções que possam amenizar questões ambientais. Dentre as inúmeras alternativas em energia renovável existente, no Brasil destaca-se em potencialidade produtiva o uso da biomassa, focalizando o biodiesel como produto final (GOMES; LIMA, 2008). Com excelentes condições climáticas, grande extensão territorial, o Brasil é um país bastante propício para a exploração das plantas oleaginosas, matéria prima na produção de biodiesel (FREITAS e PENTEADO, 2006).

##### **3.1.1 Biodiesel**

A produção do biodiesel é uma estratégia econômica e ambiental, uma vez que reduziria a dependência das importações de petróleo e por ser uma fonte de combustível renovável. A importância desse produto para o país provém principalmente de fatores como: redução da dependência de derivados do petróleo, desta forma diversificar a matriz energética brasileira; geração de empregos em regiões carentes, uma vez que criaria um novo mercado para as oleaginosas por ser um componente obrigatório na composição do óleo diesel comercializado, e proporcionaria uma perspectiva de redução na emissão de poluentes conforme o acordo no Protocolo de Kyoto (GOMES, LIMA, RESENDE, 2008).

A utilização do biodiesel pode ser feita em sua forma pura ou em mistura com o óleo diesel em qualquer proporção (BXX), onde XX é a porcentagem em volume do biodiesel à mistura (HINRICHS e KLEINBACH, 2003). Os termos do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são regulamentados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08). A mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela Resolução ANP 15/2006 (LÔBO e FERREIRA, 2009).

A principal diferença entre as propriedades do diesel e dos óleos vegetais encontra-se na estrutura molecular dos mesmos. O diesel contém em sua estrutura, hidrocarbonetos

com um número médio de carbonos em torno de quatorze (FABIANO, 2010). Os óleos vegetais são triésteres do glicerol, portanto, são produtos naturais da condensação do glicerol com ácidos graxos, cuja cadeia de carbono varia entre dez e dezoito. A massa molecular dos óleos vegetais é cerca de três vezes maior do que a do diesel, além de possuir grupos funcionais como o éster.

A ANP, na Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012, define o biodiesel como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (ANP, 2012).

### 3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

Transesterificação é um termo usado para designar uma importante classe de reações orgânicas em que um éster é convertido em outro através da troca dos grupos alcóxidos (Equação 3.1). Na transesterificação com óleo vegetal (triglicerídeo) e um monoálcool primário há a quebra da molécula dos triglicerídeos (alcoólise), gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerol como subproduto. A denominação de alcoólise é dada quando o éster reage com álcool de cadeia curta (FABIANO, 2010). O metanol é o mais utilizado devido ao baixo preço e alta atividade. O etanol também pode ser utilizado, sendo consideravelmente menos tóxico, renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Contudo, a maior desvantagem na utilização desse álcool está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, o que dificulta sua separação (ARAUJO, 2013).



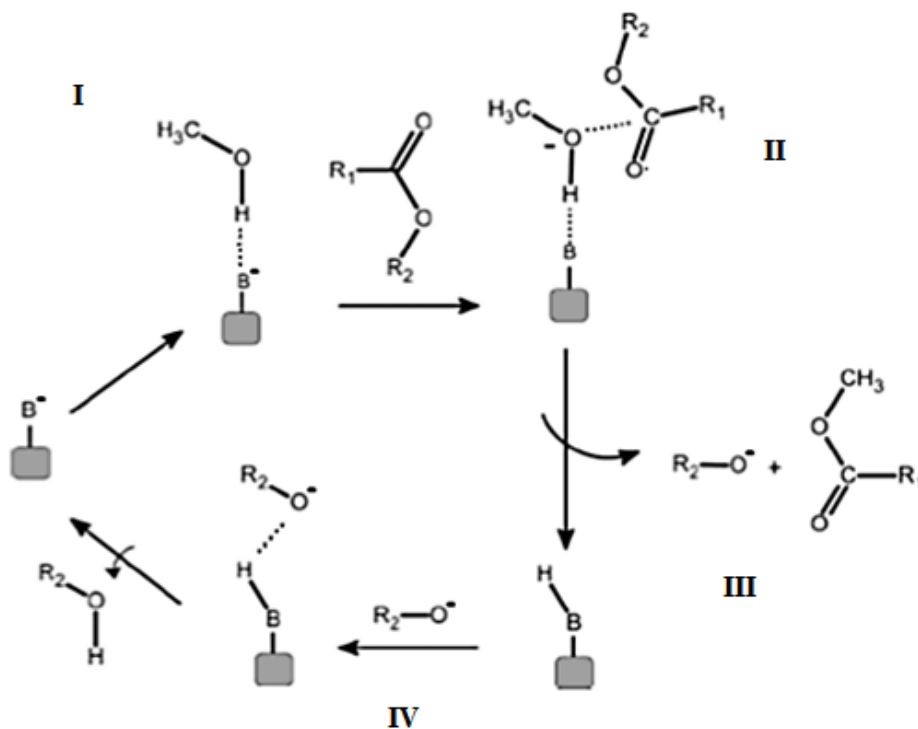
Essa reação é realizada usando catalisadores ácidos ou básicos, sendo geralmente os básicos escolhidos devido à sua alta taxa de reação e a baixa temperatura de processamento, quando comparados com os ácidos na mesma reação (FREEDMA, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986).

Os catalisadores básicos homogêneos são os mais estudados para a produção de biodiesel (MA; HANNA, 1999). Apesar desses catalisadores apresentarem altas

conversões em curtos tempos, eles necessitam de neutralização e lavagem do biodiesel, encarecendo o produto final. Além disso, sua produção gera grande quantidade de água residual (destacando-se quando o etanol é utilizado como reagente). O estudo de catalisadores heterogêneos vem sendo desenvolvido, podendo ser usados na transesterificação de ésteres alquílicos, resolvendo assim os problemas apontados. Esses podem ser reutilizados, com fácil separação da mistura reacional e não necessitam de etapas de neutralização.

Cordeiro *et al.* em 2011, propuseram o mecanismo reacional para a reação de transesterificação com catalisador heterogêneo básico, representado na Figura 3.1. O mecanismo propõe um ciclo em que: I- o sítio básico do catalisador irá interagir com a molécula de álcool, favorecendo um ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila ao carbono da carbonila do éster; II- desse ataque resulta um composto intermediário tetraédrico; III- esse mesmo composto tetraédrico dará origem a uma nova molécula de éster e um íon alcóxido; IV- por sua vez, o alcóxido remove um próton da superfície do catalisador regenerando o sítio básico e formando um novo álcool. Com o sítio recuperado, o ciclo pode ser seguido.

**Figura 3.1.** Mecanismo da reação de transesterificação para catálise básica heterogênea. Adaptado: (CORDEIRO *et al.*, 2011).



### 3.3 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS

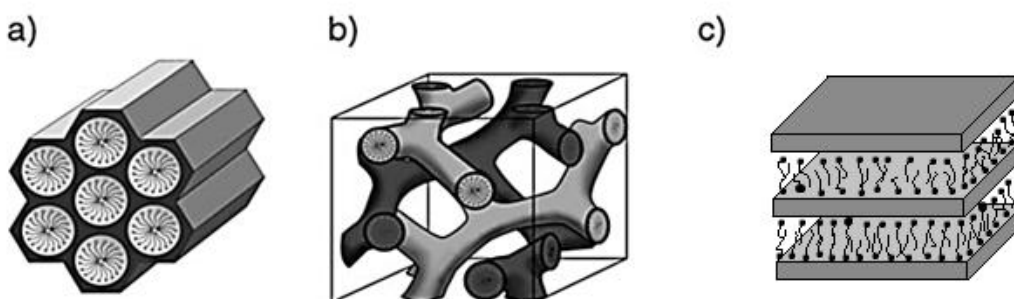
As peneiras moleculares mesoporosas surgiram da necessidade de processamento de moléculas volumosas (BLIN, J. L.; SU, B. L., 2002), um problema que as peneiras moleculares microporosas apresentavam devido ao seu pequeno diâmetro de poro. A IUPAC classifica os sólidos mesoporosos com diâmetro de poros na faixa de 2 nm à 50 nm.

A família M41S, assim denominada, foi uma nova classe de materiais ordenados, relatada pelos pesquisadores da Mobil R&D Corp. (VARTULI *et al.*, 1994). Os membros dessa família são a MCM-41, MCM-48 e MCM-50, apresentando as seguintes características físicas:

- a) MCM-41 (“*Mobil Composition of Matter number 41*”): apresenta um sistema de poros unidimensional e arranjo mesoporoso hexagonal com simetria  $P6mm$ .
- b) MCM-48: apresenta sistema de poros tridimensional, arranjo cúbico e simetria espacial  $I3ad$ .
- c) MCM-50: é constituída por dupla camada de surfactante alternada por camada de sílica formando um arranjo lamelar.

Na Figura 3.2 está representada a estrutura desses materiais mesoporosos:

**Figura 3.2.** Estrutura dos materiais mesoporosos da família M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50 (Modificado de HOFFMANN, F. *et al.*, 2006).

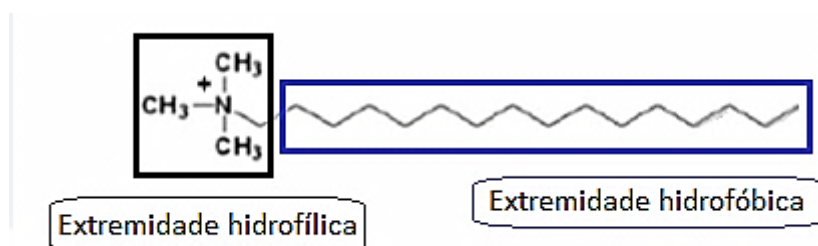


### 3.3.1 Síntese da CTA-MCM-41

Os reagentes envolvidos na típica síntese da CTA-MCM-41 são: a fonte de sílica (sílica coloidal, Aerosil, ortossilicato de tetraetila ou ortossilicato de tetrametila) que serve como base de construção da parede do material mesoporoso; a fonte de hidroxila que pode ser tanto bases orgânicas como inorgânicas, o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) que, além de fornecer hidroxilas, seu cátion orgânico auxilia na formação das micelas (CHENG *et al.*, 1997); e o surfactante ( $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ) que é o determinante do tamanho do poro do material sintetizado, onde o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos pode ser variada (MEYNEN *et al.*, 2009).

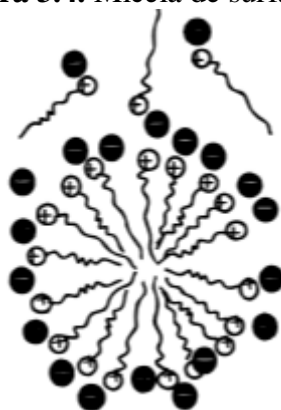
O surfactante é uma molécula que apresenta um grupo hidrofílico (cabeça) e outro hidrofóbico (cauda), representado na Figura 3.3.

**Figura 3.3.** Estrutura química da molécula de surfactante cetiltrimetilamônio (CTA).



O surfactante em meio aquoso se comporta de maneira a agrupar a parte hidrofóbica voltada para o centro e a parte hidrofílica volta para fora, formando estruturas micelares, representada na Figura 3.4.

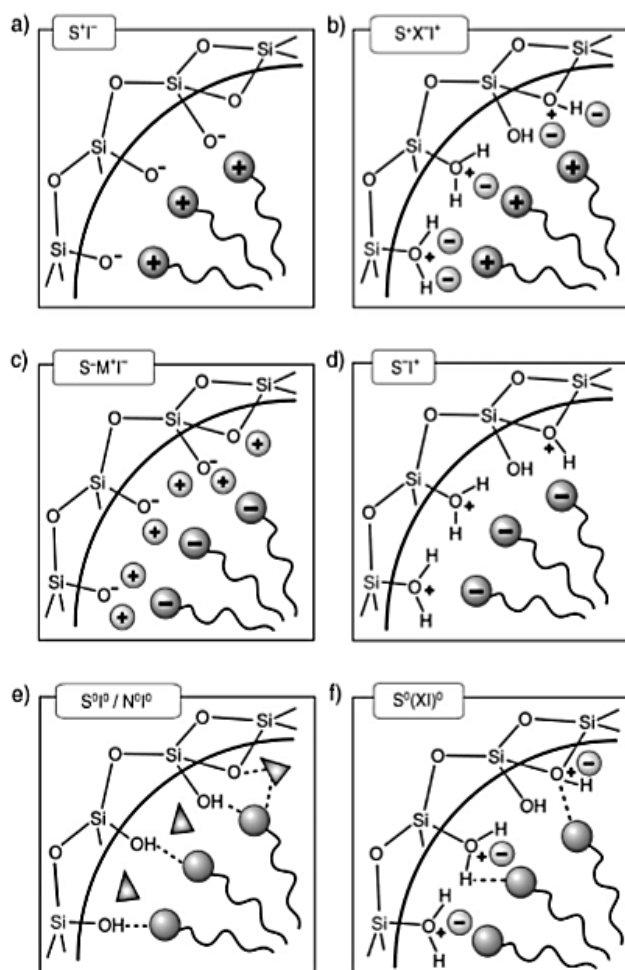
**Figura 3.4.** Micela de surfactante.





A interação entre o surfactante e o composto inorgânico da CTA-MCM-41 é mostrado na Figura 3.5a. Esta interação é classificada como sendo  $S^+I^-$  (onde, S: surfactante; I: espécie inorgânica). Isto se dá em condições reacionais básicas, quando a espécie de sílica está presente como ânion e o surfactante amônio quaternário, usados como agente direcionador de estrutura, está presente como cátion (HOFFMANN *et al.*, 2006). Outras interações surfactante/inorgânico são reportadas, como: b)  $S^+XI^+$ : a reação ocorre em meio ácido, em que as espécies de sílica são carregadas positivamente, um mediador iônico  $X^-$  (normalmente um haleto) é usado para produzir a interação com o surfactante; c)  $S^-M^+I^-$ : o surfactante é carregado negativamente precisando de um mediador iônico ( $M^+$ ) para que ocorra a interação com a espécie de sílica; d)  $SI^+$ , não é necessário um mediador iônico; Além dessas interações eletrostáticas existe a possibilidade de as interações serem mediadas por ligações de hidrogênio ((e)  $S^{\circ}I^{\circ}/N^{\circ}I^{\circ}$  e (f)  $S^{\circ}(XI)^{\circ}$ ) (HOFFMANN *et al.*, 2006).

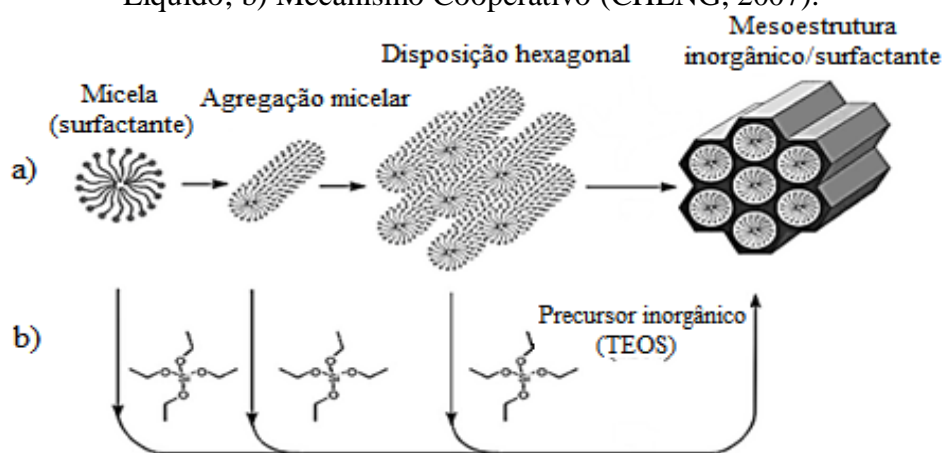
**Figura 3.5.** Interações entre espécie inorgânica e o surfactante (HOFFMANN *et al.*, 2006).



Grande parte dos trabalhos reporta o método de síntese incluindo uma etapa final de calcinação, a qual remove o material orgânico do interior dos poros, obtendo a MCM-41 sem o cátion CTA<sup>+</sup> ocluído nos poros.

Um mecanismo proposto para a formação da MCM-41 pelos pesquisadores da Mobil (KRESGE, 1992) foi o *Liquid Crystal Templating* (LCT) ou cristal líquido, representado na Figura 3.6a. Esse mecanismo propõe que em solução, as moléculas de surfactante se agrupam em micelas e à medida que a concentração de surfactante aumenta na solução elas se dispõem formando uma estrutura hexagonal, tendo depois a interferência da fonte de sílica. Porém, esse mecanismo tem sido questionado, uma vez que a quantidade de surfactante utilizada nas misturas reacionais não é suficiente para a formação de cristais líquidos nas soluções utilizadas para síntese (GULIANTS *et al.*, 2004; EDLER, 2003; OYE *et al.*, 2001).

**Figura 3.6.** Esquema dos mecanismos de formação das sílicas: a) Mecanismo Cristal Líquido; b) Mecanismo Cooperativo (CHENG, 2007).



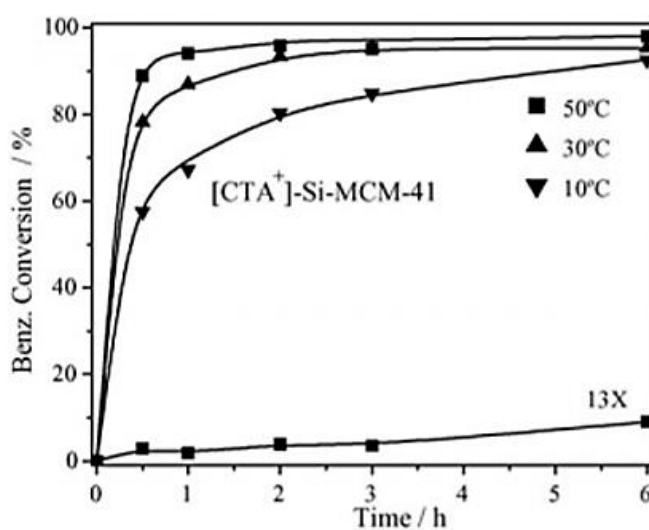
Tendo em vista que a concentração de surfactante no meio reacional não é suficiente para a formação de cristais, e que o tipo de surfactante utilizado (CTABr) no momento de síntese não forma disposição hexagonal, propôs-se outro mecanismo chamado de cooperativo, representado na Figura 3.6b. Neste mecanismo as espécies de silicatos são formadas e interagem com as moléculas de surfactante, reorganizando as micelas, ou tubos micelares até a formação da fase hexagonal.

Attard *et al.* (1995) sintetizaram a MCM-41 em que se evidenciou o mecanismo LCT, pois em seu meio reacional a concentração de surfactante (CTABr) era superior a 50% p/p. O aumento da concentração de surfactante ocasiona transformação do arranjo mesoporoso, mudando de uma estrutura hexagonal para cúbica ou lamelar (BECK, 1992).

### 3.3.2 Basicidade da CTA-MCM-41

A CTA-MCM-41 tal como sintetizada apresenta características básicas devido ao ânion siloxi ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) presente na boca do mesoporo. Essa sílica foi estudada detalhadamente por Martins *et al.* (2006) a qual foi aplicada na reação de condensação de Knoevenagel, reação entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. Nesse estudo, o catalisador se mostrou bastante ativo, como pode ser visto na Figura 3.7 onde se inclui também a zeólita 13x. Entretanto, foram Kubota *et al.* (2004) os primeiros a verificar essa propriedade básica. Ambos os trabalhos comprovaram a presença dos sítios catalíticos básicos, os ânions siloxi ( $\equiv\text{SiO}^-$ ), usando técnicas de  $^{29}\text{Si}$  MAS/NMR (ressonância magnética nuclear) e O1s XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raios X).

**Figura 3.7.** Conversão do benzaldeído na reação de condensação de Knoevenagel com CTA-MCM-41 (MARTINS *et al.*, 2006).



A CTA-MCM-41 também foi aplicada na reação de transesterificação com monoésteres e óleos vegetais. Os experimentos realizados por Fabiano *et al.* (2010) atingiram valores de conversão de aproximadamente 65% utilizando o óleo de canola a 79°C, como visto na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Transesterificação com óleo de canola (FABIANO *et al.*, 2010).

Catalyst	Conversion <sup>a</sup> (mol%)	Selectivity (mol%) <sup>b</sup>		
		Ethyl esters	Mono- glyceride	Di- glyceride
ZrOCs <sup>c</sup>	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.

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

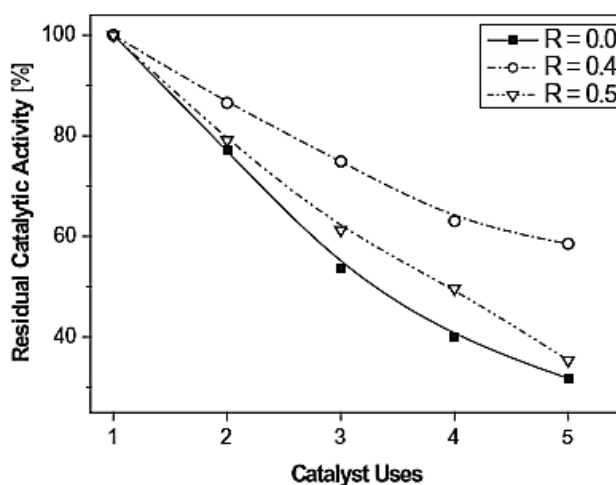
<sup>b</sup> The molar selectivities are corrected by the amount of fatty chains.

<sup>c</sup> Pre-treatment: 1 h under vacuum at 400 °C.

No mesmo trabalho foi reportado que a atividade catalítica do material reduzia à medida que o catalisador era reutilizado, devido principalmente à lixiviação do cátion CTA<sup>+</sup> eliminando os ânions silóxi (FABIANO *et al.*, 2010).

A desativação da CTA-MCM-41, devido à lixiviação do cátion CTA<sup>+</sup>, motivou o estudo para manter esse cátion no interior dos mesoporos. Araújo *et al.* (2013) estudaram o efeito da polimerização via microemulsão do acrilato de butila, metacrilato de butila e estireno na síntese da CTA-MCM-41. A Figura 3.8 mostra a estabilidade do material sintetizado com estireno. A atividade catalítica do material cai à medida que é reutilizado, mas o acréscimo de estireno no catalisador melhorou a sua estabilidade em comparação ao material sem o polímero.

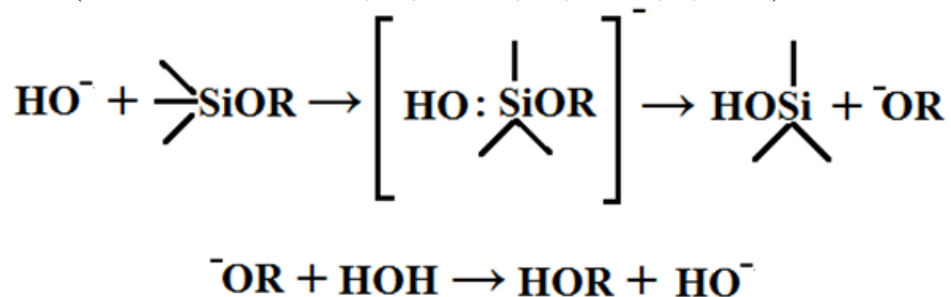
**Figura 3.8.** Atividade catalítica residual em função dos usos e razão estireno/CTA (ARAÚJO, *et al.*, 2013).



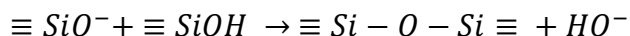
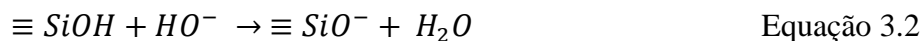
### 3.4 CO-CONDENSAÇÃO

Uma das rotas de obtenção de sílicas híbridas é através do processo sol-gel, onde espécies poliméricas são produzidas através das reações de hidrólise e condensação do precursor alcóxido. Para obter uma hidrólise rápida e completa são usados catalisadores ácidos ou básicos. Na hidrólise catalisada por uma base, a reação ocorre pelo ataque nucleofílico do ânion hidroxila ao átomo de silício. A hidrólise é processada em dois passos, com a formação de um intermediário pentacoordenado, Figura 3.9 (Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F, 1950).

**Figura 3.9** Mecanismo da hidrólise de um siloxano catalisada por uma base (Modificado de Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F, 1950).



Na condensação, Equação 3.2 (Brinker C. J., 1988), a reação se dá pelo ataque da hidroxila ao átomo de hidrogênio formando um ânion siloxi mais água. A regeneração da hidroxila ocorre após o ataque nucleofílico do ânion siloxi a outro grupo SiOH.



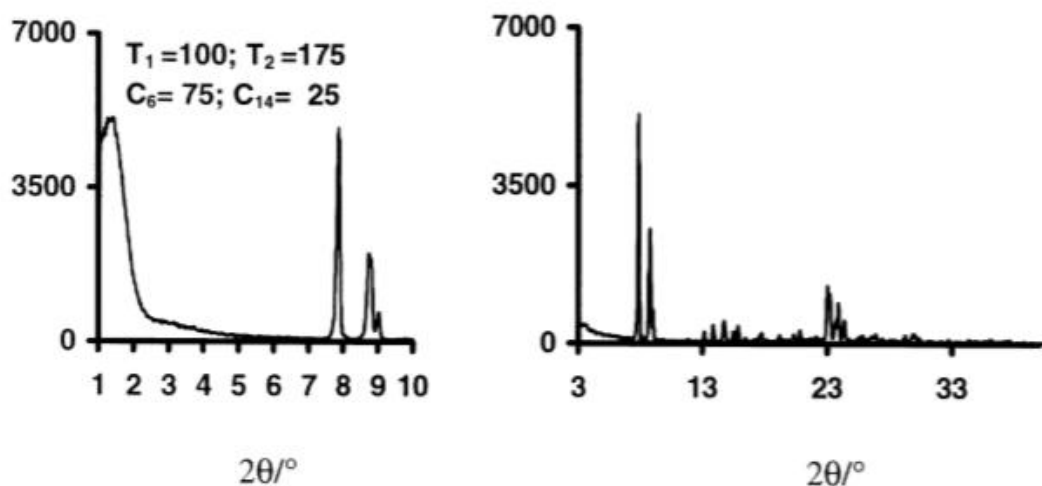
O mesmo ocorre na reação de co-condensação, sabendo que têm-se duas fontes de sílica e uma delas é trifuncionalizada.

A descoberta da família M41S motivou o estudo de novas formas de sintetizar o catalisador heterogêneo MCM-41. Chiola *et al* (1971) descreveu um processo para a formação de “sílica de baixa densidade”, onde o ortossilicato de tetraetila (TEOS) é hidrolisado na presença de agentes tensoativos catiônicos, o que lhe rendeu uma patente, embora a referida patente não descreva a porosidade ou a periodicidade do material resultante, Di Renzo *et al.* (1997) mostraram que os materiais produzidos são similares à MCM-41.

A combinação das propriedades de grupos orgânicos e inorgânicos no interior de poros de um único material é bastante atraente do ponto de vista científico devido à possibilidade de combinar uma enorme variedade de grupos funcionais da química orgânica com as vantagens de substrato inorgânico termicamente estável (HOFFMANN *et al.*, 2006), além de evitar a clivagem de ligações Si-C durante o processo sol-gel.

Uma primeira aproximação de estruturas mistas veio com a adição de surfactante na composição de síntese de materiais zeolíticos na tentativa de gerar mesoporos num cristal (KARLSSON *et al.*, 1999; PETKOV *et al.*, 2005). A abordagem de síntese foi baseada na ideia de que os modelos moleculares poderiam direcionar a cristalização zeolítica na parede de materiais mesoporosos, enquanto simultaneamente as estruturas mesoporosas são formadas de acordo com o modelo supramolecular das micelas de surfactante. A Figura 3.10 mostra as fases de estrutura zeolítica e material mesoporoso.

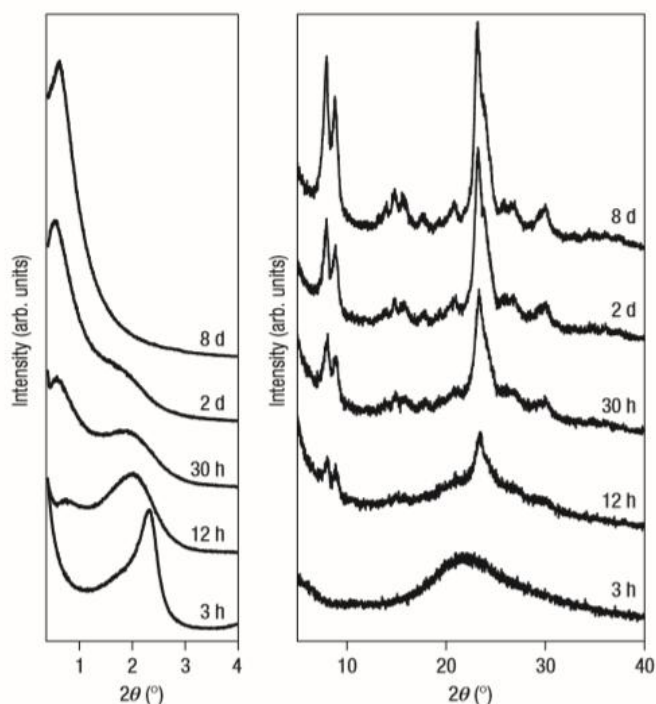
**Figura 3.10.** Difratogramas de raios X em regiões importantes de estruturas mesoporosa: (a) (esquerdo) e (b) microporosa (direito), a região de ângulos pequenos foi estendida para  $2\theta = 10^\circ$  para incluir os primeiros picos da estrutura MFI (KARLSSON *et al.*, 1999).



Contudo, descobriu-se que o sistema de formação desses materiais ocorria em competição, e não, em uma rota cooperativa como se esperava (Figura 3.10). As sínteses preferencialmente resultavam na formação de materiais mesoporosos amorfos, estrutura zeolítica sem mesoporos ou uma mistura física das duas estruturas (CHOI *et al.* 2006).

Choi *et al.* (2006) desenvolveram uma rota diferente para síntese de zeólitas com mesoporosidade inclusa em sua estrutura. Para isso, foram usadas moléculas de surfactante com grupos funcionais que interagem com o cristal zeolítico durante o seu crescimento. Os materiais resultantes apresentaram mesoporosidade e as paredes de mesoporos apresentaram características de estrutura zeolítica totalmente cristalina, Figura 3.11. Esses pesquisadores esperavam que o organossilano pudesse interagir fortemente com os cristais em crescimento, através da formação de ligações covalentes com os grupos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Assim, utilizaram o organossilano Cloreto de [3-(trimetoxisil)propil]hexadecildimetil amônio ( $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]\text{Cl}$ ) – sigla TPOAC.

**Figura 3.11.** Difratomogramas de raios X para produtos precipitados com vários tempos de reação, durante a síntese hidrotérmica da zeólitas mesoporosa MFI a 150°C (CHOI, 2006).

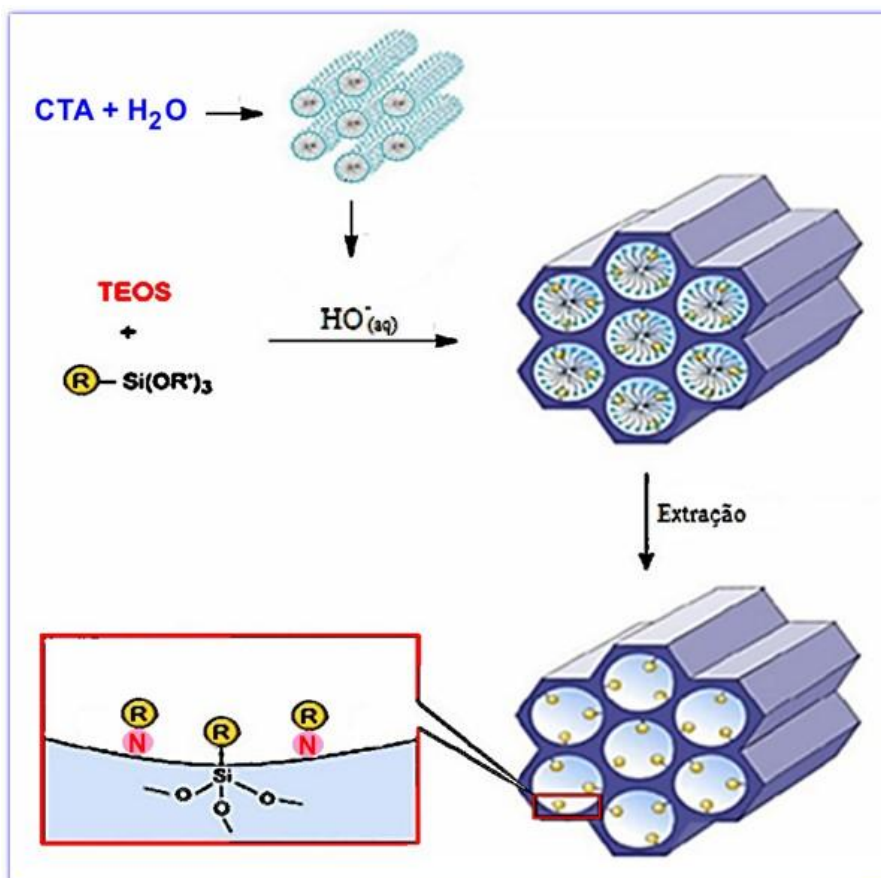


Além da utilização de organossilanos na geração de mesoporos em estruturas zeolíticas, os grupos funcionais são bastante utilizados na reação de co-condensação (também chamada de síntese em uma única etapa – “one-pot syntheses”) de precursores organossilano durante a formação de sílicas mesoporosas. Esse tipo de reação pode resultar em novos materiais híbridos (MOLLER K. *et al.* 1998).

Esta possibilidade de preparação de sílicas na fase mesoestruturada pela co-condensação de tetraalcoxissilano [(RO)<sub>4</sub>Si (TEOS ou TMOS)] com organoalcoxissilano do tipo (R'O)<sub>3</sub>SiR, com ligações Si-C, em presença de agentes direcionadores de estrutura, leva a materiais com resíduos orgânicos ligados covalentemente com a parede do poro, Figura 3.12 (HOLFFMANN *et al.* 2006).



**Figura 3.12.** Ilustração esquemática da co-condensação do TEOS com precursor organossilano, sendo R uma função orgânica (Modificado de HOFFMANN *et al*, 2006).



A utilização de grupos funcionais resulta em uma diminuição do ordenamento dos mesoporos da sílica à medida que sua concentração é aumentada. Normalmente, concentrações maiores que 40% em mol originam materiais completamente desorganizados. Portanto, a proporção dos grupos orgânicos terminais que são incorporados nas redes das paredes dos poros é geralmente menor do que corresponderia à concentração inicial da mistura reacional. Essas observações podem ser explicadas pelo fato de que o aumento na proporção de organossilano na mistura reacional favorece reações de homocondensação (reações de condensação entre grupos iguais de siloxanos). A tendência a reações de homocondensação é um problema constante na co-condensação (devido às diferentes velocidades de hidrólise e de condensação de precursores estruturalmente diferentes), pois a distribuição homogênea de diferentes grupos funcionalizados na matriz não pode ser assegurada. Além disso, um aumento no

carregamento de grupos orgânicos incorporados pode resultar em uma diminuição do diâmetro, volume de poros e nas áreas superficiais específicas (HOFFMANN *et al.*, 2006).

Na Tabela 3.2 são mostrados alguns grupos funcionais utilizados na literatura para síntese de materiais do tipo MCM por co-condensação. É mostrada também a estabilidade do material após extração do surfactante.

**Tabela 3.2.** Grupos funcionalizados utilizados em silicatos do tipo MCM através da co-condensação (MOLLER K. *et al.* 1998).

Autor, ano	Grupo funcional	Estabilidade frente à extração
Mann <i>et al.</i> 1996	(RO) <sub>3</sub> Si-fenil	Sim
	(RO) <sub>3</sub> Si- <i>n</i> -octil	Não
Slade <i>et al.</i> 1998	(RO) <sub>3</sub> -fenil	Sim
Mann <i>et al.</i> 1997	(RO) <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	Sim
	(RO) <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Sim
	(RO) <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH(O)CH <sub>2</sub>	-
	(RO) <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> imidazol	Não
	(RO) <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Não
Macquarrie <i>et al.</i> 1996	(RO) <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Sim
Stein <i>et al.</i> 1997	(RO) <sub>3</sub> Si-CH=CH <sub>2</sub>	Sim
Stein <i>et al.</i> 1998	(RO) <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH→[Si]-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Sim
Van Rhijn <i>et al.</i> 1998	(RO) <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH→[Si]-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Sim
Moller <i>et al.</i> 1998	(RO) <sub>3</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OC(O)C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	Sim

Burkett *et al.*, (1996) foram um dos pioneiros na rota de co-condensação. Esses pesquisadores reagiram o precursor TEOS com fenil- trietoxissilano (PTES) e octa- trietoxissilano (OTES) na presença de CTABr para produzir um material híbrido mesoporoso do tipo MCM. Foi reportado que os materiais sintetizados com feniltri- etoxissilano a 10 e 20% molar formaram estruturas similares ao material sintetizado

com 100% TEOS (MCM-41). A síntese com 10% molar de OTES resultou em estrutura hexagonal desorganizada (Tabela 3.3).

**Tabela 3.3.** Caracterização de materiais de sílicas mesoestruturadas (AS – Tal como sintetizado; SE – Surfactante extraído) (BURKETT, 1996).

Amostras	DRX (espaçamento d)					Adsorção de Nitrogênio	
						Tamanho de poro (nm) <sup>a</sup>	BET (Área superficial) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
	(100)	(110)	(200)	(210)			
100% Molar TEOS	AS	39,5	23,2	20,1	15,2	-	-
	SE	38,8	22,4	19,6	15	3,0	1520
10% Molar PTES	AS	37,6	21,5	18,6	14	-	-
	SE	33,1	19,3	16,7	-	2,4	1386
20% Molar PTES	AS	36,1	20,5	19,3	13,5	-	-
	SE	31,4	-	-	-	1,8	1060
10% Molar OTES	AS	37,3	-	-	-	-	-
	SE	_b	-	-	-	_b	_b

<sup>a</sup> A partir da análise Horvath-Kawazoe das isotermas de adsorção. <sup>b</sup> Dados não pode ser analisados devidos à instabilidade da amostra após extração do surfactante.

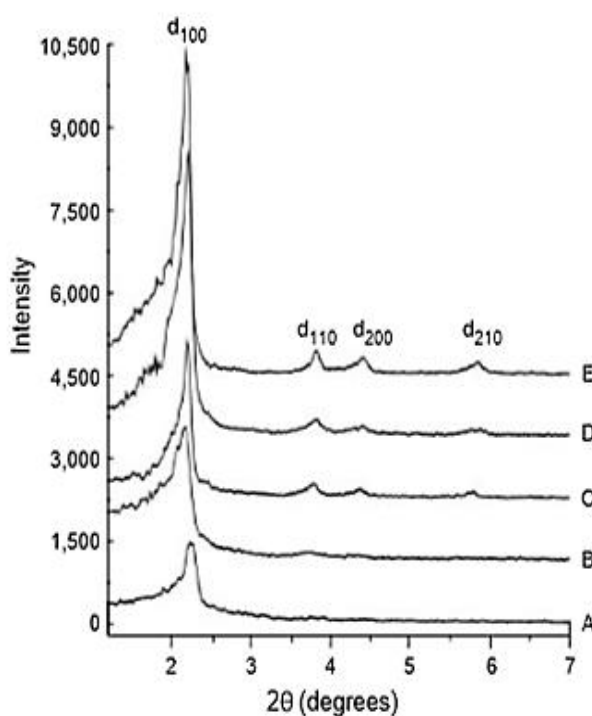
Mais tarde, Fowler *et al.* (1997) estenderam essa pesquisa para um número maior de grupos funcionais incluindo tiol, amina, epóxido, imidazol e alquil-organossiloxano. A co-condensação de todos esses grupos, exceto octil-trietoxissilano, resultou em materiais de alta qualidade do tipo MCM. Na síntese convencional de materiais tipo MCM envolve uma etapa de calcinação do surfactante. Macquarrie *et al.* (1961), usaram modelos de surfactante neutros junto com propilamina e cianoetiltrialcoxissilano que aparentemente são mais estáveis na extração por solvente usando o etanol como extrator.

Buda *et al.* (2005) sintetizaram a MCM-41 por reação de co-condensação do TEOS com octadeciltrimetoxissilano, na composição de síntese foram utilizado um total de 0,05 mols de sílica, sendo que desse total 25% eram do precursor orgânico. Os autores reportaram a presença do grupo funcional através da técnica de FT-IR, mostrando o

aumento da intensidade de bandas nas regiões referentes às ligações do tipo  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2-$  associados à incorporação do grupo funcional.

Asefa *et al.* (1999) mostraram a formação de materiais mesoporosos funcionalizados em uma síntese realizada com TEOS e bis(trietoxissilil)etano (BTE). Os autores caracterizaram os materiais através de várias técnicas. Entre elas estão: difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ . Conforme a Figura 3.13, é observada a formação de picos em regiões características de material mesoporoso. A incorporação do BTE no material formado é associada à perda de estrutura e ainda é comprovado pela técnica de RMN através de picos em regiões características das ligações  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}=\text{C}-\text{Si}-(\text{OSi})_3$ .

**Figura 3.13.** Difratomogramas de raios X das amostras tal como sintetizadas com diferentes proporções de BTE e TEOS. Padrões de difração de materiais mesoporosos são mostrados por BTE100 (traço A), BTE75 (traço B), BTE50 (C), BTE25 (D) e BTE0 (E).



Stein *et al.*, (1997) mostraram a reatividade química de grupos funcionalizados incorporados à MCM-41 através da co-condensação de TEOS com grupos vinila (ligação

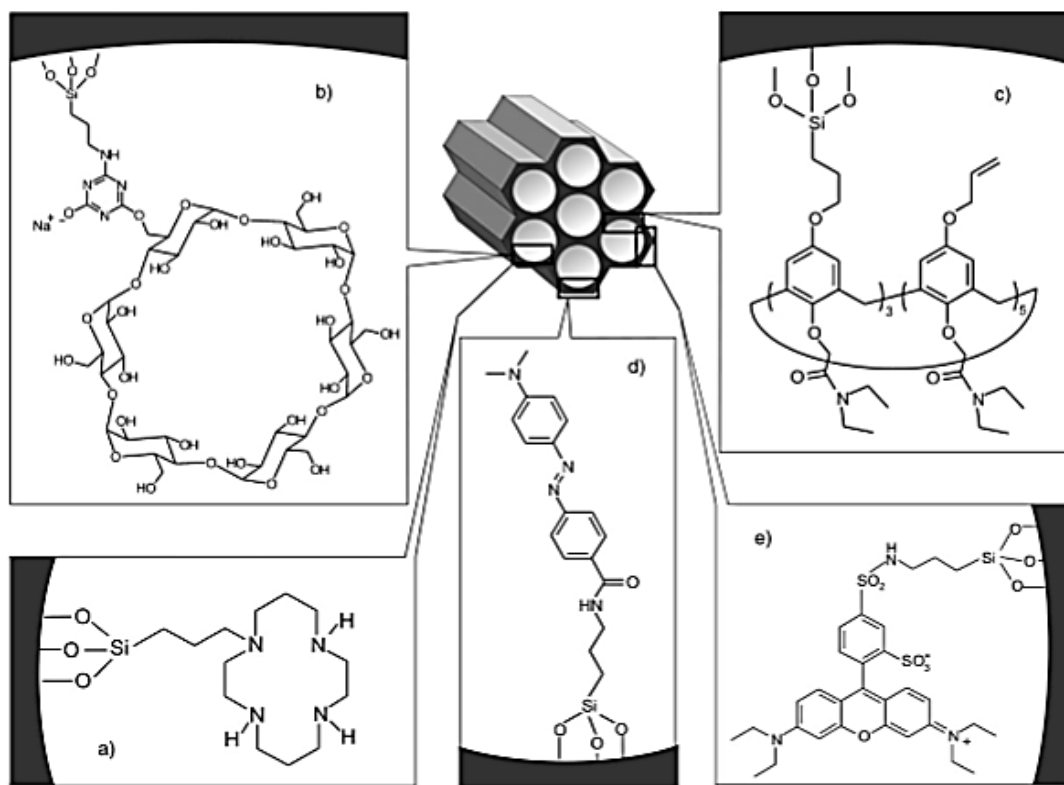
C=C). Esses mesmos grupos mostraram-se estáveis no processo de extração com ácido. Depois de 6 dias na presença de bromo, os autores reportaram o consumo dos grupos funcionais de vinila através da Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR) e espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

É possível funcionalizar sílicas com grupos orgânicos bem mais complexos por meio da reação de co-condensação. Ying *et al.* (1996) estenderam o conceito de surfactante na sínteses de novos materiais mesoporosos. Assim, um tipo específico de co-condensação envolve o próprio agente tensoativo numa reação entre Nb(OEt)<sub>5</sub> e tetradecilamina o que originou um complexo de nióbio que em um tratamento de água resultou em mesoestrutura hexagonal similar a MCM-41.

Alguns trabalhos foram reportados com grupos orgânicos bem mais complexos. Corriu *et al.* (2004) ancoraram moléculas quelantecyclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) por substituição de átomos de cloro na sílica funcionalizada com 3-cloropropila e mostraram que praticamente todas as moléculas de cyclam foram localizadas na superfície do poro e foram dessa forma disponibilizadas para complexação por íons Cu<sup>II</sup> e Co<sup>II</sup> (Figura 3.15a). Jia *et al.* (2004) foram bem sucedidos na síntese das sílicas funcionalizadas com ligante quelato 3-(2-piridil)-1-pirazolilacetamina. Depois da complexação subsequente do MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, as amostras apresentaram atividade catalítica na epoxidação do cicloocteno com *t*BuOOH. Huq *et al.* (2001) sintetizaram a sílica modificada com ciclodextrina primeiramente por acoplamento das unidades de ciclodextrina com 3-aminapropiltiretoxissilano e em seguida a co-condensação com TEOS (Figura 3.14b). Sílicas funcionalizadas com cálix[8]areno amida (Figura 3.15c) foram sintetizadas e mostraram-se adequadas para a adsorção de ácido em soluções (LIU *et al.*, 2003).

Outros trabalhos concentraram-se na modificação da sílica com diferentes cromóforos. Mann *et al.* (1998; 1999) sintetizaram MCM-41 funcionalizada com 3-(2,4 dinitrofenilamina) propila. Ganschow *et al.* (2000) ancoraram o corante fotocromico 4-[(dimetilaminafenil)azo]benzoico e o corante sulforodamina B a laser fluorescente na aminapropyl-MCM-41 (Figura 3.14 d,e).

**Figura 3.14.** Grupos funcionalizados ancorados por co-condensação sobre superfície de poros das sílicas (HOFFMANN *et al.*, 2006).



## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais realizados nas modificações das sílicas, e informações básicas das técnicas de caracterização utilizadas.

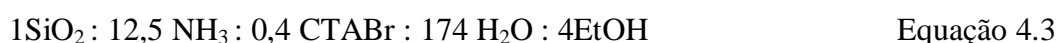
### 4.1 SÍNTESE DAS SÍLICAS MESOPOROSAS

Neste trabalho, a denominação de CTA-MCM-41 foi adotada para designar a sílica de fase MCM-41 contendo tensoativo em seus poros, ou seja, tal como sintetizada.

Dois métodos de síntese foram empregados nas modificações da CTA-MCM-41: Método Araújo e Método da Burkett.

#### 4.1.1 Método de Araújo

Araújo *et al.* (2013) modificaram o método de síntese do trabalho do Schumacher; Grun; Uner, (1999) que resultou em uma nova composição molar de síntese, tornando-se como mostrado na Equação 4.3:

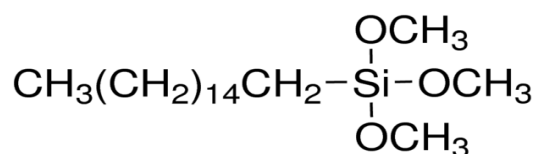


As moléculas de álcool na Equação 4.3 são produzidas pela hidrólise do ortossilicato de tetraetila. Como fonte de sílica foi acrescentado um organossilano (Figura 4.15) mantendo-se 1 mol de sílica [(1-x) TEOS: x Silano] e realizou-se outras sínteses com a composição molar da Equação 4.4:



Onde a variação em porcentagem molar de  $x$  foi de 0%, 5%, 10% e 20% de silano.

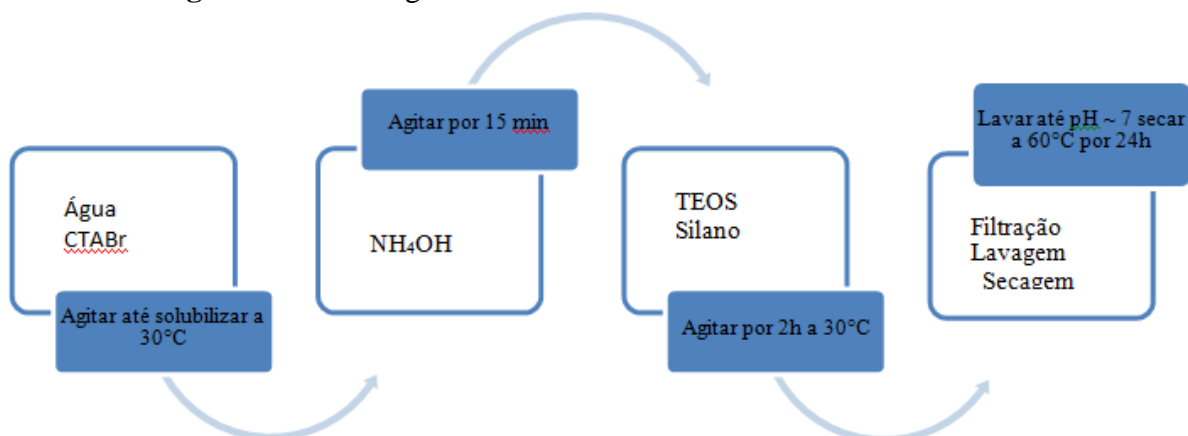
**Figura 4.15.** Fórmula estrutural do hexadeciltrimetoxisilano (Silano).



A Figura 4.16 resume o procedimento experimental, cujos passos foram: primeiramente, dissolveu-se brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) em água deionizada e manteve-se a mistura sob agitação a temperatura de 30 °C até que a dispersão se tornasse límpida; em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio sob agitação durante um período de 15 min; logo mais, a fonte de sílica foi adicionada (TEOS mais o silano). A mistura resultante foi agitada a 30 °C durante 2 h. Passado esse tempo, filtrou-se o precipitado e lavou-se com água deionizada até pH ~7,0. E por fim, o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 h.

As amostras foram nomeadas de acordo com a porcentagem molar do silano, em relação ao TEOS, adicionado na síntese (Exemplo: 5% silano).

**Figura 4.16.** Fluxograma das sínteses usando TEOS e silano



#### 4.1.2 Método de Burkett

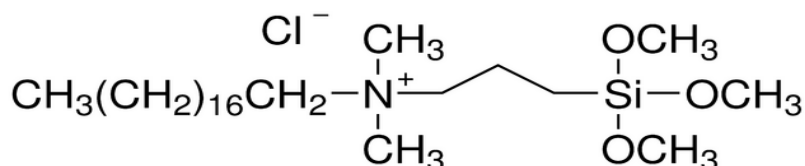
O método de Burkett *et al.* (1996) refere-se à síntese da sílica mesoporosa MCM-41 a temperatura ambiente, utilizando hidróxido de sódio como fonte alcalina, TEOS, feniltrióxissilano (PTES) e *n*-octiltrióxissilano (OTES) como fonte de silício e CTABr como surfactante. Nesse método, modificou-se a fonte de sílica (Equação 4.5), sendo utilizados TEOS ou ortossilicato de tetrametila (TMOS) e silano ou silônio (Figura 4.17), e ainda, foi modificado o tempo de síntese. As demais composições molares foram mantidas.

$$(1-x) \text{ TEOS} : x \text{ (silano ou silônio)} : 0,12 \text{ CTABr} : 0,5 \text{ NaOH} : 130 \text{ H}_2\text{O} \quad \text{Equação 4.5}$$

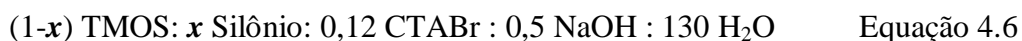


Onde a variação em porcentagem molar de  $x$  foi de 0%, 5%, 10% e 20% de silano e  $x = 0%$ , 5%, 10%, 20% e 30% de silônio.

**Figura 4.17.** Fórmula estrutural do cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio (silônio).



A síntese utilizando o TMOS foi realizada apenas com silônio, resultando na seguinte Equação 4.6.



Onde a variação em porcentagem molar de  $x$  foi de 0%, 5% e 10% de silano.

As seqüências das sínteses são similares à descrita no método de Araújo *et al.* (2013): (i) dissolveu-se o CTABr em água deionizada a 30 °C até que a dispersão coloidal tornou-se límpida; (ii) em seguida adicionou-se o hidróxido de sódio e agitou-se por 15 min; (iii) subsequente, acrescentaram-se as fontes de sílica, TEOS mais o silano ou silônio, e manteve-se sob agitação por 2 h; (iv) filtrou-se o precipitado e lavou-se com água deionizada até pH próximo a 7; (v) secou-se o material a 60 °C em estufa por 24 h.

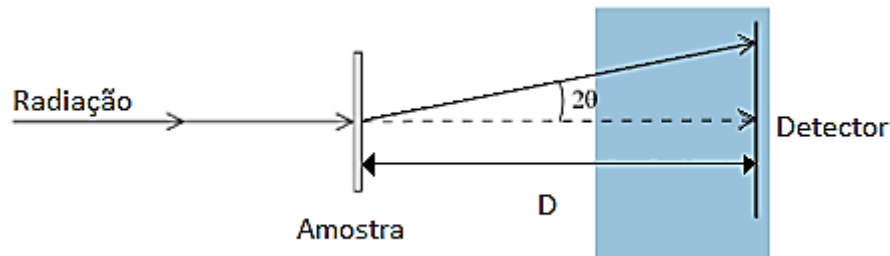
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

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

A técnica de SAXS foi realizada na linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. As medidas de ângulo de espalhamento foram realizadas variando de 0,1 a 10 °, sendo os limites dependentes da distância entre o detector e a amostra. Quando uma amostra é irradiada por raios X (Figura 4.18), os elétrons dos átomos tornam-se excitados. Deste modo, partículas livres carregadas oscilantes produzem ondas espalhadas coerentes com a onda incidente em todas as

direções. A intensidade de espalhamento  $I(q)$  é medida como uma função do vetor de espalhamento:  $q$ .

**Figura 4.18.** Esquema ilustrativo de espalhamento em uma amostra.



Onde  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento a partir da direção da radiação incidente. Então,

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado.

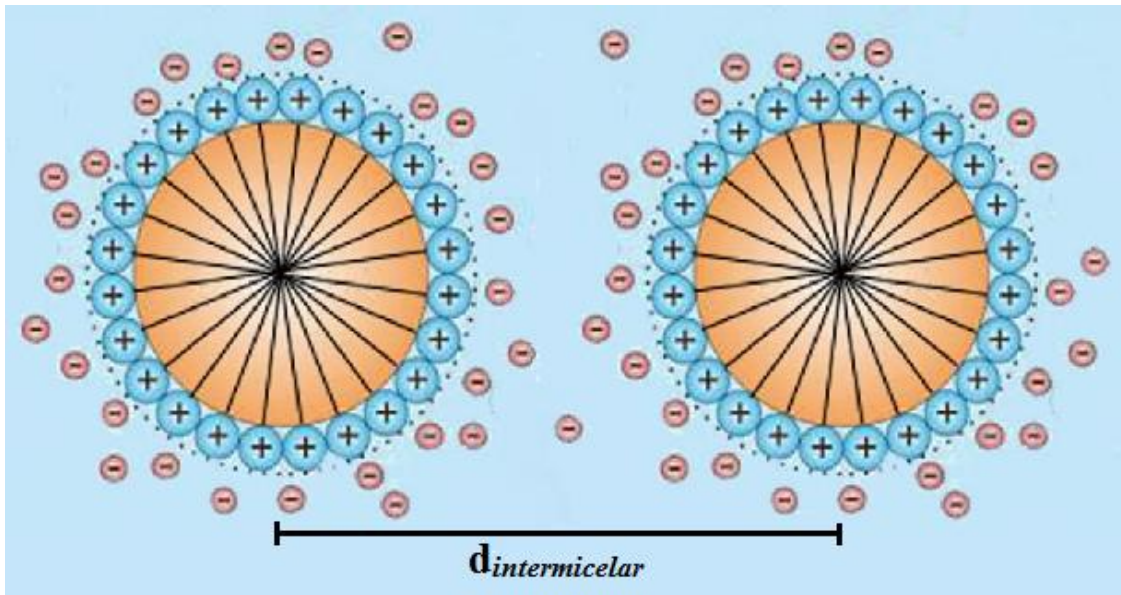
As curvas de SAXS são expressas pela variação da intensidade de espalhamento  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento  $q$ . A intensidade espalhada  $I(q)$  a partir da partícula é máxima quando  $q=0$  e diminui com uma taxa que depende do tamanho e da conformação da partícula. Com a equação de espalhamento (Equação 4.7) e a equação de Bragg (Equação 4.8) determinou-se a equação para o cálculo da distância intermicelar (distância entre o núcleo de duas micelas como representado na Figura 4.19.) (Equação 4.9) das amostras líquidas.

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Equação 4.8}$$

$$d_{intermicelar} = \frac{2 \cdot \pi}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 4.9}$$

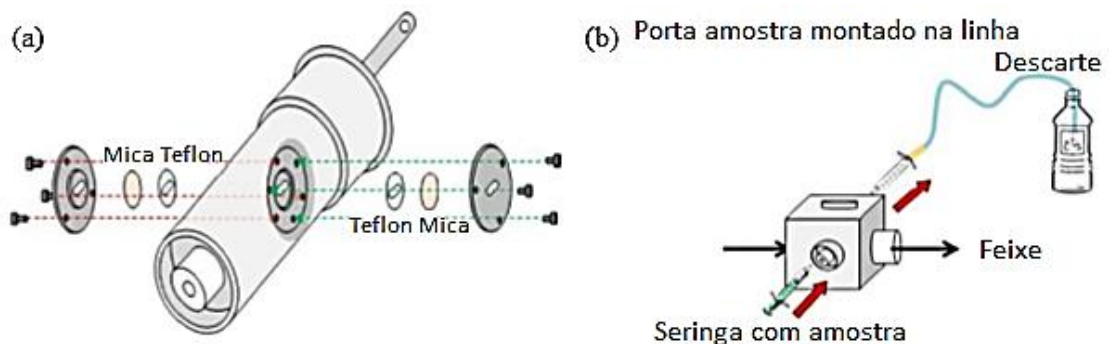
As condições de análise foram: 1) comprimento de onda,  $\lambda=0,15498$  nm; 2) distância amostra-detector de 562,5359 mm (curta distância); 3) taxa de aquisição para as amostras líquidas = 300s (2 x 150 s) e para as amostras sólidas = 30s (2 x 15 s).

**Figura 4.19.** Ilustração representativa da distância interplanar.

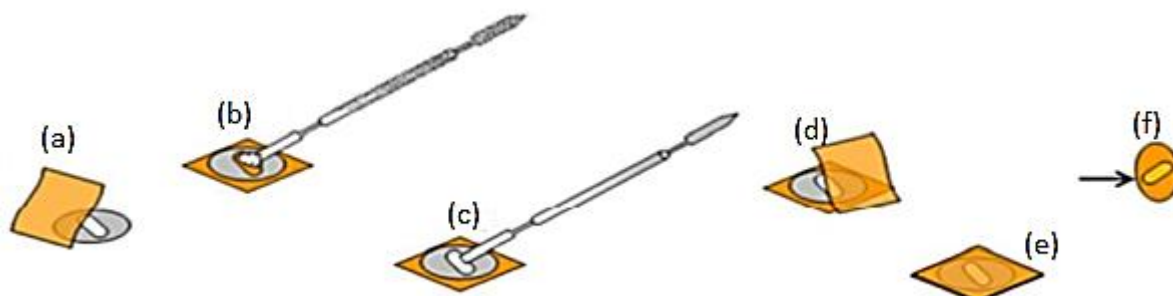


Para análise das amostras líquidas preencheu-se o porta amostra com 0,3 mL dispersão. O esquema de montagem pode ser conferido na Figura 4.20a. Consistiu-se em formar um sistema para análise da solução por meio da colocação nos dois lados do porta amostras os seguintes itens nessa ordem: 1º teflon; 2º mica; 3º flange metálico. Após essa etapa, por meio de uma seringa a amostra foi injetada para análise (Figura 4.20b). O esquema de montagem e a preparação do porta amostra para análise das amostras sólidas são exibidos na Figura 4.21. Com um disco de aço perfurado, colocou-se fita de Kapton autoadesiva de um lado do disco (a); preencheu-se o espaço com amostra (b) e (c); do outro lado colocou-se fita de Kapton para fechar o porta amostra (d), (e) e (f).

**Figura 4.20.** Esquema de montagem para a análise de amostras líquidas (Síncrotron, LNL).



**Figura 4.21.** Esquema de montagem para amostras sólidas (CRUZ, 2014).

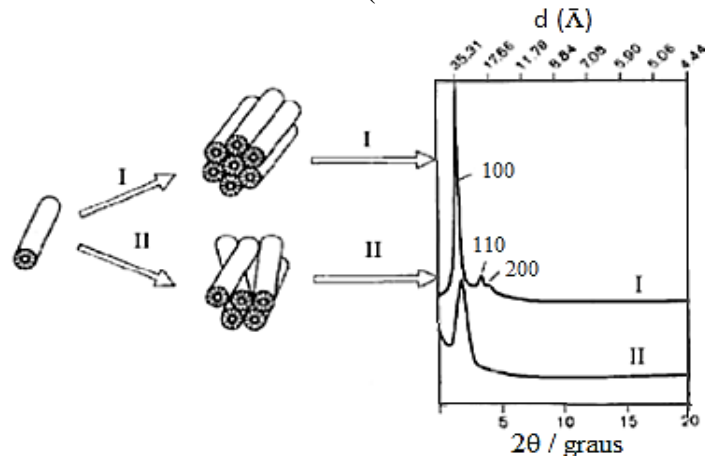


#### 4.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de DRX foi empregada para verificar a presença dos picos característicos da estrutura do tipo MCM-41 nos materiais sintetizados por diferentes métodos, usando silano e silônio como novas fontes de sílica. Para essa análise utilizou-se um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação  $K_{\alpha}$  do Cu (tensão igual a 40 kV e corrente de 40 mA), velocidade do goniômetro de  $0,5^{\circ}/\text{min}$  e faixa de varredura  $1 < 2\theta < 10^{\circ}$ , localizado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. O método utilizado foi o de pó, compactado em porta amostra.

O número de picos presentes no difratograma de raios X para a amostra CTA-MCM-41 está diretamente relacionado ao ordenamento dos poros, pois a presença de estruturas formadas por canais hexagonais ordenados fornece mais picos em relação às estruturas com canais dispostos desordenadamente, como observado na Figura 4.22 (BRINKER, 1996).

**Figura 4.22.** Disposição dos canais na estrutura da MCM-41 e os Difratomogramas de raios X representativos de cada material (Modificado de BRINKER *et al.* 1996).



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

Na Equação 4.8, temos:

- $\lambda$  comprimento de onda da radiação incidente;
- $\theta$  ângulo de Bragg, direção na qual se observa a difração (em radianos);
- $d$  distância interplanar (plano hkl);

A partir da Equação 4.8 torna-se possível calcular a distância entre os planos do material sintetizado. O ângulo de Bragg ( $\theta$ ) é dado diretamente pela análise. Deste modo a equação fica:

$$d_{hkl} = \frac{0,15418}{2 \cdot \sin \theta}$$

O grau de organização relativo (GO) das amostras sintetizadas pode ser determinado através da difratometria de raios X. Para este fim, adota-se a razão entre a altura do pico da amostra de interesse ( $H_A$ ) e a altura da amostra com pico mais intenso ( $H_{\text{mais intenso}}$ ), ou seja, com maior organização (Equação 4.10). Para que essa relação seja útil faz-se necessário que a área exposta aos raios X seja a mesma, relacionando os planos com as fases obtidas. Para a MCM-41 o pico de maior intensidade refere-se ao plano (100).

$$GO(\%) = \left( \frac{H_A}{H_{\text{maior intensidade}}} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 4.10}$$

### 4.2.3 Termogravimetria (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança (Therma Analyst 2100, TA Instruments) do Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. A Termogravimetria foi realizada para a determinação da perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos. Para este fim, foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra, a qual foi aquecida em um cadinho de platina da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera oxidante (ar sintético) a 40 mL/min.

Através da análise térmica é possível monitorar a perda de massa ao longo do tempo e com a variação da temperatura em atmosfera específica. A partir dos resultados da análise são obtidas duas curvas: a curva termogravimétrica e a curva correspondente da sua primeira derivada.

### 4.2.4 Fisissorção de nitrogênio

A técnica de Fisissorção de nitrogênio foi realizada com o intuito de calcular a área superficial específica, o diâmetro e o volume dos mesoporos formados pela remoção dos cátions orgânicos. As sílicas foram previamente calcinadas em mufla, com taxa de aquecimento de 5 °C/min da temperatura ambiente a 150 °C (permanecendo por 2 h), em seguida a 10 °C/min até atingir 300 °C (por mais 2 h), finalizando a 10 °C/min até 550 °C (5 h).

Inicialmente as amostras foram preparadas a 120°C em vácuo por 2 h, para a remoção de água fisissorvida no material. A área superficial foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo utilizada para o cálculo somente a região de pressão relativa ( $P/P_0$ ) entre 0 e 0,3; o volume total de poros foi calculado pelo volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa  $P/P_0$  igual a 0,98. A espessura da parede foi calculada através das Equações 4.11 e 4.12.

$$a_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 4.11}$$

$$E = a_0 - d \quad \text{Equação 4.12}$$

#### 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi utilizada para obter imagens das sílicas com a finalidade de determinar a influência do silano e silônio empregados no formato desses materiais. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio da marca FEI Company modelo Mangellan 400 L (operando a 25 kV) do Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE/DEMA da Universidade Federal de São Carlos. As sílicas foram dispersas em acetona e sonicadas por 1 h. Em seguida o sobrenadante foi depositado em um porta amostra polido de alumínio e deixado em dessecador por 12 h.

#### 4.2.6 Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$

A espectroscopia de MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$  foi realizada para quantificar a presença do silano e silônio nos materiais sintetizados. Para isso utilizou-se o equipamento da marca Bruker, modelo AVANCE III 9,4 Tesla (79,5 MHz) do Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Química da UFSCar. Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das sílicas funcionalizadas apresenta dois grupos de sinais: um em torno de 60 ppm e outro em torno de 100 ppm. O primeiro grupo é oriundo de átomos de silício ligados a um átomo de carbono (S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, 1996) e o segundo referente a átomos de silício que não tem ligações com átomo de carbono. O primeiro grupo é formado por dois sinais, denominados por Burkett (1996) e Klaus (1991) de  $T_2$  e  $T_3$  por estarem ligados a 2 e 3 grupos do  $-\text{O}-\text{Si}-$ , respectivamente. A fórmula desse grupo pode ser descrita como  $\text{R}(\text{SiO})_n(\text{OH})_{3-n}$ . O segundo grupo é formado por três sinais,  $Q_4$ ,  $Q_3$  e  $Q_2$  por estarem ligados a 4, 3 e 2 átomos de silício respectivamente. A quantificação da porcentagem de átomos de silício oriundos do silônio presente nas sílicas foi realizada pela Equação 4.13:

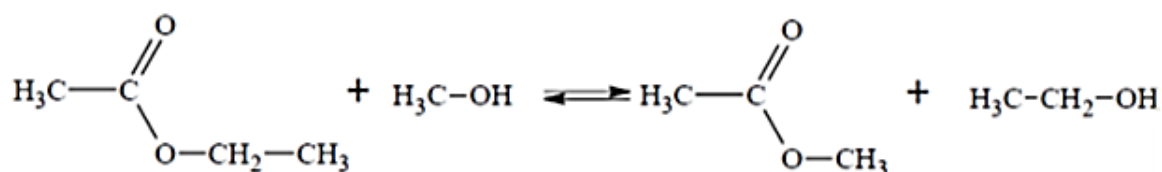
$$\left( \frac{T_{\text{Si}-\text{C}}}{T_{\text{Si}-\text{C}} + T_Q} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 4.13}$$

$$\text{Onde } T_{Si-c} = T_2 + T_3 \text{ e } T_Q = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

### 4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação catalítica das sílicas CTA-SiO<sub>2</sub> tal como sintetizadas foi realizada através da reação de transesterificação entre monoéster (acetato de etila) e álcool (metanol), conforme Figura 4.23. Essa reação tem sido utilizada pelo grupo de catálise da UFSCar como reação modelo a fim de comparar os resultados obtidos pelo grupo, é considerada uma reação simples, uma vez que não há formação de subprodutos, possibilitando assim a avaliação adequada da basicidade dos materiais obtidos.

**Figura 4.23.** Reação de transesterificação entre monoéster etílico e metanol.



Foram utilizadas as seguintes condições reacionais para a avaliação catalítica dos materiais:

- Temperatura: 30 °C;
- Razão molar MeOH/Acetato de Etila: 6/1;
- Porcentagem mássica de catalisador: 4%;
- Tempo de reação: 10 min.

#### 4.3.1 Avaliação da estabilidade

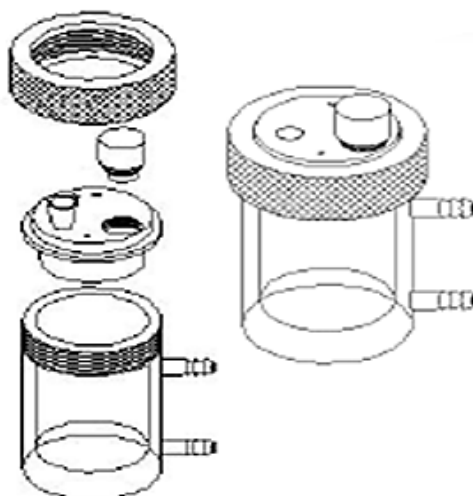
Para avaliar a estabilidade dos catalisadores na reação de transesterificação foi utilizada um reator batelada encamisado com circulação de água aquecida na temperatura de reação



apropriada (Figura 4.24). O reator possui 100 mL de volume útil e na parte superior possui uma abertura para retirada de alíquotas da mistura para análise.

O procedimento experimental para avaliação da estabilidade catalítica consiste na realização de quatro usos sucessivos para cada catalisador (reuso). Ao final de cada uso, retirou-se uma alíquota da mistura reacional e o produto da reação foi separado do catalisador utilizando um filtro com tamanho de poro igual a 0,45  $\mu\text{m}$ , para ser analisado por cromatografia gasosa. O catalisador foi filtrado a vácuo, lavado com acetato de metila e seco a 30 °C. Em seguida, o catalisador foi pesado e juntamente com nova massa de reagentes e resubmetido à reação novamente. Este procedimento experimental foi realizado por quatro vezes sucessivas com o objetivo de verificar a estabilidade catalítica do catalisador frente a sucessivos usos.

**Figura 4.24.** Reator utilizado na avaliação da estabilidade dos catalisadores CTA-SiO<sub>2</sub> na transesterificação de monoéster.



#### 4.3.2 Análise cromatográfica

A análise dos produtos da reação de transesterificação foi realizada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com detector de ionização de chama (FID) e coluna cromatográfica capilar RTX (30m x 0,25m x 0,25  $\mu\text{m}$ : fase estacionária polietilenoglicol) da Restek. Utilizando uma seringa contendo 1  $\mu\text{L}$  da amostra, injetou-se a amostra (injetor *split*) na coluna cromatográfica em duplicata. A resposta de saída da

coluna cromatográfica foi monitorada por sistema de aquisição de dados (software *GC Solution*) o qual permitiu processar o cromatograma.

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

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

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados de caracterização e avaliação catalítica dos materiais obtidos pelas sínteses nas quais foram utilizados o hexadeciltrimetoxisilano e o cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil) propil] amônio (aqui chamados de silano e silônio, respectivamente).

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPALHAMENTO DE RAIOS X A ÂNGULOS PEQUENOS – SAXS

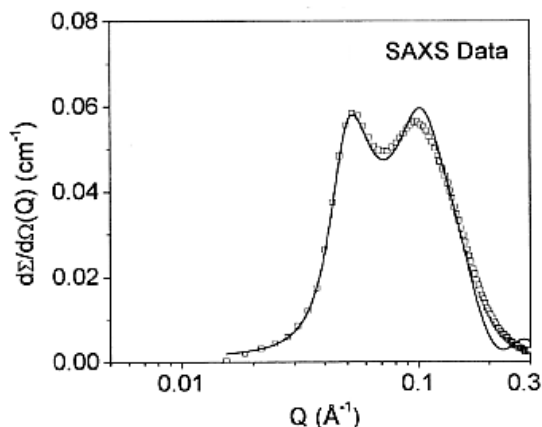
A técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) foi utilizada com a finalidade de determinar os parâmetros das dispersões empregadas nas sínteses das sílicas mesoporosas.

#### 5.1.1 Caracterização por SAXS de dispersões aquosas de CTABr

O método de síntese da CTA-MCM-41 foi baseado no trabalho de Burkett *et al.* (1996). Assim sendo, as sínteses foram realizadas utilizando-se a composição molar da Equação 4.5. Com o propósito de se realizar o estudo da fase líquida (sem sílica), variou-se a composição molar de  $x$  (CTABr), em água, entre 0,01 e 1,0.

Aswal *et al.* (2004) reportaram o uso de SAXS no estudo da condensação de contra íons em micelas iônicas. As moléculas de surfactantes tais como de CTABr, ionizam em dispersões aquosas e as micelas correspondentes são agregados micelares de íons  $\text{CTA}^+$ . Os íons  $\text{Br}^-$  tendem a ficar envoltos das micelas de surfactante  $\text{CTA}^+$ . A Figura 5.25 mostra o perfil de uma curva típica de SAXS de uma dispersão de CTABr com concentração de  $100 \text{ mmolL}^{-1}$  (~36% p/p). Segundo Aswal, *et al.* (2004), o primeiro pico refere-se ao espalhamento provocado pelas micelas, enquanto que o segundo refere-se ao espalhamento provocado pelos íons brometos que circundam as micelas.

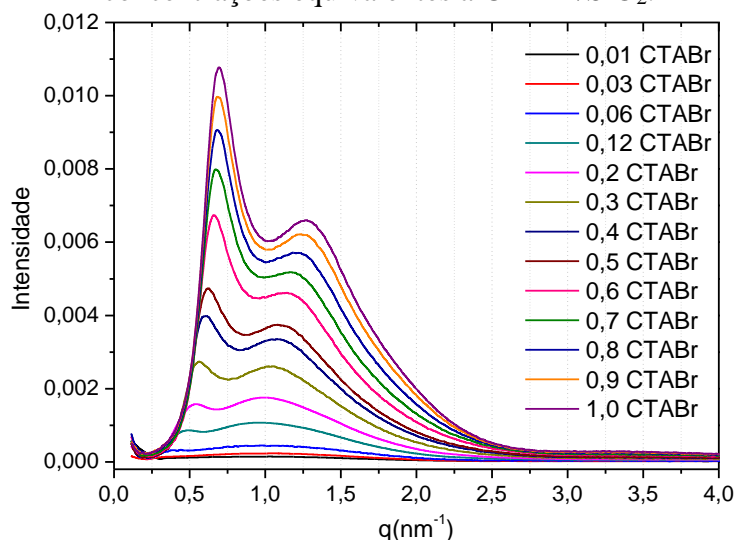
**Figura 5.25.** Curva de espalhamento de raios X de uma dispersão aquosa de CTABr (ASWAL *et al.*, 2004).



Na Figura 5.26 são apresentadas as curvas para as composições equivalente CTABr/SiO<sub>2</sub> de 0,01 a 1,0. O surgimento de dois picos começa a ser observado a partir de 0,12, e ocorre ainda um deslocamento dos máximos das curvas para espalhamentos maiores.

Observa-se que a partir da composição equivalente CTABr/SiO<sub>2</sub> de 0,3 há uma diferença de intensidade entre os picos, sendo que o pico referente à micela fica mais intenso à medida que a concentração de CTABr no meio aumenta (Figura 5.26). Este fato pode ser explicado pela diferença de densidade entre as micelas e os íons. Provavelmente, a maior concentração das micelas provoca um maior grau de espalhamento de radiação que os íons Br<sup>-</sup>.

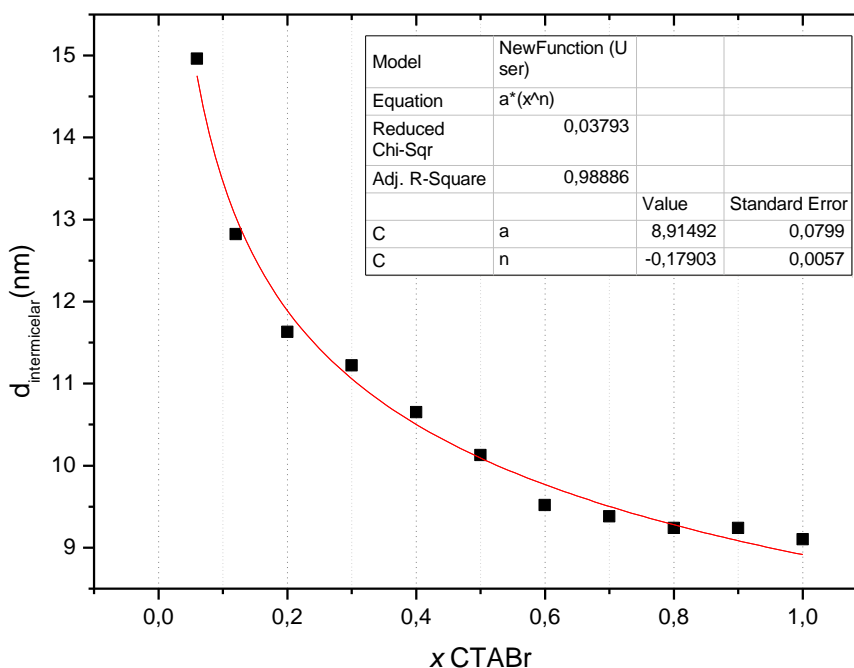
**Figura 5.26.** Curvas de SAXS das dispersões aquosas de CTABr a várias concentrações equivalentes a CTABr/SiO<sub>2</sub>.



Na Figura 5.26 observa-se ainda que, com o aumento da concentração do surfactante há também um deslocamento das curvas para espalhamentos ( $q$ ) maiores. Este efeito pode ser um indicativo da formação de um maior número de micelas e/ou ainda que o número de CTABr por micela esteja aumentando, provocando assim, uma diminuição na distância intermicelar. Resultados semelhantes também foram encontrados pelo grupo.

Na Figura 5.27, pode-se observar que a distância intermicelar, calculado pela Equação 4.9, diminui com o aumento da concentração de CTABr, ou seja, as micelas estão aproximando uma das outras, indicando um aumento do número de micelas no meio reacional. A partir do ponto com  $x = 0,6$  mols de CTABr, a distância intermicelar não sofre tanta variação, sugerindo que o número de  $CTA^+$  nas micelas aumentou sem variar significativamente a distância entre as elas.

**Figura 5.27.** Distâncias intermicelares das dispersões de  $x$  CTABr:130H<sub>2</sub>O.



Em concentração de CTABr muito baixa, as micelas estão bastante dispersas de maneira que a distância entre elas é bastante pronunciada, logo não se tem organização dessas micelas. Esse resultado comprova assim, que o mecanismo de formação das sílicas é o cooperativo.

### 5.1.2 Caracterização das dispersões aquosas de CTABr e Silônio por SAXS

A composição molar da solução utilizada nas sínteses utilizando o silônio seguiu o método de Burkett *et al.* (1996), e foi a indicada na Equação 4.5.

Com o objetivo de analisar o efeito do silônio no meio reacional em fase líquida, variou-se a composição molar de 0,01 a 0,2 de silônio, mantendo-se fixa as demais composições. Esse composto está em solução de metanol (48% m/m), ou seja, no meio reacional haverá também a influência desse álcool. Para melhor compreensão, a composição da fase líquida é apresentada a seguir:

$$0,12 \text{ CTABr}: 130 \text{ H}_2\text{O}: x \text{ silônio}: 21,4x \text{ MeOH}$$

Onde  $x$  é a composição molar de silônio.

A Tabela 5.5 mostra o número de mols existente na solução aquosa de silônio e metanol. As soluções aquosas nas concentrações apresentadas na tabela a seguir foram analisadas por SAXS.

**Tabela 5.5.** Número de mols em solução para a análise de SAXS do silônio e metanol.

$x$	Nº de mols de silônio <sup>a</sup>	Nº de mols de Metanol <sup>a</sup>	Soluto/Solvente <sup>b</sup> (%p/p)	Soluto/Solvente <sup>b</sup> (%mol/mol)
<b>0,01</b>	$4,03 \times 10^{-5}$	$9,36 \times 10^{-4}$	2,075	0,099
<b>0,03</b>	$1,41 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-3}$	2,48	0,11
<b>0,05</b>	$2,21 \times 10^{-4}$	$4,99 \times 10^{-3}$	2,88	0,12
<b>0,1</b>	$4,63 \times 10^{-4}$	$9,67 \times 10^{-3}$	3,87	0,15
<b>0,2</b>	$8,86 \times 10^{-4}$	0,02	5,77	0,21

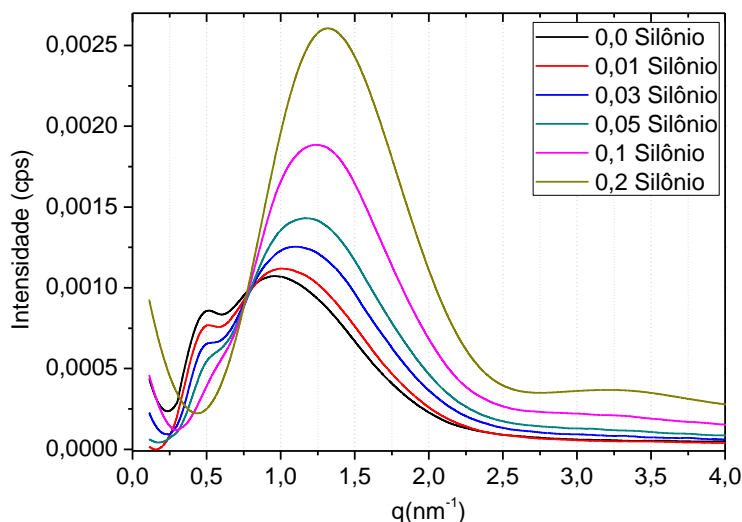
<sup>a</sup> O cálculo do número de mols foi realizado em uma solução com um total de massa em gel de 12 g. O número de mols de CTABr e Água são respectivamente  $5,5 \times 10^{-4}$  e 0,59 mols. <sup>b</sup> Soluto = CTABr + silônio; Solvente = Água + Metanol.

Na Figura 5.28 são mostradas as curvas de SAXS obtidas a partir de dispersões aquosas contendo CTABr e diferentes teores de metanol e silônio. Nessa figura,  $x$  é a

fração molar do silônio conforme indica a Equação 4.5. Observa-se que a intensidade do primeiro pico diminui à medida que a concentração de silônio aumenta no meio, sendo ainda deslocado para maiores valores de espalhamento. Segundo a Equação 4.8, esse comportamento sugere que a distância intermicelar está diminuindo. Como neste meio estão presentes além do CTABr, o metanol e o silônio é de se esperar que estes agentes influenciem no espalhamento. Sabendo que no silônio o ânion que compensa a carga do nitrogênio quaternizado é o cloreto, então, tem-se a influência de dois ânions: brometo e cloreto.

A influência do álcool na micelização do CTABr foi estudada por Lianos e Zana (1980). Segundo os autores, o aumento do teor de álcool diminui a concentração micelar crítica do surfactante, uma vez que ele participa no processo de formação das micelas, ou seja, o metanol estaria atuando como co-surfactante. Porém, essa conclusão provavelmente não é aplicável para as condições da Figura 5.28, uma vez que além do metanol, esse sistema possui também o silônio.

**Figura 5.28.** Curvas de SAXS obtidas a partir de dispersões aquosas contendo 0,12 mols de CTABr e teores variados de silônio.

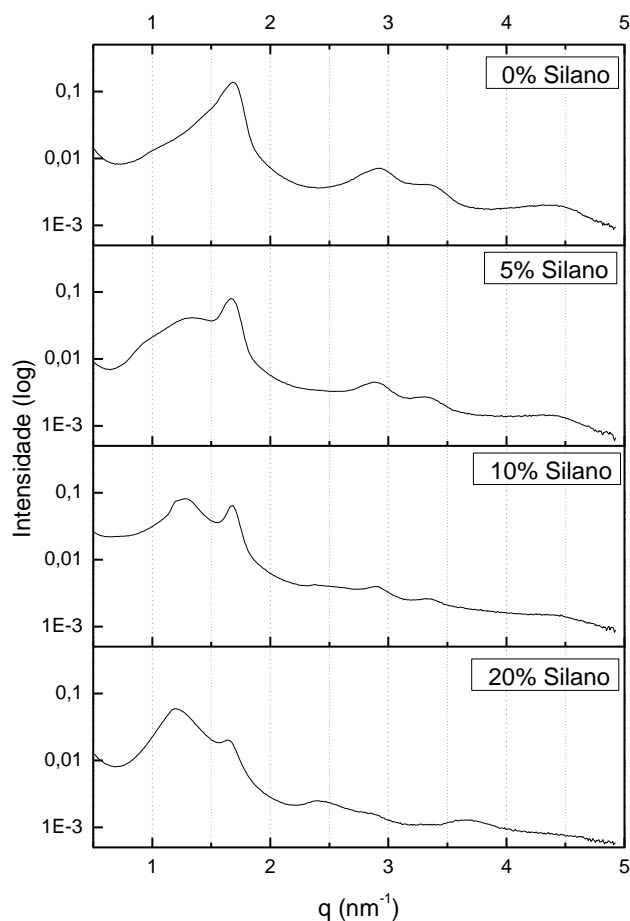


### 5.1.3 Caracterização das sílicas por SAXS

Neste item somente foram analisadas as sílicas sintetizadas pelo método de Burkett *et al* (1996). As composições molares dessas sínteses foram as mesmas empregadas por esses

autores, mudando apenas a fonte de sílica que, além do TEOS, utilizou-se silano ou silônio. Como pode ser verificado no conjunto de curvas de SAXS na Figura 5.29, a semelhança com os difratogramas de raios X respectivos desta sílica (Figura 5.36) também mostra que houve a formação de material mesoporoso.

**Figura 5.29.** Curvas de SAXS das sílicas preparadas com diferentes concentrações molares de silano.

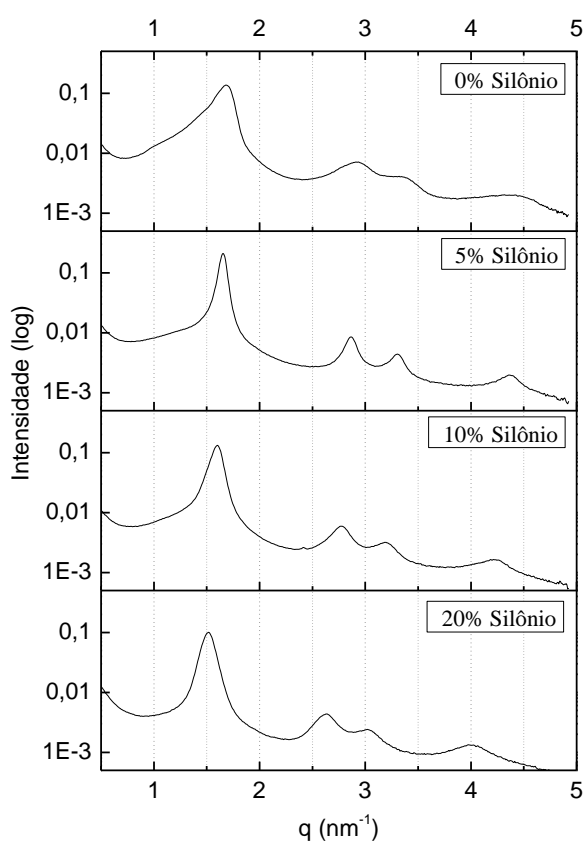


Nessa Figura 5.29, a sílica sintetizada unicamente com TEOS (0% Silano), considerada como amostra de referência, apresenta um pico em  $q = 1,7 \text{ nm}^{-1}$  que é equivalente ao plano (100), na difração de raios X, característico da MCM-41. Conforme a concentração de silano aumenta no meio reacional, a intensidade desse pico diminui e nota-se o surgimento de um novo pico a ângulos de espalhamentos menores, o que sugere, que resultou em um material com poros maiores.



A Figura 5.30 apresenta as curvas de SAXS das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio. Observa-se a formação de materiais mesoporosos, sendo que o pico equivalente ao plano (100), na difração de raio X, sofre um deslocamento para espalhamentos menores. À medida que a concentração de silônio aumenta o pico é deslocado para  $q$  menores, sugerindo que esse composto foi incorporado na estrutura do material, causando um aumento no diâmetro dos poros.

**Figura 5.30.** Curvas de SAXS das sílicas preparadas com diferentes concentrações de silônio.



## 5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS HÍBRIDAS COM SILANO

Os materiais mesoporosos contendo direcionador orgânico no interior de seus poros foram sintetizados conforme as metodologias e condições descritas no item 4.1. O

precursor híbrido silano (hexadeciltrimetoxisilano) foi usado na tentativa de sintetizar materiais mesoporosos por dois métodos.

A seguir estão apresentados os resultados das caracterizações das sílicas híbridas sintetizadas com diferentes teores de silano.

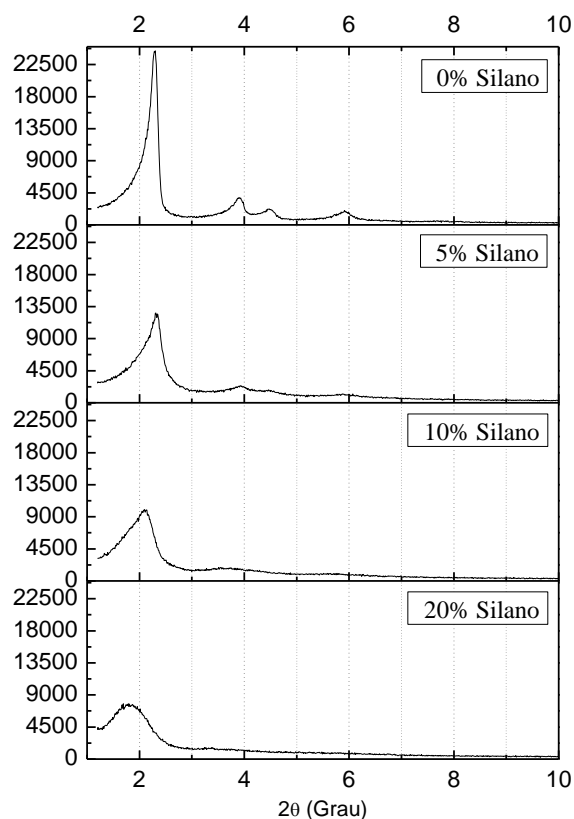
## **5.2.1 Síntese baseada no método de Araújo**

### *5.2.1.1 Difratomia de raio X (DRX)*

As sílicas híbridas sintetizadas pelo método de Araújo *et al.* (2013) modificado pela adição de uma fonte de sílica (silano) apresentaram difratogramas de raios X a ângulos pequenos característicos da estrutura MCM-41. O difratograma de raios X típico da MCM-41 apresenta quatro picos bem definidos, e cada pico é identificado com as difrações dos planos (100), (110), (200) e (210).

Na Figura 5.31 são mostrados os difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas com diferentes concentrações de silano a 30 °C por 2 h. A sílica sintetizada apenas com TEOS, isto é, com 0% de silano, apresenta picos de difração de raios X referentes aos planos (100), (110), (200) e (210), típicos da estrutura MCM-41. Observa-se também que à medida que o teor de silano no meio reacional aumenta, a intensidade do pico referente ao plano de difração (100) diminui, e os picos secundários desaparecem. Na Tabela 5.6, são mostrados os resultados dos parâmetros estruturais de todas as amostras obtidos através das Equações 4.8 e 4.10 utilizando os dados de DRX. Para o cálculo do grau de organização utilizou-se a intensidade do pico do plano principal (100) da amostra de referência.

**Figura 5.31.** Difrátograma de raios X das sílicas sintetizadas com silano.



Analisando o pico de difração referente ao plano (100) de todas as amostras (Figura 5.32), observa-se que houve deslocamentos para valores menores do ângulo  $2\theta$ . Isso significa que o silano está provocando um aumento na distância interplanar da sílica (Tabela 5.6). Quanto ao GO, observa-se que as sílicas perdem a organização conforme aumenta o teor de silano na mistura reacional. A desorganização dos materiais sugere que o silano foi incorporado na estrutura das sílicas.

**Tabela 5.6.** Parâmetros estruturais dos materiais obtidos pelo método de Araújo *et al.* (2013).

Amostras	$2\theta$	$d_{100}(\text{nm})^*$	GO(%)**
<b>0% Silano</b>	2,25	1,96	100
<b>5% Silano</b>	2,24	1,97	56
<b>10% Silano</b>	2,09	2,11	51
<b>20% Silano</b>	1,89	2,34	39

\*Dados calculados pela Equação de Bragg.

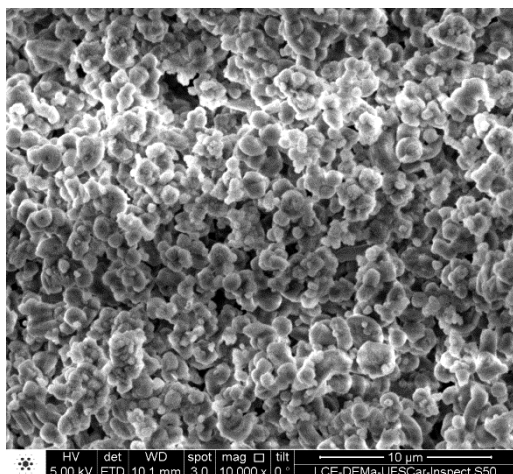
\*\*A amostra 0% silano foi utilizada como base para o cálculo do GO (%).

5.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

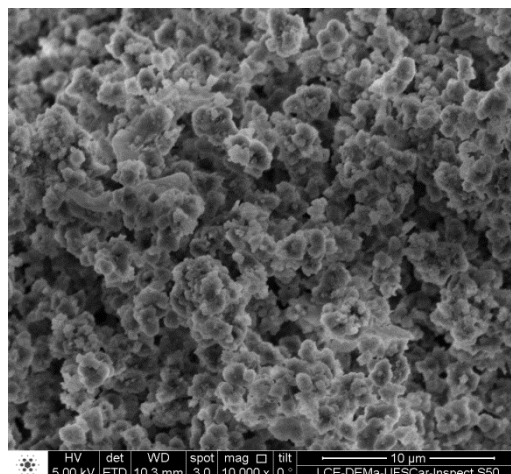
Na Figura 5.32 mostramos as imagens de MEV das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano. De uma visão geral as sílicas possuem um formato irregular, porém a sílica sintetizada com 0% de silano apresenta partículas com um formato arredondado. Quando é acrescentado silano no meio reacional de síntese essas partículas têm uma leve diminuição em seu tamanho, mas mantêm o mesmo formato arredondado. Ou seja, o silano ao provocou grandes modificações no formato das sílicas.

**Figura 5.32.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano, a) 0%; b) 5%; c) 10% e d) 20% Silano.

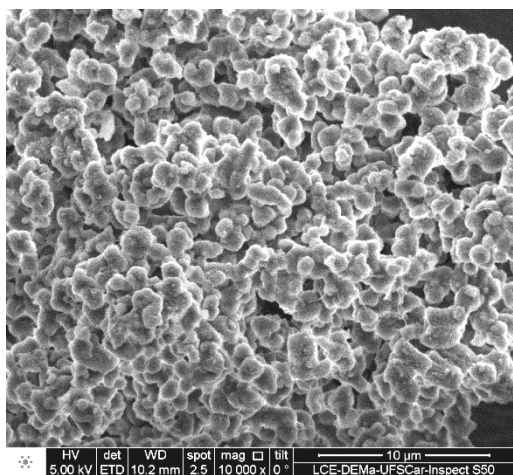
a) 0% Silano



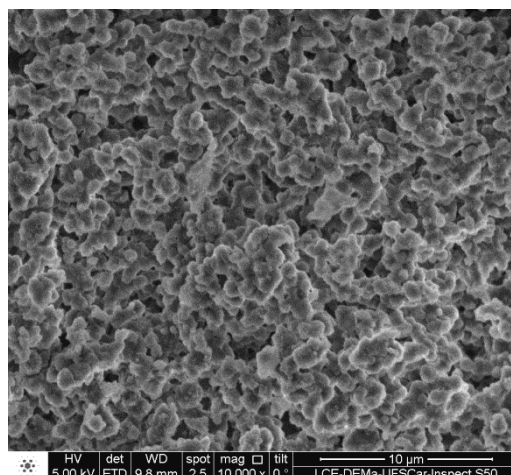
b) 5% Silano



c) 10% Silano



d) 20% Silano



5.2.1.3 Termogravimetria

Na Figura 5.33 são mostrados os termogramas obtidos, em atmosfera oxidante, das sílicas híbridas sintetizadas na presença de diferentes teores de silano. Na Figura 5.33a estão indicadas as regiões de perda de massa onde ocorrem os distintos eventos térmicos: na região I (até ~120 °C), ocorre a saída de água que estava fisissorvida na superfície da sílica; segundo Kleitz e outros, na região II (entre 120 e ~320° C) ocorre principalmente a decomposição dos cátions orgânicos por degradação de Hoffmann, a fragmentação da cadeia carbônica e a oxidação parcial desses fragmentos; na região III (entre 320 e 420 °C) ocorre a maior parte da oxidação dos fragmentos vindos da segunda região; na última região (IV), a condensação de grupos silanóis proporciona a saída de mais moléculas de água. Na Tabela 5.7 são mostradas as perdas de massa de cada região descrita anteriormente. Observa-se que, com o aumento do teor de silano na mistura reacional, as sílicas resultantes tendem a uma maior perda de massa: para a sílica preparada com 0% de silano a perda total foi de aproximadamente 55%, enquanto que para a sílica preparada com 10% de silano houve uma perda de 65% de massa (Figura 5.33a). Portanto, esse aumento na perda de massa deve ser decorrente da incorporação do silano na estrutura da sílica.

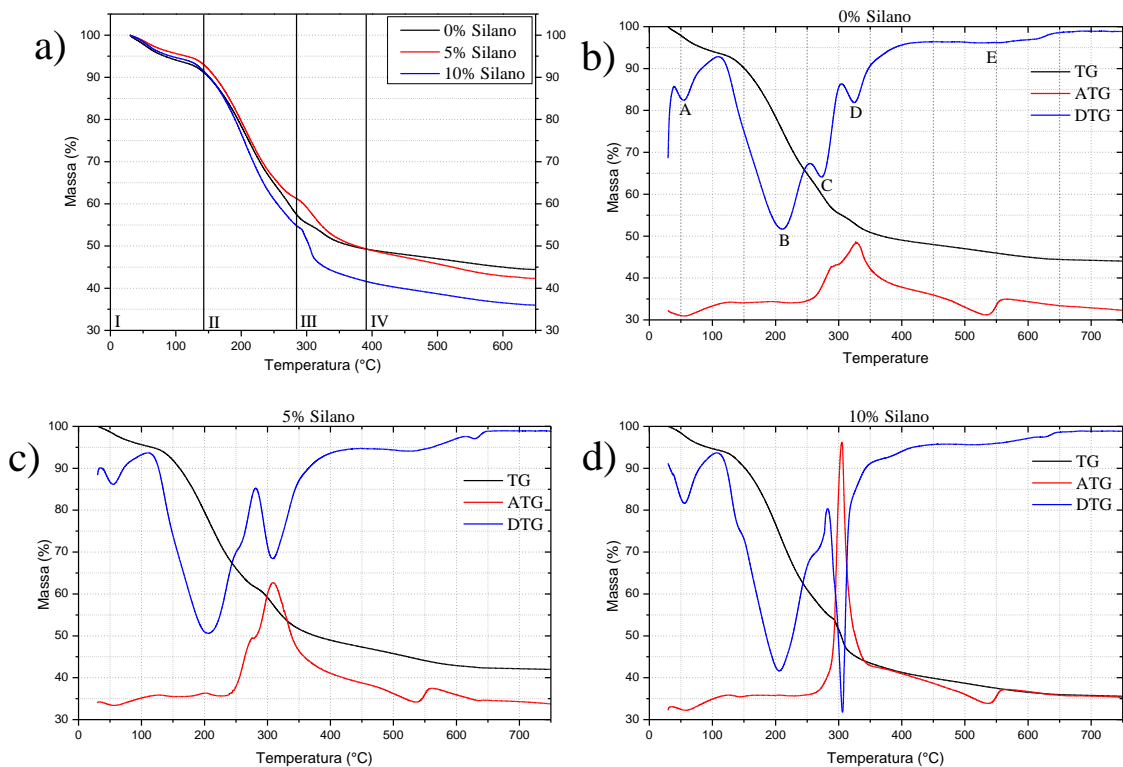
**Tabela 5.7.** Perdas de massas referentes a cada região para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano.

Amostras	Perda de massa referente a cada região (%)				Perda total de massa (%)
	I	II	III	IV	
0% Silano	8,6	33,8	8,3	5,2	55,9
5% Silano	6,8	31,8	12,0	7,3	57,9
10% Silano	8,3	36,6	13,4	5,0	63,3

Nas Figuras 5.33b-d estão apresentadas as derivadas das perdas de massa (DTG), bem como as referentes à análise térmica diferencial (DTA) das sílicas preparadas com diferentes teores de silano. Para melhor identificação dos eventos térmicos, na Figura 5.33b estão indicados os máximos de DTG respectivos. Nessa figura, o pico A formado na

região I que é atribuída à perda de água fisissorvida, coerentemente, possui um caráter endotérmico na curva de DTA. A região II apresenta dois picos, B e C, relativos à perda de massa. O primeiro deve ser decorrente a degradação de Hoffmann e fragmentação da cadeia carbônica, ambas ligeiramente endotérmicas. O segundo pico, ao contrário, é exotérmico, correspondendo à oxidação parcial desses produtos. O pico D, na região III, é altamente exotérmico, e, segundo Kleitz, é decorrente da oxidação total dos compostos orgânicos ainda presentes, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Finalmente, na região de  $530^\circ\text{C}$  há um ombro largo, com um pico endotérmico, decorrente da condensação dos grupos silanóis. Essas atribuições se mantêm nas Figuras 5.33c-d, variando, no entanto, em suas intensidades.

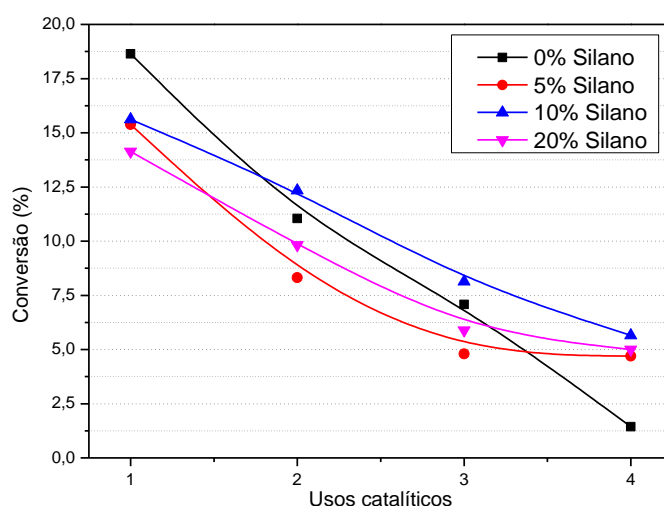
**Figura 5.33.** Termograma em atmosfera oxidante, das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano.



## 5.2.1.4 Avaliação Catalítica

Na Figura 5.34 são mostradas as curvas de conversão do acetato de etila na presença de metanol em etanol e acetato de metila utilizando catalisadores sintetizados com diferentes teores de silano. O catalisador sintetizado unicamente com TEOS, 0% silano, mostrou-se ativo mesmo à temperatura ambiente (30 °C) e a baixo tempo de reação. Porém, os usos sucessivos desse catalisador provocaram a diminuição na conversão aos produtos. Segundo Martins *et al.* (2006) essa desativação é causada principalmente pela lixiviação dos cátions  $\text{CTA}^+$  para o meio reacional, provocando a desativação do sítio básico  $\text{SiO}^-$ . Segundo Kubota *et al.* (2004), a catálise com a sílica CTA-MCM-41 ocorre principalmente na boca do poro dessa sílica. Devido à fraca interação dos cátions  $\text{CTA}^+$  com o ânion silóxi, a lixiviação ocorre facilmente, especialmente em solventes polares próticos como é o caso do metanol, ocasionando a desativação do catalisador (Figura 5.35). Segundo Hoffmann *et al.* (2006), há vários agentes de co-condensação cujo grupo orgânico incorporado à sílica aponta para o interior dos poros. Nesse sentido, o silano poderia ser um dos agentes que evitaria a saída do  $\text{CTA}^+$  através da interação de suas caudas, que contem 16 átomos de carbono, com a micela que está no interior dos poros.

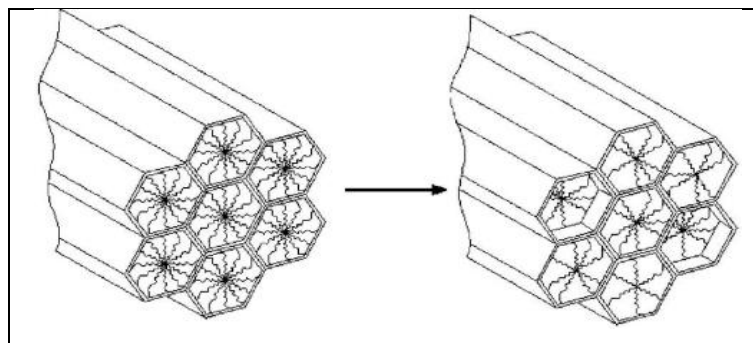
**Figura 5.34.** Avaliação catalítica das sílicas sintetizadas pelo método de Araújo *et al.* (2013).



A Figura 5.34 mostra que a adição do grupo funcional, silano, ocasionou uma diminuição na conversão dos reagentes. Aumentando-se o teor de silano para 20%, a conversão inicial é de aproximadamente 13%, não sendo muito diferente para os demais teores. Para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano, observa-se apenas uma

pequena melhora na estabilidade catalítica dos catalisadores. Dessa forma, a interação com as caudas não foi suficiente para impedir a lixiviação dos cátions  $\text{CTA}^+$ , e manter os sítios básicos silóxi.

**Figura 5.35.** Lixiviação dos cátions presentes na boca dos poros da CTA-MCM-41 (MARTINS, 2006).



## 5.2.2 Síntese baseada no método de Burkett

### 5.2.2.1 Difractometria de raios X

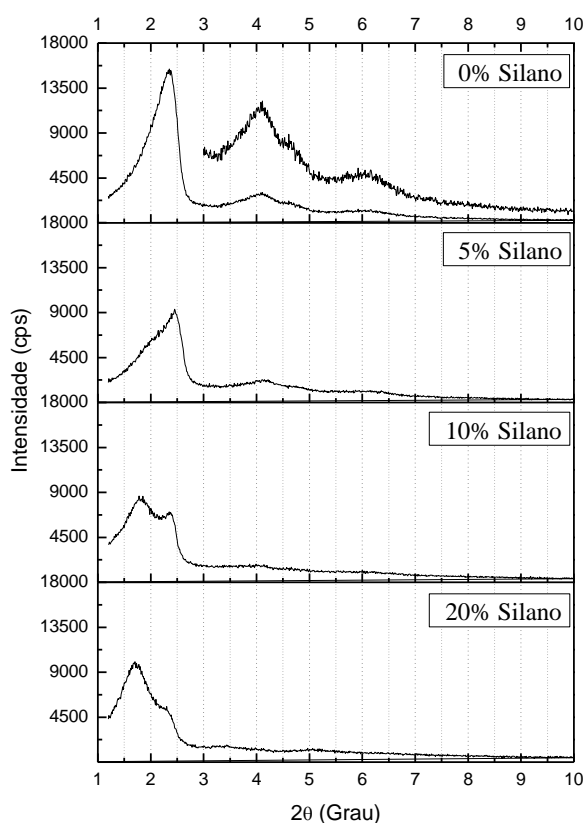
As sílicas sintetizadas pelo método de Burkett *et al.* (1996), alterando a fonte de sílica e o tempo de síntese (Equação 4.5), apresentaram difratogramas de raios X a ângulos pequenos com algumas características da estrutura MCM-41 e de outros materiais mesoporosos.

Na Figura 5.36 são mostrados os difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas usando o silano, variando sua concentração, em uma temperatura de síntese de 30 °C e tempo de 2 h. O material com 0% de silano, considerado o material de referência, apresenta picos de difração de raios X em regiões características da estrutura MCM-41. Com o acréscimo da concentração de silano na mistura reacional observa-se a formação de um segundo pico em valores menores do ângulo  $2\theta$ . A presença deste pico provavelmente devido à incorporação da cadeia carbônica da estrutura do silano  $\text{C}_{16}$  na micela, proporcionando a formação de poros com diâmetro maior na sílica precipitada.



Segundo Hoffmann e colaboradores (2006), concentrações elevadas de sílicas que contem esses grupos orgânicos podem resultar em materiais desorganizados, devido ao favorecimento de reações de homocondensações (condensação de grupos Si-OH ou Si-OR), ocorrendo assim uma distribuição não uniforme desses grupos na sílica.

**Figura 5.36.** Difratogramas de raios X para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano.

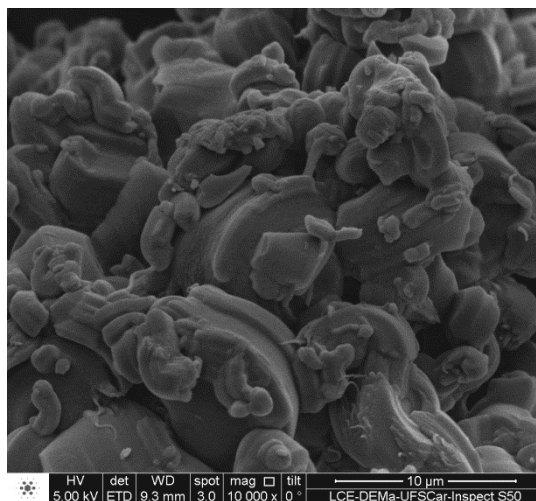


#### 5.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

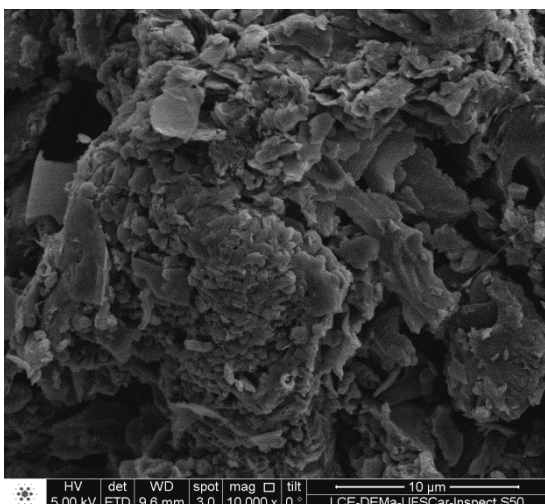
A Figura 5.37 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano. Esta análise foi realizada a fim de verificar se o silano poderia modificar a morfologia das sílicas. De maneira geral, observa-se que as sílicas possuem um formato irregular, ou seja, a presença de silano não influenciou no formato das partículas.

**Figura 5.37.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano, a) 0% silano, b) 10% silano, c) 20% silano.

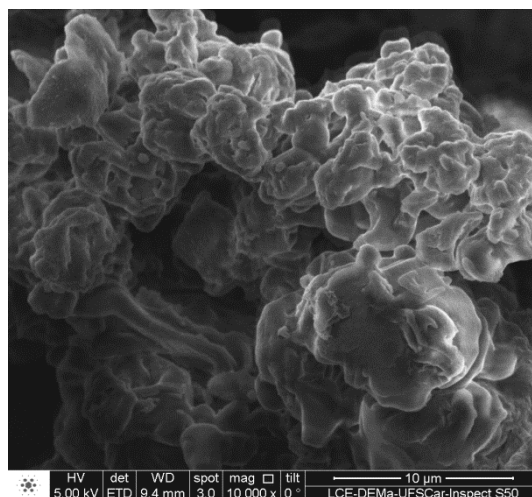
a) 0% silano



b) 10% silano



c) 20% silano

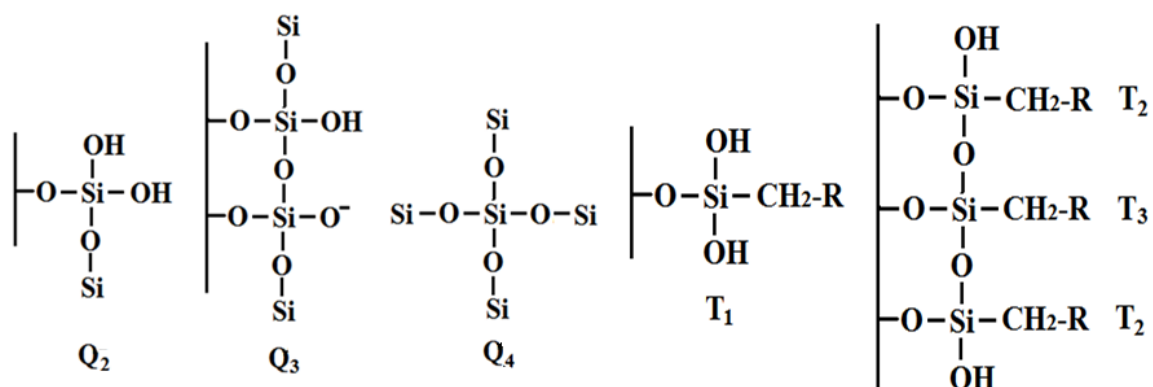


### 5.2.2.3 Ressonância magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$ (RMN de $^{29}\text{Si}$ )

A incorporação do silano na fase sólida e os tipos de ligações químicas ali presentes podem ser determinadas pela espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . A Figura 5.38 mostra a estrutura química característica das espécies de silício que podem ser encontradas na superfície da sílica modificada (ALBERT, K. BAYER, E., 1991). A letra T representa um átomo de silício ligado a um carbono. O índice  $T_i$  indica que esse silício tem  $i$  átomos de

silício na sua vizinhança. O mesmo vale para a letra Q, mas nesse caso não há ligação Si-C.

**Figura 5.38.** Estrutura química das espécies de silício (ALBERT, K. BAYER, E., 1991).



A Figura 5.39 apresenta os espectros de MAS-RMN de <sup>29</sup>Si de três sílicas híbridas, obtidos com desacoplamento (DP = *decoupled*) ou com polarização cruzada de H (CP = *cross polarization*), sintetizadas com diferentes teores de silano. O espectro de <sup>29</sup>Si da sílica MCM-41 sintetizada sem o silano e com desacoplamento (Figura 5.39a) apresenta um sinal em torno de -112 ppm e outro em -100 ppm, atribuídos aos átomos de silício que possuem 4 ou 3 átomos de silício na sua vizinhança, respectivamente (SINDORF, D.W; MACIEL, G.E., 1981). A ressonância por polarização cruzada de hidrogênio ocasiona uma intensificação do sinal do <sup>29</sup>Si que tenha o hidrogênio na sua vizinhança e dessa forma é possível identificar se os átomos de silício estão próximos, ou não, a átomos de hidrogênio (ZHAO, X.S. *et al.* 1997). Na Figura 5.39<sup>a</sup>, observa-se a diferença entre os espectros DP/ e CP/MAS da sílica sintetizada sem o silano e verifica-se que, ao contrário de Martins *et al.* (2006) a intensidade dos sinais Q<sub>3</sub> aumenta significativamente. Isso significa que MCM-41 preparada neste trabalho, pelo método de Burkett *et al.* (1996) possui mais grupos silanóis. Possivelmente eles tenham sido formados por lixiviação do cátion CTA<sup>+</sup> e hidrólise do ânion silóxi durante a lavagem da sílica híbrida (Equação 5.14). A diferença nas propriedades de ambas sílicas possivelmente se deve às diferentes composições da mistura reacional empregadas na síntese. Comportamento similar de intensificação do sinal Q<sub>3</sub>

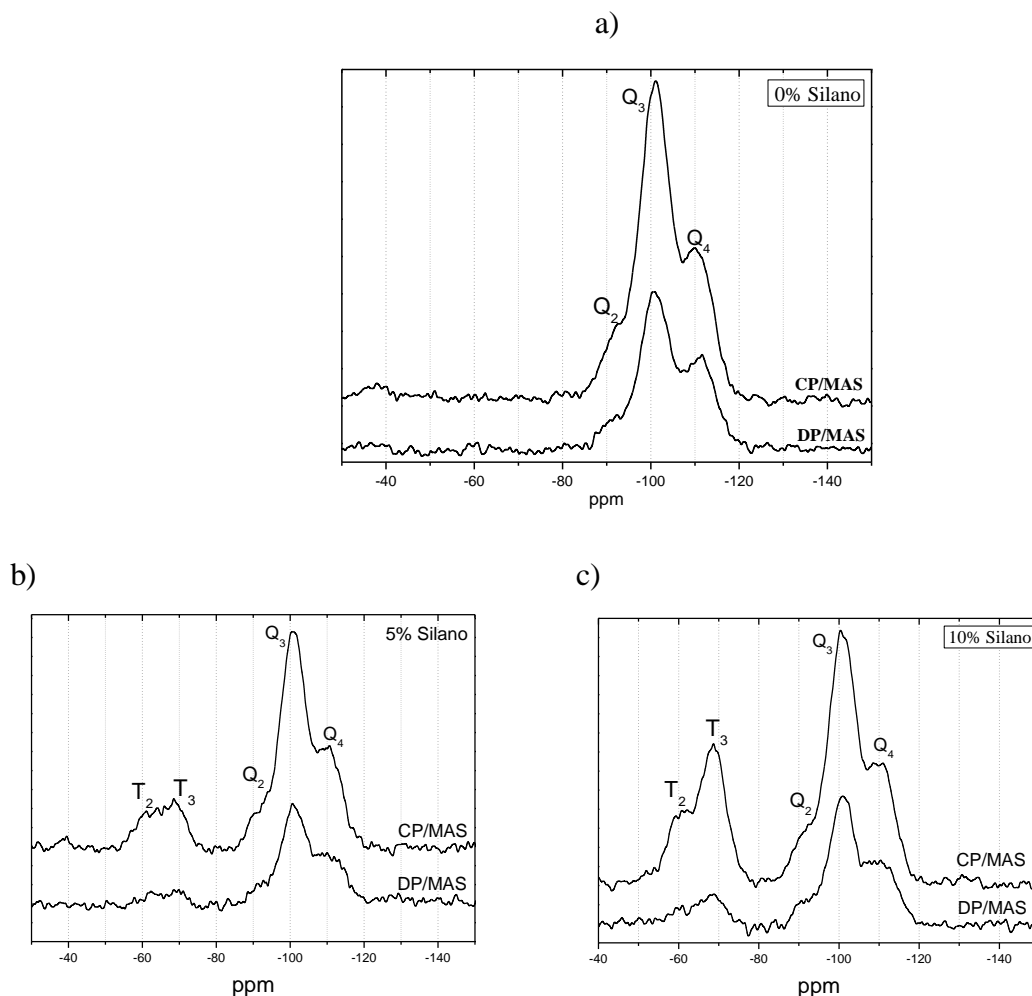
ocorreu também com as sílicas preparadas na presença de 5 e 10% de silano (Figuras 5.39b e 5.39c).



As Figuras 5.39b e 5.39c apresentam os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras contendo 5 e 10% de silano, respectivamente, com e sem polarização cruzada com hidrogênio. Nos espectros obtidos com DP, e mais intensamente nos espectros com CP, nota-se a presença de sinais adicionais na região entre -70 e -60 ppm, indicados por T<sub>3</sub> e T<sub>2</sub>. Segundo Albert e Bayer (1991), a letra T significa que os sinais são oriundos de um átomo de silício do tipo Si-C. Portanto, esses sinais confirmam que o silano foi incorporado à estrutura da sílica.

A quantificação do teor de silício presente na sílica híbrida que foi oriundo do silano foi calculada pela Equação 4.13, onde as áreas utilizadas foram obtidas pelo espectro de DP/MAS. Os resultados mostraram que a percentagem de T<sub>Si-C</sub> em relação à quantidade de SiO<sub>2</sub> total na estrutura foi de ~10% e ~17% para os materiais com 5% e 10% de silano, respectivamente. Ou seja, o aumento do teor de silano na mistura reacional proporcionou uma maior incorporação deste grupo na sílica. No entanto, a porcentagem de silício oriundo do silano na sílica foi muito maior que o existente na mistura reacional. Esse resultado pode ser devido à maior facilidade de hidrólise do silano, visto ser um éster metílico e o TEOS um éster etílico (Bernards, T.N.M.; Van Bommel, M.J.; e Boonstra, A.H., 1991).

**Figura 5.39.** Espectros de DP/ e CP/MAS RNM do  $^{29}\text{Si}$  das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano: (a) 0% silano, (b) 5% silano e (c) 10% silano.

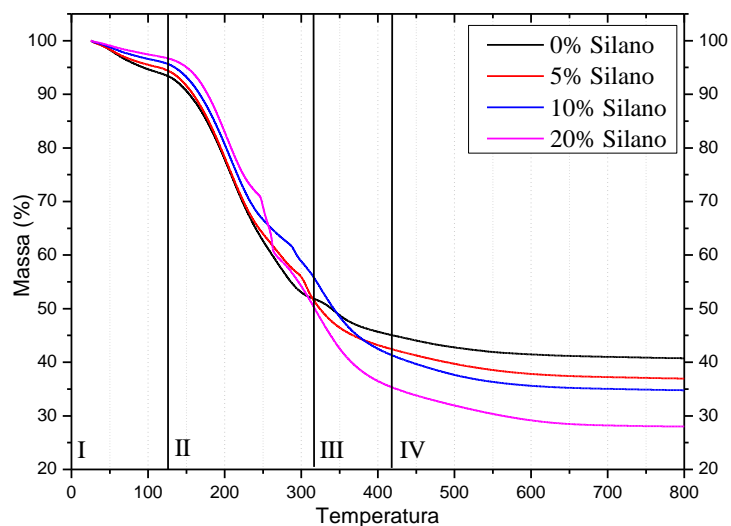


#### 5.2.2.4 Termogravimetria

A Figura 5.40 apresenta os termogramas obtidos em atmosfera oxidante, das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano, onde são indicadas as regiões de perda de massa em que ocorrem os eventos térmicos descritos no tópico anterior. A Tabela 5.8 mostra as perdas de massa das sílicas em cada região. Para a amostra preparada com 0% de silano, a perda de massa total foi de aproximadamente 60%, enquanto que para a sílica preparada com 20% de silano houve uma perda de 72%. Essa diferença de perda de massa

pode ser associada à incorporação do silano nos materiais sintetizados, ou seja, à medida que aumenta o teor de silano no meio reacional, há uma maior perda de massa.

**Figura 5.40.** Termograma obtido em atmosfera oxidante das sílicas contendo diferentes teores de silano.



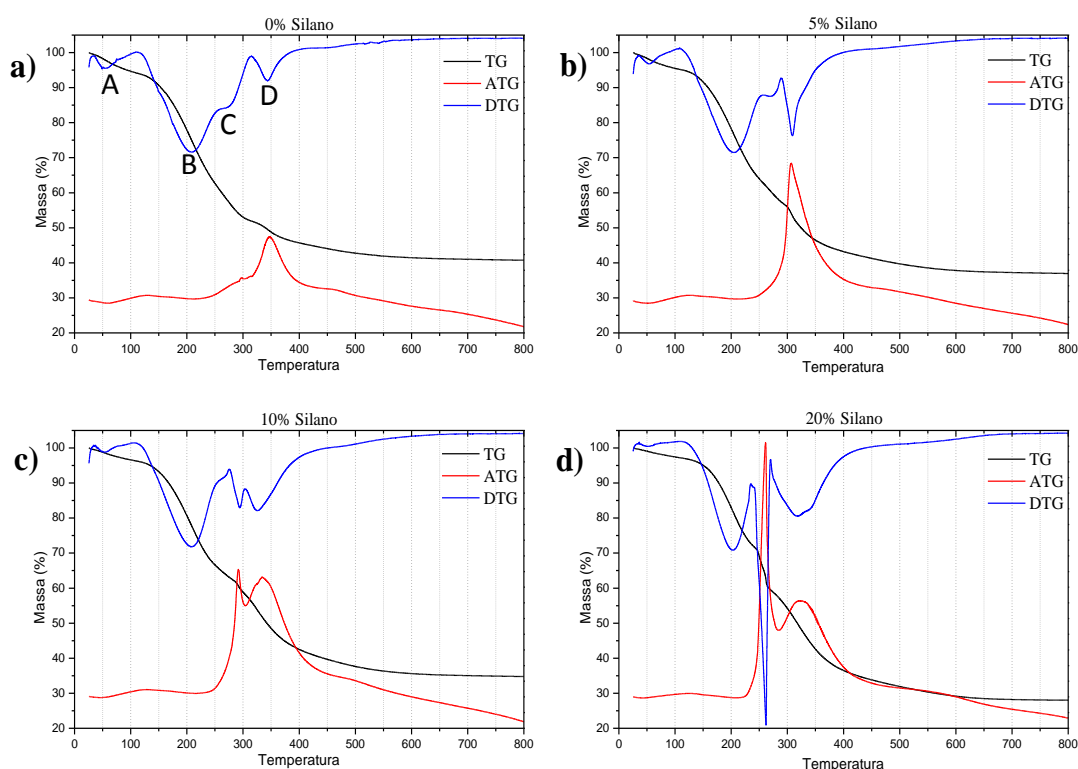
**Tabela 5.8.** Perdas de massas referentes a cada região para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano.

Amostras	Perda de massa referente a cada região (%)				Perda total de massa (%)
	I	II	III	IV	
0% Silano	6,5	41,7	6,7	4,3	59,2
5% Silano	5,5	43,1	8,9	5,5	63,0
10% Silano	4,3	40,1	14,2	6,6	65,2
20% Silano	3,2	46,8	14,6	7,3	71,9

A Figura 5.41 apresenta as derivadas das perdas de massa e a análise térmica diferencial das sílicas preparadas com diferentes teores de silano. O pico A formado na região I que é atribuída à perda de água fisissorvida, coerentemente, possui um caráter endotérmico. Os picos B e C, ambos na região II, apresentam caráter ligeiramente

endotérmico e altamente exotérmico, respectivamente. O primeiro deve ser decorrente da degradação de Hoffmann e fragmentação da cadeia carbônica do silano, ambas ligeiramente endotérmicas. O segundo pico, ao contrário, é exotérmico, correspondendo à oxidação parcial desses produtos. O pico D, na região III, é altamente exotérmico, e, segundo Kleitz *et al.* (2001), é decorrente da oxidação total dos compostos orgânicos ainda presentes, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Essas atribuições se mantêm nas Figuras 5.41b-d, variando, no entanto, em suas intensidades e ainda há um pequeno deslocamento para menores temperaturas.

**Figura 5.41.** Derivadas das perdas de massa (DTG) e suas análises térmicas diferenciais (ATG) das sílicas com diferentes teores de silano.



### 5.2.2.5 Fisissorção de Nitrogênio

Segundo CHEN *et al.* (1997), a isoterma da MCM-41 apresenta um perfil de curva que caracteriza-se como sendo do tipo IV. Esse tipo de isoterma apresenta quatro regiões:

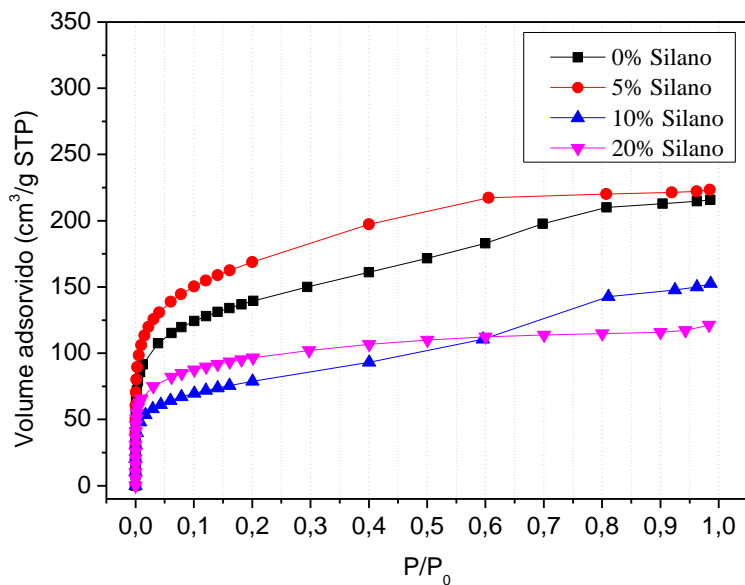
1) em baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,02$ ) ocorre adsorção devido ao preenchimento de microporos; 2) em seguida ocorre um aumento no volume adsorvido devido à adsorção na monocamada e multicamadas sobre a superfície do material, incluindo a superfície dos mesoporos; 3) aumento do volume adsorvido a pressões relativas intermediárias ( $P/P_0$  entre 0,2 e 0,5) com o ponto de inflexão atribuído ao fenômeno de condensação capilar de  $N_2$  nos mesoporos. Nesse ponto, com pouca variação de pressão o volume do gás adsorvido ocorre um súbito aumento devido à condensação das moléculas de  $N_2$  abaixo da pressão de vapor. O adsorbato líquido preenche os mesoporos até que a inclinação da curva diminui e segue-se uma adsorção praticamente constante com o aumento de  $P/P_0$ . Esse comportamento é típico de materiais mesoporosos da família M41S (Ajaikumar & Pandurnagan, 2008).

A Figura 5.42 mostra as isotermas das sílicas calcinadas. A amostra sintetizada com 0% de silano apresenta uma leve indicação de mesoporosidade, porém não apresenta comportamento, como descrito anteriormente, para o material mesoporoso do tipo MCM-41. Esta sílica mostra mesoporos mal formados, isto que pode ser comprovado quando se compara as Figuras 5.43 e 5.36, pois após a calcinação a sílica perdem-se os picos secundários e o pico referente ao plano (100) diminui de intensidade.

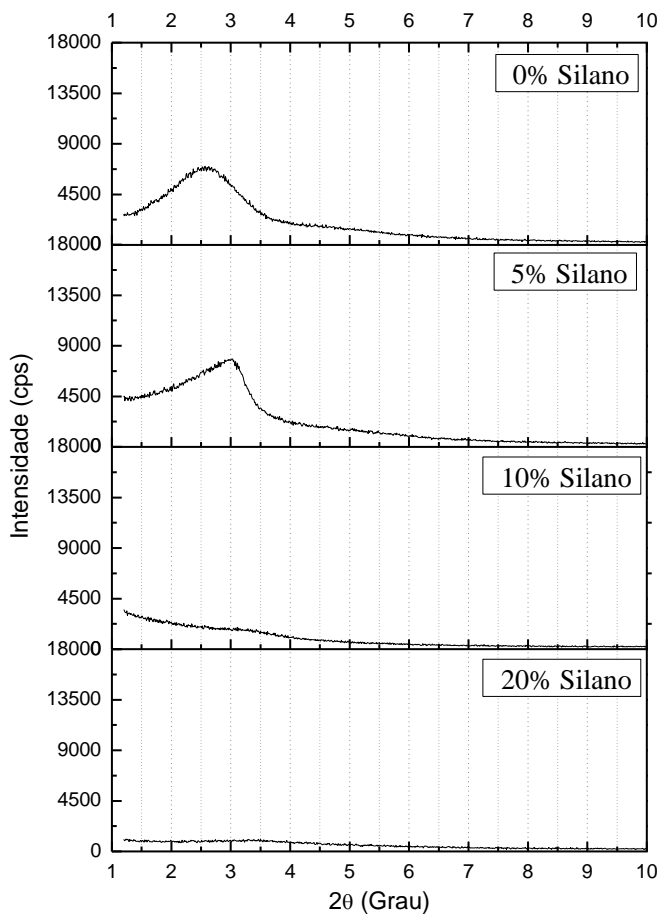
Para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano, os perfis de curva apresentam uma leve rampa de preenchimento de mesoporos (Figura 5.42). Essas sílicas mostram-se instáveis estruturalmente, sendo que após a calcinação (Figura 5.43) perdem totalmente os picos de difração apresentados nos materiais tal como sintetizados. Isso ocorre para materiais pouco estruturados, com paredes finas, que durante o processo de calcinação, perdem a pilarização proporcionada pelo sistema orgânico.



**Figura 5.42.** Isotermas de Fisissorção de N<sub>2</sub> das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano calcinadas.



**Figura 5.43.** DRX das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano calcinadas.

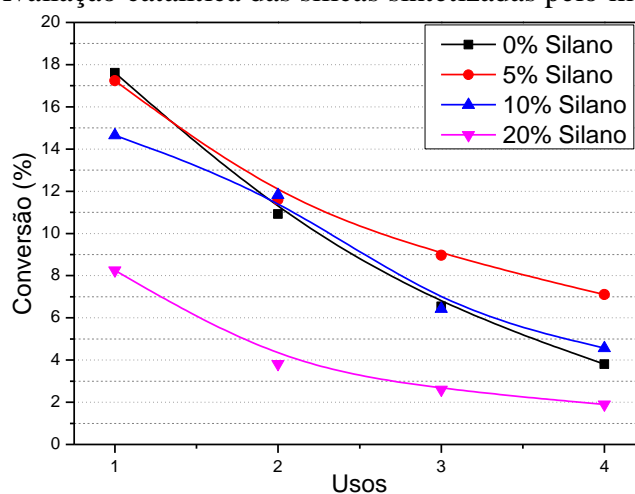


#### 5.2.2.6 Avaliação catalítica

As sílicas sintetizadas pelo método de Burkett *et al.* (1996) foram avaliadas cataliticamente pela reação modelo de transesterificação de acetato de etila para verificar o comportamento dos diversos materiais com diferentes teores de silano. Para observar a variação da atividade e estabilidade catalítica, foram utilizadas as mesmas condições anteriores, ou seja, uma baixa concentração mássica de catalisador (4 % m/m), temperatura reacional de 30 °C e tempo de reação de 10 min.

Na Figura 5.44 são mostradas as curvas da conversão de acetato de etila em acetato de metila para os catalisadores sintetizados com diferentes teores de silano. Comparando com a sílica obtida pelo método de Araújo *et al.* (2013) (Figura 5.34), observa-se que a sílica sintetizada com 0% de silano apresentou atividade catalítica inicial similar, em torno de 18%, mesmo à temperatura ambiente e baixo tempo de reação. No entanto, a reutilização desse catalisador provocou a diminuição na conversão do acetato de etila, causada principalmente pela lixiviação dos cátions  $\text{CTA}^+$  para o meio reacional, o que ocasionou a desativação do sítio básico  $\text{SiO}^-$ . Após o 4º uso, o catalisador preparado pelo método Burkett é ligeiramente mais ativo que o de Araújo. Como explicado no tópico anterior, a catálise com a sílica CTA-MCM-41 ocorre principalmente na boca do poro dessa sílica. Nesse sentido, o silano poderia ser um dos agentes que poderiam dificultar a saída do  $\text{CTA}^+$ , pela interação de suas caudas com aqueles no interior dos poros.

A adição de silano na mistura reacional de síntese provocou a diminuição na conversão inicial do reagente. Essa queda na conversão pode ser atribuída à maior dificuldade de acesso dos reagentes ao ânion silóxi, devido à presença da cauda do silano. Os usos sucessivos desses catalisadores ocasionaram quase que sua total desativação; então a interação entre as caudas do silano e do  $\text{CTA}^+$  não foi suficiente para reter estes últimos na estrutura e dessa maneira manter os sítios básicos  $\text{SiO}^-$ .

**Figura 5.44.** Avaliação catalítica das sílicas sintetizadas pelo método de Burkett.

### 5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COM SILÔNIO

Os materiais mesoporosos contendo direcionador orgânico no interior de seus poros foram sintetizados conforme as metodologias e condições descritas no item 4.1.2. O precursor híbrido silônio foi usado na tentativa de sintetizar materiais do tipo MCM-41 com maior estabilidade catalítica frente à reação de transesterificação.

#### 5.3.1 Síntese baseada no método de Burkett

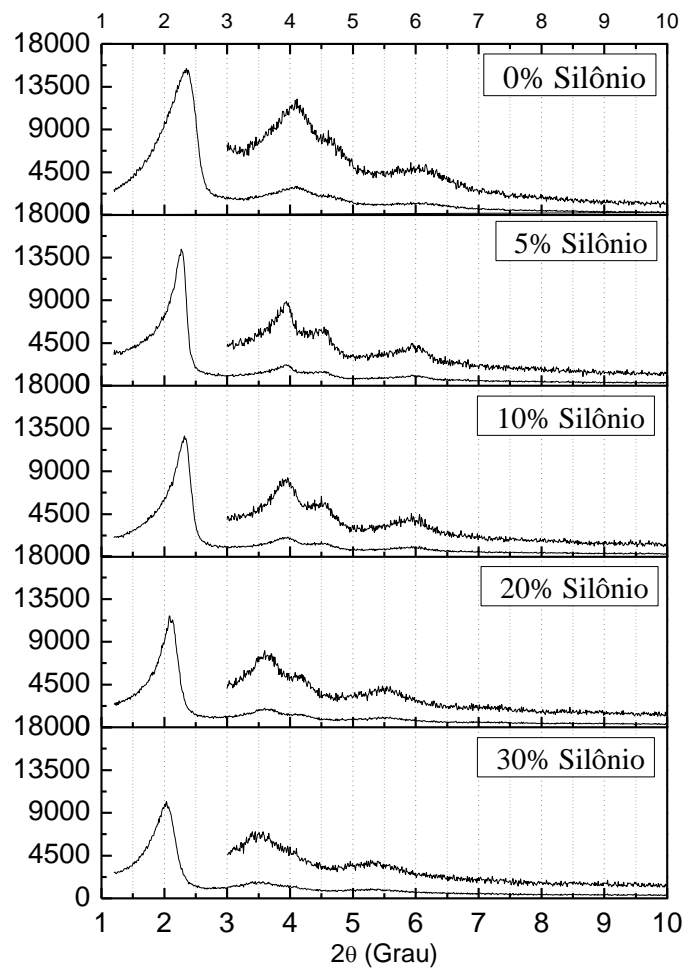
##### 5.3.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 5.45 apresenta o difratograma de raios X das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio. A sílica preparada exclusivamente com TEOS (0% silônio) apresentou difratograma com picos a ângulos pequenos característicos da MCM-41, referentes aos planos (100), (110), (200), (210). À medida que se aumenta o teor de silônio na mistura reacional de síntese, há um deslocamento do pico de difração mais intenso para valores menores do ângulo  $2\theta$ . Isso significa que o silônio está provocando um aumento na distância interplanar da sílica, como apresentado na Tabela 5.9. A Figura 5.45 mostra também que, à medida que aumenta o teor de silônio, o grau de organização destes

materiais, calculada pela Equação 4.10, diminui. Em paralelo, observa-se também que a intensidade dos demais picos característicos da MCM-41 diminui.

De um modo geral, observa-se que as sílicas sintetizadas com silônio apresentaram melhor organização quando comparados com as sílicas sintetizadas com silano, conforme mostra Tabela 5.9.

**Figura 5.45.** Difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio.



**Tabela 5.9.** Distância interplanar e grau de organização dos materiais sintetizados com diferentes teores de silônio.

<b>Amostras</b>	<b>d<sub>(100)</sub>(nm)</b>	<b>GO (%)</b>
<b>0% silônio</b>	3,7	100
<b>5% silônio</b>	3,9	93,7
<b>10% silônio</b>	3,8	82,5
<b>20% silônio</b>	4,2	76,1
<b>30% silônio</b>	4,3	66,2

### 5.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

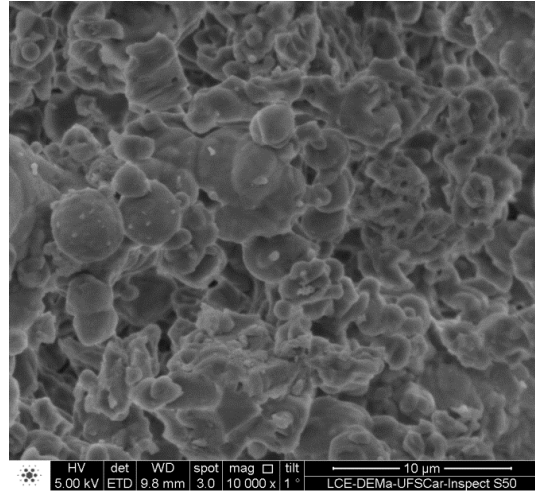
A Figura 5.46 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio. De maneira geral, observa-se que as sílicas possuem um formato irregular. Com o aumento da concentração de silônio na mistura reacional, elas tendem a um formato arredondado. É necessário levar em consideração, entretanto, que o silônio comercial é oferecido em solução de metanol, motivo pelo qual é necessário verificar se o efeito não é decorrente da presença desse álcool, como observado por outros autores (LIU, S. *et al.* 2003). Para isso, foi realizada a síntese de uma sílica adicionando à mistura reacional a mesma quantidade de metanol que estaria presente na que continha 20% de silônio. A imagem de MEV dessa sílica é apresentada na Figura 5.46f, onde se pode verificar que apenas a presença do metanol não foi suficiente para provocar a forma arredondada da sílica que contém, além dele, o silônio (Figura 5.46d).

**Figura 5.46.** MEV das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio: a = 0%, b = 5%, c = 10%, d = 20%, e = 0% silônio (mas com mesmo teor de MeOH que a sílica 6.c).

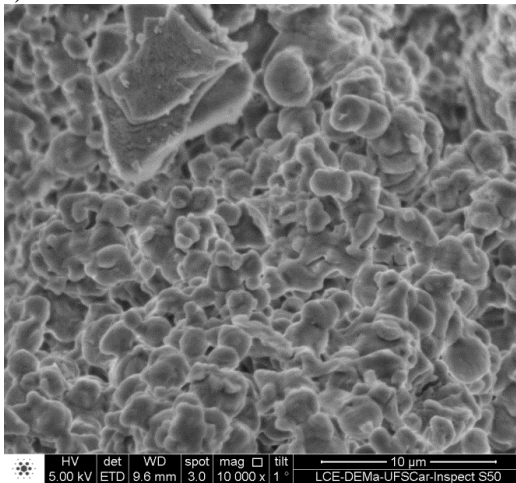
a) 0% silônio



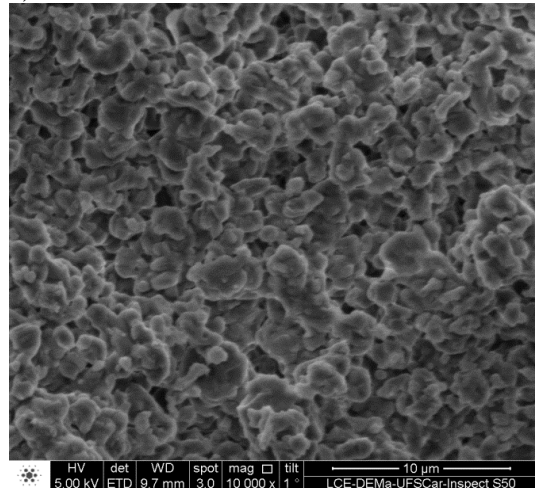
b) 5% silônio



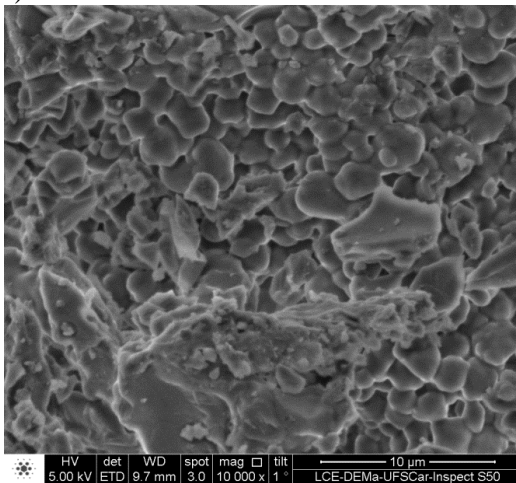
c) 10% silônio



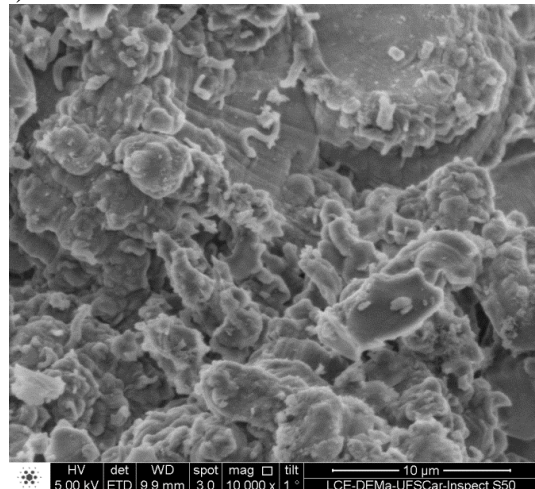
d) 20% silônio



e) 30% silônio



f) Sem silônio e com MeOH



### 5.3.1.3 Ressonância magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$

A Figura 5.47 apresenta os espectros de MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  de três sílicas híbridas, obtidos com desacoplamento (DP = *decoupled*) ou com polarização cruzada (CP = *cross polarization*), sintetizadas com diferentes teores de silônio. O espectro de  $^{29}\text{Si}$  da sílica MCM-41 sintetizada sem o silônio e com desacoplamento (Figura 5.47a) apresenta um sinal em torno de -112 ppm e outro em -100 ppm, atribuídos aos átomos de silício que possuem 4 ou 3 átomos de silício na sua vizinhança, respectivamente (SINDORF, D.W e MACIEL, G.E., 1981). A ressonância por polarização cruzada de hidrogênio ocasiona uma intensificação do sinal do  $^{29}\text{Si}$  que tem aquele elemento na sua vizinhança e dessa forma é possível identificar se os átomos de silício estão próximos, ou não, a átomos de hidrogênio (ZHAO, X.S. *et al.* 1997).

Na Figura 5.47<sup>a</sup>, observa-se a diferença entre os espectros DP/ e CP/MAS da sílica sintetizada sem o silônio e verifica-se que, ao contrário de Martins *et al.* (2006) a intensidade dos sinais  $\text{Q}_3$  aumenta significativamente. Isso indica que a MCM-41 preparada neste trabalho, pelo método de Burkett *et al.* (1996), possui mais grupos silanóis. Possivelmente eles tenham sido formados por lixiviação do cátion  $\text{CTA}^+$  e hidrólise do ânion silóxi durante a lavagem da sílica híbrida (Equação 5.14). A diferença nas propriedades de ambas sílicas possivelmente se deva às diferentes composições da mistura reacional empregadas na síntese. Comportamento similar de intensificação do sinal  $\text{Q}_3$  ocorreu também com as sílicas preparadas na presença de 5 e 10% de silônio (Figuras 5.47b e 5.47c).

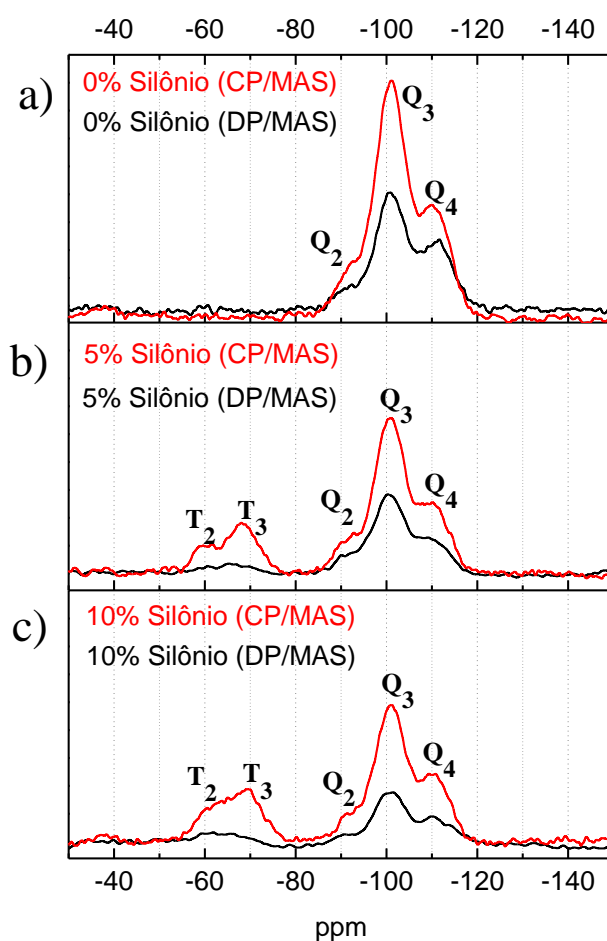
As Figuras 5.47b e 5.47c apresentam os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras contendo 5 e 10% de silônio, respectivamente, com e sem polarização cruzada com hidrogênio. Nos espectros obtidos com DP, e mais intensamente nos espectros com CP, nota-se a presença de sinais adicionais na região entre -65 e -55 ppm, indicados por  $\text{T}_3$  e  $\text{T}_2$ . Segundo Klaus *et al.* (1991), a letra T significa que esses sinais são oriundos de um átomo de silício do tipo Si-C. Portanto, esses sinais comprovam que o silônio foi incorporado à sílica híbrida. Como citado na Metodologia,  $\text{T}_2$  é o sinal do  $^{29}\text{Si}$  pertencente ao grupo Si-C e que contém duas ligações do tipo -O-Si-. Portanto, a quarta ligação desse átomo de silício pode ser de um silanol ou de um ânion silóxi. As intensidades dos

espectros de DP/ e CP/MAS apresentam diferenças significativas, mostrando que os grupos silanóis estão presentes tanto na região de Q quanto na T.

A quantificação do teor de silício presente na sílica híbrida que foi oriundo do silônio foi calculada pela Equação 4.13, onde as áreas utilizadas foram obtidas pelo espectro de DP/MAS. Os resultados mostraram que a percentagem de  $T_{Si-C}$  em relação à quantidade de  $SiO_2$  total na estrutura foi de ~8,2% e ~26,5% para os materiais com 5% e 10% de silônio, respectivamente. Ou seja, o aumento do teor de silônio na mistura reacional proporcionou uma maior incorporação deste grupo na sílica. No entanto, a percentagem de silício oriundo do silônio na sílica foi muito maior que o existente na mistura reacional. Esse resultado pode ser devido à maior facilidade de hidrólise do silônio, visto ser um éster metílico e o TEOS um éster etílico (Bernards, T.N.M.; Van Bommel, M.J.; Boonstra, A.H. 1991).



**Figura 5.47.** Espectros de DP/ e CP/MAS-RMN de  $^{29}\text{Si}$  das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio: (a) 0% silônio, (b) 5% silônio e (c) 10% silônio.



#### 5.3.1.4 Termogravimetria

Na Figura 5.48 são mostrados os termogramas, obtidos em atmosfera oxidante, das sílicas híbridas sintetizadas na presença de diferentes teores de silônio. Na Figura 5.48a e Tabela 5.10 estão indicadas as regiões de perda de massa onde ocorrem os distintos eventos térmicos já discutidos anteriormente. Na Figura 5.48 observa-se que, com o aumento do teor de silônio na mistura reacional, as sílicas tendem a uma maior perda de massa: para a sílica preparada com 0% de silônio a perda total foi de aproximadamente 60%, enquanto que a sílica preparada com 30% de silônio houve uma perda de 73% de

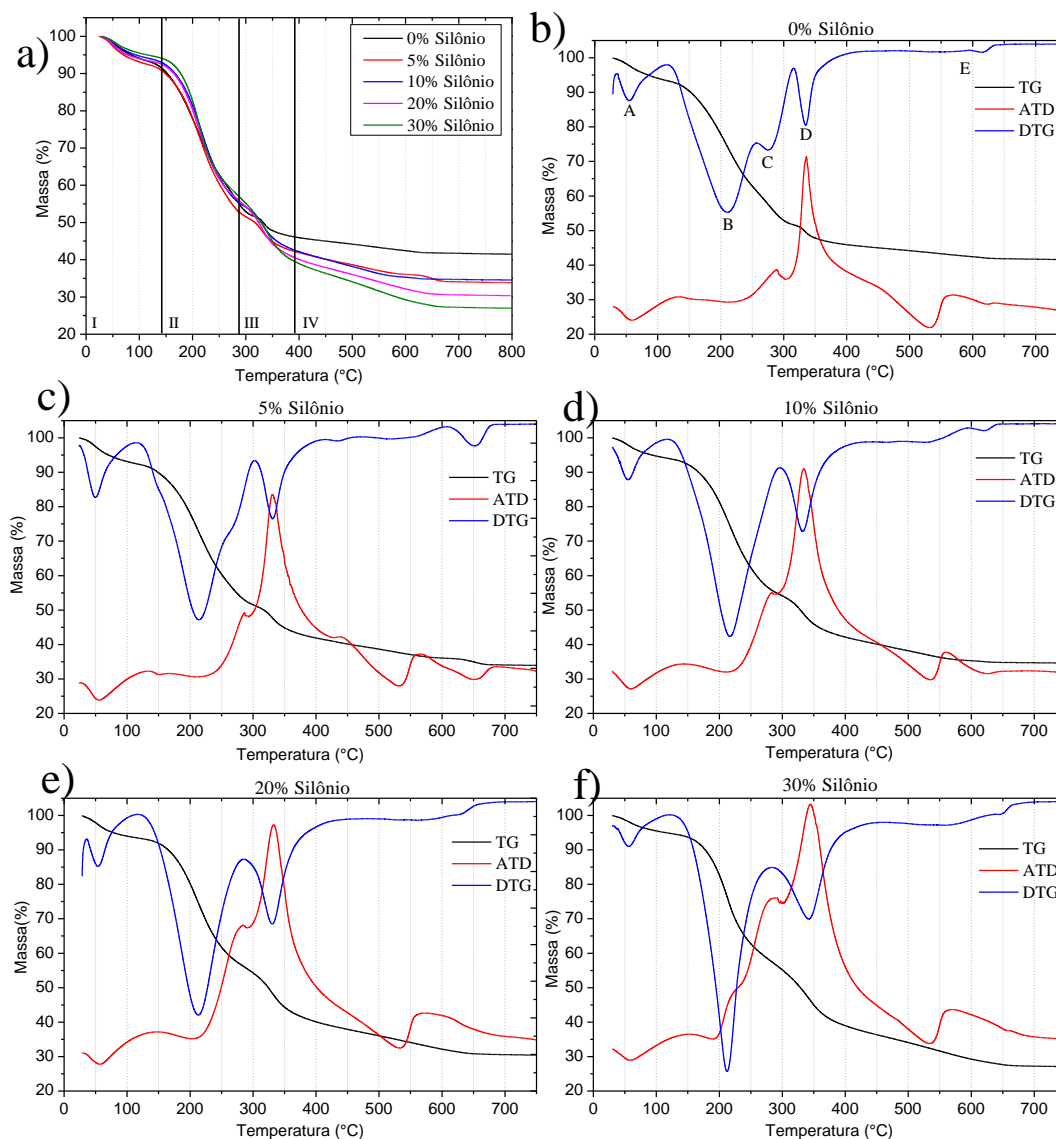
massa. Portanto, esse aumento na perda de massa deve ser decorrente da incorporação do silônio na estrutura da sílica.

**Tabela 5.10.** Perdas de massas referentes a cada região para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio.

Amostras	Perda de massa referente a cada região (%)				Perda total de massa (%)
	I	II	III	IV	
0% Silônio	6,5	41,7	6,7	4,3	59,2
5% Silônio	7,9	42,1	8,7	7,3	66,0
10% Silônio	6,1	41,7	10,7	6,8	65,3
20% Silônio	6,7	41,8	12,2	8,8	69,5
30% Silônio	5,3	42,3	14,4	10,8	72,8

Nas Figuras 5.48b-f estão apresentadas as derivadas das perdas de massa (DTG), bem como as referentes à análise térmica diferencial (ATD) das sílicas preparadas com diferentes teores de silônio. Para melhor identificação dos eventos térmicos, na Figura 8b estão indicados os máximos de DTG respectivos. Nessa figura, o pico A formado na região I que é atribuída à perda de água fisissorvida, coerentemente, possui um caráter endotérmico na curva de DTA. A região II apresenta dois picos, B e C, relativos à perda de massa. O primeiro deve ser decorrente da degradação de Hoffmann e fragmentação da cadeia carbônica do silônio, ambas ligeiramente endotérmicas. O segundo pico, ao contrário, é exotérmico, correspondendo à oxidação parcial desses produtos. O pico D, na região III, é altamente exotérmico, e, segundo Kleitz, é decorrente da oxidação total dos compostos orgânicos ainda presentes, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Finalmente, na região de 530° C há um ombro largo, com um pico endotérmico, decorrente da condensação dos grupos silanóis. Essas atribuições se mantêm nas Figuras 5.48c-f, variando, no entanto, suas intensidades.

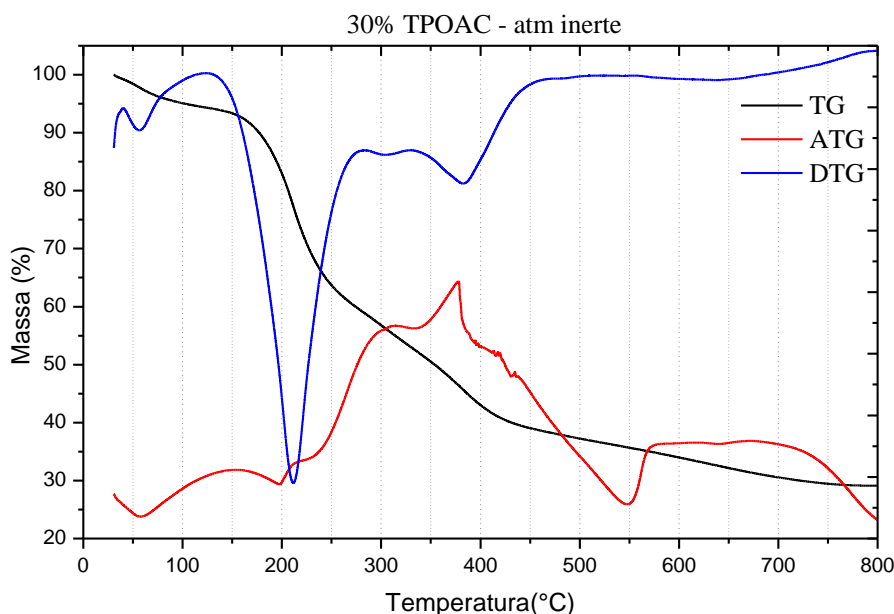
**Figura 5.48.** Termogramas obtidos, em atmosfera oxidante, das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio.



A Figura 5.49 mostra o termograma realizado em atmosfera inerte de  $N_2$  da sílica sintetizada com 30% de silônio. Os eventos descritos anteriormente em atmosfera oxidante, Figura 5.48f, também ocorrem em atmosfera inerte variando, no entanto, as intensidades. Na região III em que ocorre um evento altamente exotérmico (referente ao pico D) devido à combustão na presença de  $O_2$  (Figura 5.48f) é novamente observado na Figura 5.49. Essa reação exotérmica pode ser decorrente de degradação que geralmente

aparece como processos que liberam calor. Quanto à diferença na perda de massa, não há grande variação entre as perdas dos dois termogramas (Figuras 5.48f – 5.49).

**Figura 5.49.** Termograma em atmosfera inerte da sílica sintetizada com 30% de silônio.



### 5.3.1.5 Fisissorção de Nitrogênio

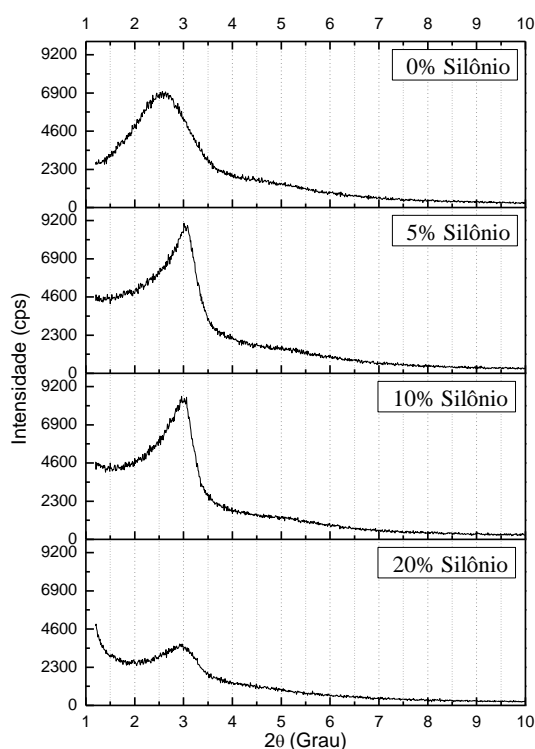
A Tabela 5.11 mostra a área superficial específica e espessura da parede das sílicas calcinadas. As sílicas sintetizadas com silônio apresentaram maiores área superficiais específicas quando comparada com a sílica sintetizada com 0% silônio. Observa-se que, com o aumento da concentração de silônio na mistura reacional de síntese, há um aumento na área superficial específica, como também observado, há um aumento na espessura da parede da sílica com o maior teor de silônio. A espessura da parede para o material sintetizado apenas com TEOS não foi possível calcular uma vez que, a distribuição do diâmetro de poro para esse material foi bastante alta, uma possível explicação para essa alta distribuição do diâmetro seria que para este material, 0% silônio, assim como para as sílicas sintetizadas com silônio, a parede do material é frágil de maneira que após a calcinação elas perderam a estrutura MCM-41 (Figura 5.50) obtida com a sílica tal como sintetizada.

**Tabela 5.11.** Área superficial específica e espessura da parede das sílicas calcinadas.

Amostra	$S_{BET}(m^2/g)$	$a_0$ (nm)	$d$ (nm)*	$E$ (nm)
<b>0% silônio</b>	493,9	2,36	-	-
<b>5% silônio</b>	931,6	2,02	1,84	0,18
<b>10% silônio</b>	874,9	2,04	1,83	0,21
<b>20% silônio</b>	802,5	2,08	1,80	0,58
<b>30% silônio</b>	-	-	-	-

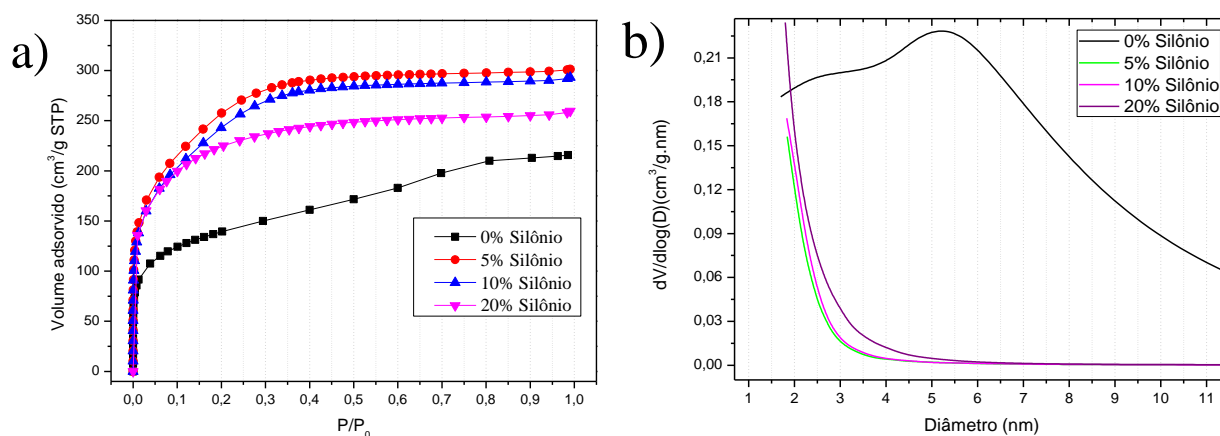
\*O diâmetro dos poros foi calculado em função da distribuição dos poros na superfície dos materiais (Figura 5.52.b), e levando em consideração que o diâmetro possa ser menor do que o apresentado na presente tabela.

**Figura 5.50.** DRX das amostras calcinado sintetizadas com silônio.



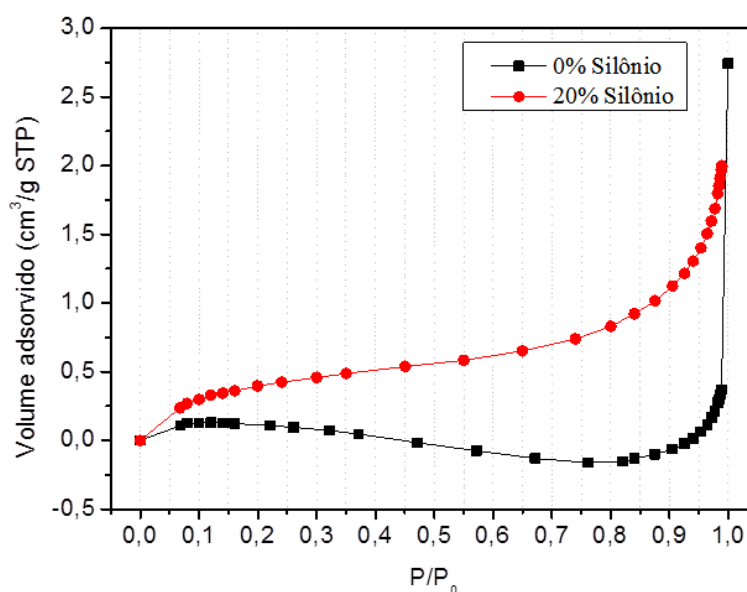
Na Figura 5.51a é mostrado as curvas de fisissorção de  $N_2$  para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio. Observa-se que em baixos  $P/P_0$  as curvas mostram um comportamento semelhante aos materiais microporosos, e ainda, não apresentam as isotermas do tipo IV, que seria esperado para sílicas mesoporosas.

**Figura 5.51.** Isotermas de fisissorção de  $N_2$  das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio calcinadas.



Na Figura 5.52 mostra as isotermas de adsorção de  $N_2$  para as sílicas sintetizadas com 0% e 20% de silônio. Observa-se que para a isoterma com 0% silônio (em preto), o volume adsorvido de  $N_2$  passa por um máximo em torno de  $P/P_0 = 0,1$  e por um mínimo em torno de  $P/P_0 = 0,8$ . Para a isoterma com 20% não aparece a lombada de preenchimento dos mesoporos do material, devido a que os mesmos estão ocluídos com o cátion CTA. Sílicas do tipo MCM-41 ocluídas com o cátion orgânico em seus poros apresentam baixa área superficial, porém com o acréscimo do silônio no meio reacional de síntese, a sílica com 20% silônio apresentou um aumento na área (Tabela 5.12), o que pode ser comparada com a Figura 5.46d, onde percebe-se que houve uma diminuição no tamanho de partículas.

**Figura 5.52.** Isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> das sílicas sintetizadas com 0% e 20% de silônio contendo cátions orgânicos em seus poros.



**Tabela 5.12.** Área superficial das sílicas sintetizadas com 0% e 20% de silônio contendo material orgânico.

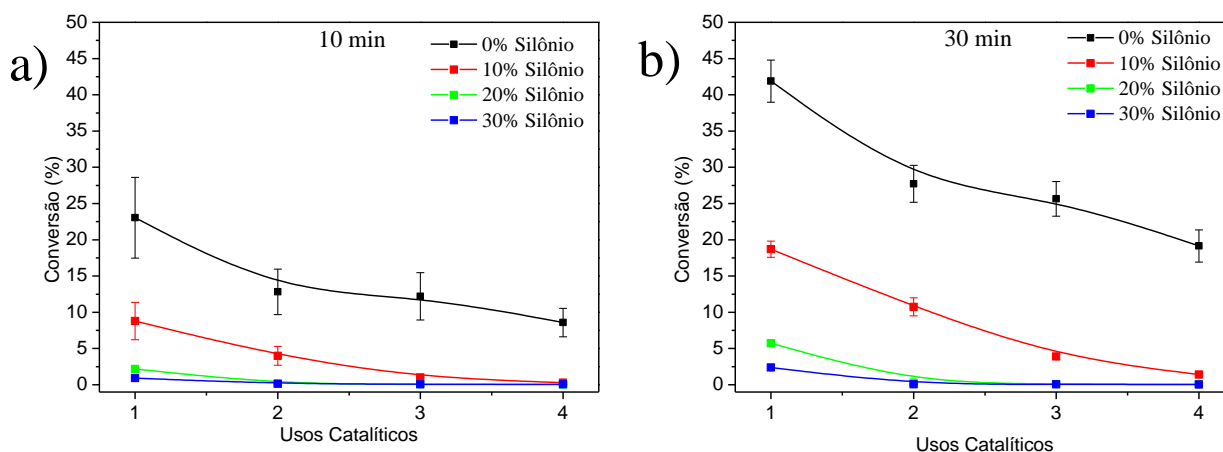
Amostras	Área superficial (BET)
<b>0% Silônio</b>	0.3 m <sup>2</sup> /g
<b>20% Silônio</b>	1.6 m <sup>2</sup> /g

### 5.3.1.6 Avaliação Catalítica

A Figura 5.53 apresenta as curvas de conversão do acetato de etila e metanol em etanol e acetato de metila utilizando catalisadores sintetizados com diferentes teores de silônio. O resultado mostra que a sílica sintetizada apenas com TEOS, ou seja, 0% de silônio apresenta uma alta atividade, atingindo conversões próximas a 45% (Figura 5.53.b), mesmo à temperatura ambiente e baixos tempos de reação. Porém, como observado por Araújo *et al.* (2013), os usos sucessivos desse catalisador provocaram a diminuição na conversão dos reagentes, causada principalmente pela lixiviação dos cátions CTA<sup>+</sup> para o meio reacional, levando assim, à desativação do sítio básico SiO<sup>-</sup>. Segundo Kubota *et al.* (2004), a catálise com a sílica CTA-MCM-41 ocorre principalmente na boca dos poros

dessa sílica. Devido à fraca interação dos cátions  $\text{CTA}^+$  com o ânion silóxi. Segundo trabalhos anteriores (ARAÚJO *et al.* 2013; MARTINS *et al.* 2006), a lixiviação ocorre facilmente, especialmente em solventes polares próticos como é o caso do metanol, ocasionando a desativação do catalisador. Dessa forma, uma maneira de aumentar a estabilidade catalítica dessas sílicas seria aumentar a interação dos cátions no interior dos poros. Segundo Hoffmann (2006), há vários agentes de co-condensação cujo grupo orgânico incorporado à sílica aponta para o interior dos poros. Nesse sentido, o silônio poderia ser um dos agentes que dificultaria a saída do  $\text{CTA}^+$ , através da interação de suas caudas, que contêm 18 átomos de carbono, com o  $\text{CTA}^+$  que está no interior dos poros (ver Figura 3.12).

**Figura 5.53.** Conversão de acetato de etila e metanol em etanol e acetato de metila.

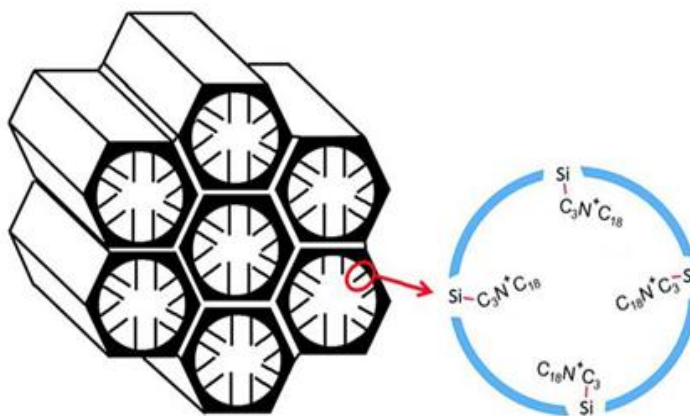


A Figura 5.53 mostra também que a adição de 10% de silônio na mistura reacional ocasionou uma pronunciada diminuição da conversão dos reagentes. Aumentando-se o teor para 30%, o catalisador é desativado quase que totalmente. Esse resultado leva à suposição que a incorporação do grupo silônio na sílica esteja ocorrendo preferencialmente na sua superfície externa, dificultando o acesso aos sítios básicos, como mostrado na Figura 5.54. Para confirmar essa hipótese, foi realizada a análise termogravimétrica para os materiais com 0% e 30% de silônio, antes e após o uso catalítico. Os resultados com 0% de silônio estão na Figura 5.55a. Observa-se que o termograma do catalisador após o uso na transesterificação apresentou uma menor quantidade de material orgânico (45%) em comparação à sílica sem uso (60%). Essa redução de 15% do material orgânico se deve à

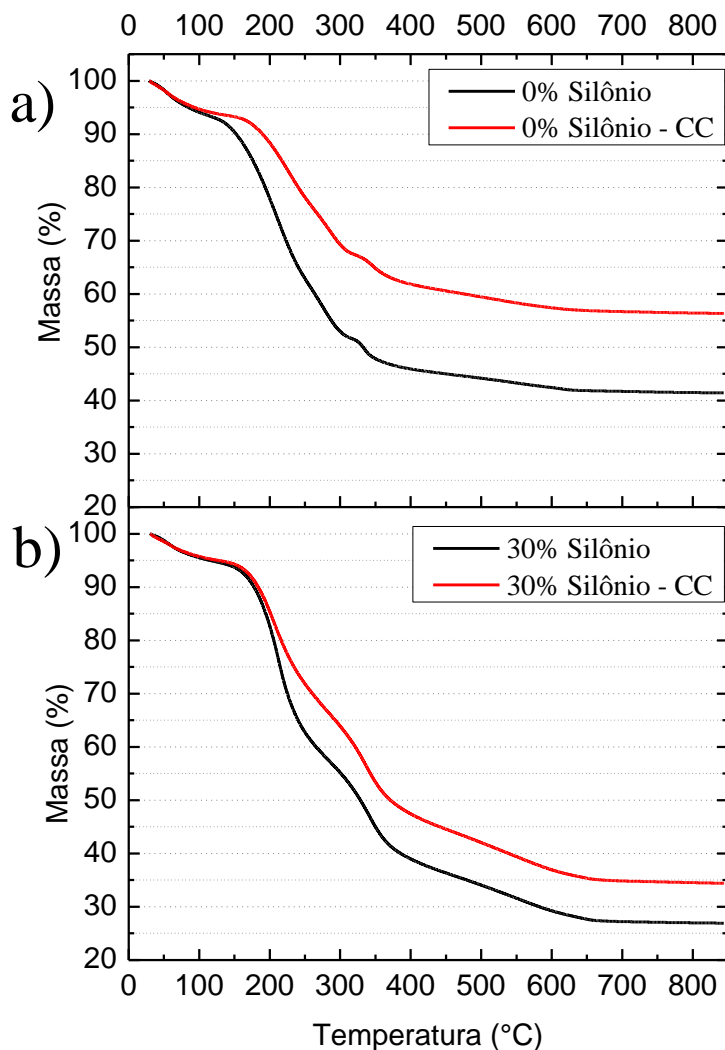


lixiviação do  $\text{CTA}^+$  durante a reação de transesterificação, conforme descrito anteriormente. Para a sílica sintetizada na presença de 30% de silônio, os termogramas (Figura 5.55b) mostram uma diferença de somente 7% de material orgânico antes e depois do uso como catalisador (Tabela 5.13), comprovando assim que a cocondensação do silônio está dificultando a lixiviação do  $\text{CTA}^+$ . Tal como observado na avaliação catalítica, o resultado da termogravimetria também pode ser devido a que esse tensoativo está localizado na superfície do catalisador, dificultando também a lixiviação.

**Figura 5.54.** Deposição do grupo silônio ocorrendo preferencialmente na superfície externa da sílica híbrida.



**Figura 5.55.** Termogramas das amostras sintetizadas com 0% e 10% silônio antes e após os usos catalíticos.



**Tabela 5.13.** Variação na perda de massa para os catalisadores antes e após os usos catalíticos.

Amostras	Perda de massa (%)	$\Delta m^*$
0% silônio (SC)	59	15
0% silônio (CC)	44	
30% silônio (SC)	73	7
30% silônio (CC)	66	

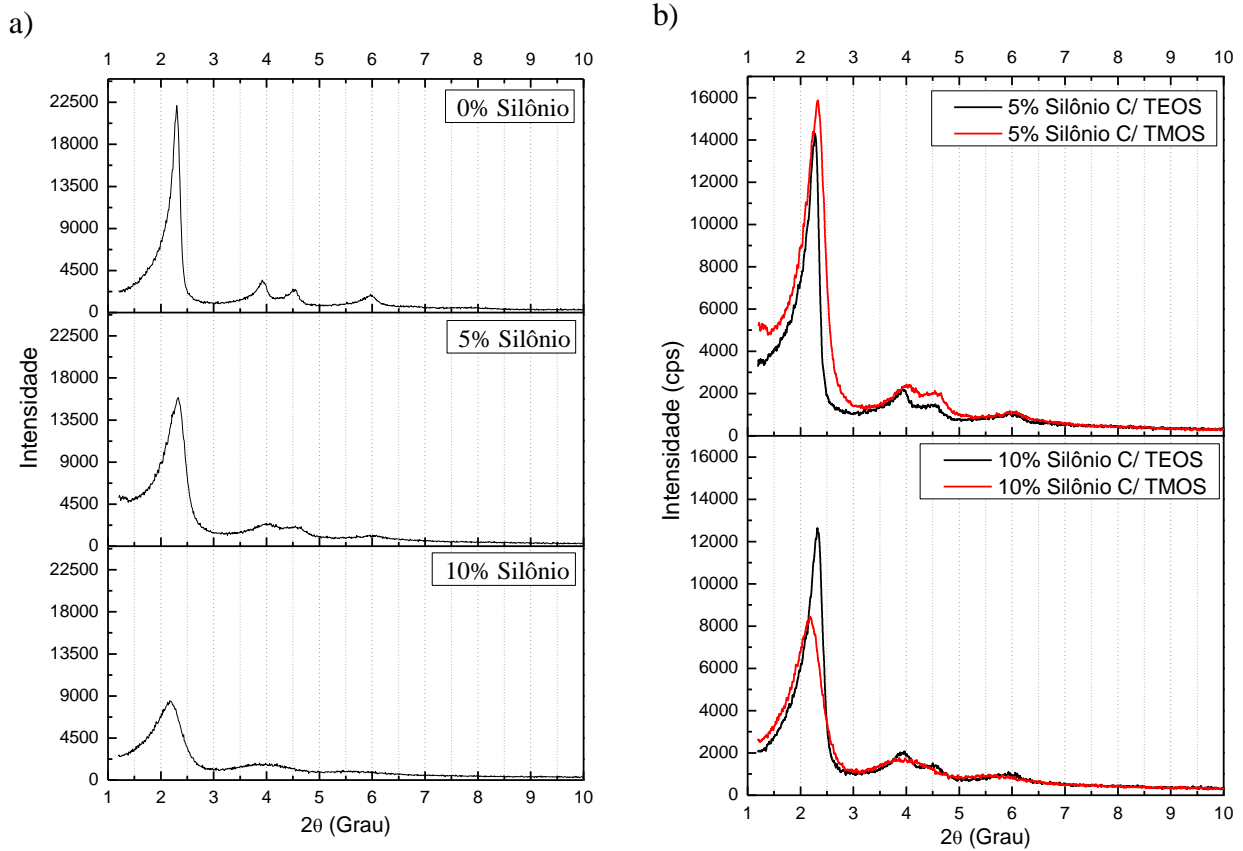
### **5.3.2 Síntese baseada no método de Burkett utilizando o TMOS e silônio**

#### *5.3.2.1 Difractometria de raio X*

A Figura 5.56a apresenta o difratograma de raios X das sílicas sintetizadas com TMOS e diferentes teores de silônio. A sílica preparada com 0% de silônio apresentou difratograma com picos a ângulos pequenos característicos da estrutura MCM-41, referente aos planos (100), (110), (200) e (210). O acréscimo na concentração do silônio na mistura reacional de síntese proporcionou um deslocamento para valores menores do ângulo  $2\theta$ , aumentando assim a distância interplanar e também causou a desorganização das sílicas, conforme mostra a Tabela 5.14.

A Figura 5.56b mostra a comparação das sílicas sintetizadas com TEOS e TMOS usando diferentes teores de silônio. O aumento do teor de silônio na mistura reacional proporcionou à desorganização de ambas as sílicas. Observa-se que a sílica preparada com TEOS e 10% de silônio mostrou ser melhor estruturada quando comparada com a sílica sintetizada com o mesmo teor de silônio e TMOS. A desorganização é associada a incorporação do silônio na estrutura da sílica precipitada.

**Figura 5.56.** Difratoogramas de raios X das sílicas sintetizadas com TMOS e diferentes teores de silônio (a) e comparação das sílicas sintetizadas utilizando TEOS e TMOS (b).



**Tabela 5.14.** Distância interplanar e grau de organização das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio.

	Amostra	$d_{100}$ (nm)	GO (%)
TMOS	0% silônio	3,8	100
	5% silônio	3,8	72
	10% silônio	4,1	38
TEOS	0% silônio	3,7	69
	5% silônio	3,9	65
	10% silônio	3,8	57

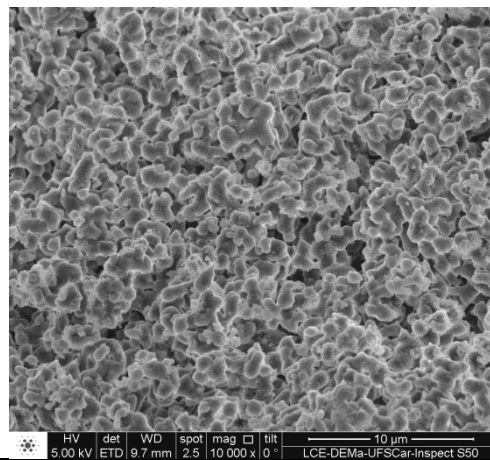
### 5.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 5.57 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio. As imagens mostram que as

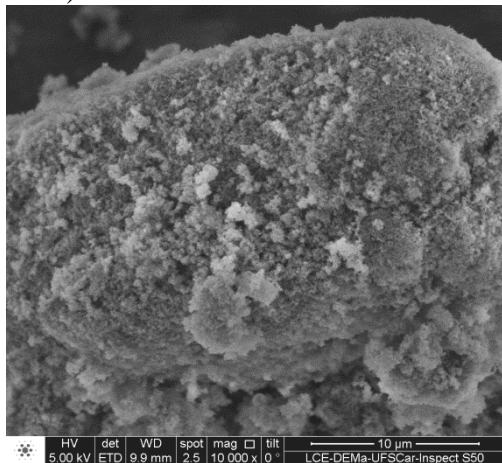
sílicas, de uma visão geral, possuem um formato irregular. A sílica sintetizada com 0% de silônio tem um formato arredondado, ao ser acrescentado o silônio na mistura de síntese, as sílicas resultantes perdem esse formato. Comparando as Figuras 5.46 e a Figura 5.57, observa-se que o oposto ocorre, o formato arredondado é adquirido ao acrescentar o silônio (Figura 5.46), enquanto que na Figura 5.57, esse formato é perdido.

**Figura 5.57.** MEV das sílicas sintetizadas com TMOS e diferentes teores de silônio, a) 0%, b) 5% e c) 10% silônio.

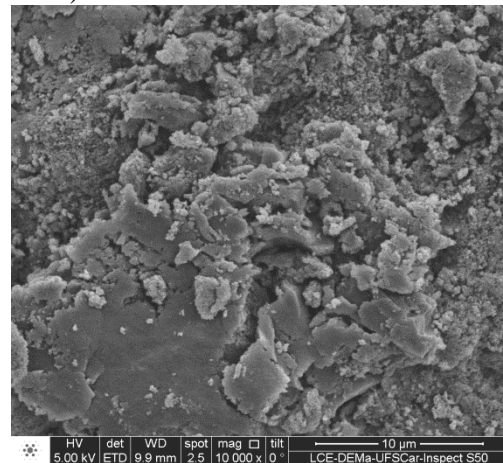
a) 0% silônio



b) 5% silônio



c) 10% silônio



## 6 CONCLUSÕES

As conclusões para este trabalho foram:

- Com a técnica de SAXS foi possível observar que o mecanismo predominante para a formação da CTA-MCM-41 foi o cooperativo entre a sílica e o CTABr;
- Os métodos de síntese empregados mostraram-se satisfatórios para a formação das sílicas mesoporosas;
- A técnica de espalhamento de raios X mostrou diferentes planos de difração para altos teores de silano;
- A análise termogravimétrica mostrou que com o aumento do teor da sílica funcionalizada no meio reacional, há um aumento no teor de material orgânico, ou seja, esse aumento de material orgânico é relacionado à incorporação do silano e silônio na estrutura do material;
- Para os materiais sintetizados com silônio, a técnica de MEV mostrou uma variação na forma das partículas da sílica;
- A espectroscopia de RMN  $^{29}\text{Si}$  confirmou a presença dos grupos funcionais do HDTMS e TPOAC na estrutura das sílicas formadas e identificou uma incorporação preferencial de HDTMS e TPOAC;
- As reações de transesterificação mostraram que as sílicas apresentaram atividade. No entanto, as sílicas sintetizadas com silônio mostraram-se menos ativas devido provavelmente à deposição desse grupo na superfície do material, dificultando assim o acesso aos sítios básicos da sílica. Esta hipótese foi apoiada, além da reação, pela análise termogravimétrica dos materiais antes e após os usos na reação.
- A sílica sintetizada com 5% de silano mostrou uma melhora na estabilidade catalítica frente a reação de transesterificação.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar sínteses com TMOS em diferentes teores de silônio;
- Aplicar as sílicas sintetizadas com TMOS e silônio na reação de transesterificação;
- Verificar se a incorporação preferencial do TPOAC se mantém com TMOS;
- Realizar o estudo de CTABr, água e base por SAXS.

## 8 REFERÊNCIAS

- AELION, R.; LOEBEL, A.; EIRICH, F. Hydrolysis of Ethyl Silicate. Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn. V. 72, 5705-5712, 1950.
- AJAIKUMAR, S.; PANDURANGAN, A. Reaction of benzaldehyde with various aliphatic glycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: a convenient synthesis of cyclic acetals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 290, p. 35-43, 2008.
- ALBERT, K.; BAYER, E. Characterization of bonded phases by solid-state NMR spectroscopy. *Journal of Chromatography*, 544 (1991) 345-370.
- ANP. Resolução ANP Nº 14, de 11 de maio de 2012 - DOU 18.5.2012. Das definições, Art. 2º. Brasília, 2012.
- ANTOLIN, G.; TINAUT, F.V.; CASTANO, V.; PEREZ, C.; RAMIREZ, A.I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresour. Technol.*, v. 83, 2002.
- ARAÚJO, J. A.; CRUZ, F. T.; CRUZ, I. H.; CARDOSO, D. Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, 14–21, 2013.
- ARAÚJO, J. A.; Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilato e seu emprego na transesterificação de monoéster. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- ASEFA, T.; MACLACHLAN, M. J.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature*, v.402. 23/30. 1999.
- ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S.; AMENITSCH, H.; BERNSTORFF, S. Counterion condensation in ionic micelles as studied by a combined use of SANS and SAXS. *Journal of physics.*, v. 63, p. 333-338, 2004.
- BECK, J. S., J. C. VARTULLI, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating. *J. Am. Chem. Soc.*, v.114, p.10834 – 10843. 1992.
- BIZ, S. E M. L. OCCELLI. *CATAL. Rev. Sci. Eng.*, v.40, p.329. 1998.
- BLIN, J. L., SU, B.-L. Tailoring Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas Using One or Two Organic Auxiliaries as Expanders. *Langmuir*, 18, 5303-5308, 2002.
- BRINKER C. J., Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 31-50.
- BRINKER, C. J. Porous inorganic materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 798-805, 1996.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., London, p.908, 1990.
- BUDA, W. M.; PASIECZNA, S.; RYCZKOWSKI, J.; GOWOREK, J. Surface properties of organo-silicate materials of MCM-41 type with incorporated C<sub>18</sub> phase. *J. Phys IV France* 129 (2005) 207-211.



- BURKETT, S. L.; STEPHEN, D. S.; STEPHEN, M. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Jornal Homepage. Chem. Commun*, 1996.
- CHEN, J., HUO, Q., YU, J., PANG, W., XU, R. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. Ed. John Wiley & Sons, p.176-177, 2007.
- CHEN, X.; HUANG, L.; LI, Q. Hydrothermal transformation and characterization of porous silica templated by surfactants. *J. Phys. Chem. B.*, v. 101, p. 8460-8467, 1997.
- 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. 193197, 1997.
- CHIOLA, V.; RITSKO, J. E.; VANDERPOOL, C. D. U. S. Patent 3,556,725, Jan 19, 1971.
- CHOI, M.; CHO, D.; SRIVASTAVA, R.; VENKATESAN, C.; CHOI, D. -H.; RYOO, R. *Nat. Mater* 5 (2006) 718.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quim. Nova*, 34, n. 3, 477486, 2011.
- Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Thieuleux, C. Direct synthesis of functionalized mesoporous silica by non-ionic assembly routes. Quantitative chemical transformations within the materials leading to strongly chelated transition metal ions. *Chemistry of Materials*. 2004, 16, 159–166.
- CRUZ, F. T. Avaliação do catalisador CTA-MCM-41, modificado por poliacrilatos, na transesterificação de monoéster. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- DI RENZO, F.; CAMBON, H.; DUTARTRE, R. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Mater.* 1997, 10, 283-286.
- EDLER, K.J.; BRENNANA, T.; ROSER, S.J.; MANN, S.; RICHARDSON, R.M. Formation of CTAB-templated mesophase silicate films from acidic solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 62,p. 165-175, 2003.
- FABIANO, D. P. Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010a.
- FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template -containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. *Journal of Catalysis*, 276, 190 -196. 2010b.
- FOWLER, C. E.; BURKETT, S. L.; MANN, S. Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactante mesophases with functionalized MCM-41-type architecture. *Chem. Commun.* 18 (1997) 1769–1770.
- FOWLER, C. E.; LEBEAU, B.; MANN, S. Covalent coupling of an organic chromophore into functionalized MCM-41 mesophases by template-directed co-condensation. *Chemical Communications*. 1997, 17, 1825–1826.
- FREEDMAN, B; BUTTERFIELD, R. O; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 63 (1986) 1375-1380.
- FREITAS,C.; PENTEADO, M. Biodiesel: Energia do Futuro. 1.<sup>a</sup> ed. São Paulo: Letra Boreal, 2006.

GANSCHOW, M.; WARK, M.; WOHRLE, D.; SCHULZ-EKLOFF, G. Anchoring of functional dye molecules in MCM-41 by microwave-assisted hydrothermal cocondensation. *Angewandte Chemie. Int. Ed.* 2000, 39, 161–163.

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

GOMES, S.V.; LIMA, A.A.T.; REZENDE, J.; Biodiesel: Uma nova fonte em potência produtiva e econômica. XXVIII Encontro nacional de engenharia de produção. ENEGEP. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

GULIANTS, V.V.; CARREON, M.A.; LIN, Y.S. Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 235, p. 53-72, 2004

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. Energia e meio ambiente. Tradução da 3.<sup>a</sup> ed. Norteamericana. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FROBA, M. Silica-Based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew Chem. Int.* 45, 3216-3251, Ed 2006.

HUQ, R.; MERCIER, L.; KOOYMAN, P. J. Incorporation of cyclodextrin into mesostructured silica. *Chemistry Materials*. 2001, 13, 4512–4519.

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

JIA, M.; SEIFERT, A.; BERGER, M.; GIEGENGACK, H.; SCHULZE, S.; THIEL, W. R. Hybrid mesoporous materials with a uniform ligand distribution: Synthesis, characterization, and application in epoxidation catalysis. *Chemistry of Materials*. 2004, 16, 877–882.

KARLSSON, A.; STOCKER, M.; SCHMIDT, R. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach. *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 181-192.

KLAUS, A. and ERNST, B. Characterization of bonded phases by solid-state NMR spectroscopy. *Journal of Chromatography*, 544 (1991) 345-370.

KLEITZ, F.; SCHMIDT, W.; SCHUTH, F. Evolution of mesoporous materials during the calcinations process: structural and chemical behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45 (2001) 95-109.

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

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. “Organic-silicate Hybrid Catalysts Based on Various Defined Structures for the Knoevenagel Condensation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 70, 135-149, 2004.

LEBEAU, B.; FOWLER, C. E.; HALL, S. R.; MANN, S. Transparent thin films, and monoliths prepared from dye-functionalized ordered silica mesostructures. *Journal of Materials Chemistry*. 1999, 9, 2279–2281.

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

LIU, C.; NAISMITH, N.; FU, L.; ECONOMY, J. Ordered mesoporous organic-inorganic hybrid materials containing microporous functional calix[8]arene amides. *Chemical Communications*. 2003, 9, 2472–2473.

LIU, S.; COOL, P.; COLLART, O.; VOORT, P.V.D.; VANSANT, E.F.; LEBEDEV, O.I.; TENDELOO, G.V.; JIANG, M. The influence of the alcohol concentration on the structural ordering of mesoporous silica: cosurfactant versus cosolvent. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 10405-10411.

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

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

MACQUARRIE, D. J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cynoethyl-MCM. *Chem, Commun.*, (1996), 1961.

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

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

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

PETKOV, N.; HOLZO, M; METZGER, T. H.; MINTOVA, S.; BEIN, T.; PHYS, J. *Chem. B* 109 (2005) 4485.

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

SINDORF, D.W; MACIEL, G.E. <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR studies of methychlorosilane reactions on silica gel. *Journal of the American Chemical Society*, v. 103, n. 14, p. 4263-4265, 1981.

STEIN, A. J.; LIM, M. H.; BLANFORD, C. F. Synthesis and characterization of a reactive vinyl-functionalized MCM-41: Probing the internal pore structure by a bromination reaction. *Journal of the Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 4090-4091.

STEIN, A.; LIM, M. H.; BLANFORD, C. F. Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts. *Chem. Mater.* 1998, 10, 467-470.

T.N.M. BERNARDS, M.J. VAN BOMMEL AND A.H. BOONSTRA. Hydrolysis-condensation processes of the tetra-alkoxysilanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents. *Journal of Non-Crystalline Solids* 134 (1991) 1-13.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, W. J.; ROTH, M. E.; LEONOWICZ, S. B.; MCCULLEN, S. D.; HELLRING, J. S.; BECK, J. L.; SCHLENKER, D.; OLSON, H.; SHEPPARD, E. W. Effect of Surfactant/ Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chem. Mater.*, v.6, n.2, p. 23172326, 1994.

WEITKAMP, J.; HUNGER, M.; RYMSA, U. Base Catalysis on Microporous and Mesoporous Materials: Recent Progress and Perspectives. *Micropor. Mesopor. Mater.* 48, 255-270, 2001.

YING, J. Y.; ANTONELLI, D. M. Synthesis of a stable hexagonally packed mesoporous niobium oxide molecular sieve through a novel ligand-assisted templating mechanism. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 426-430.

ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K.; MILLAR, G.J.; ZHU, H.Y. "Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA". *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 33, p. 6525-6531, 1997.

ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K.; MILLAR, G.J.; ZHU, H.Y. "Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA". *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 33, p. 6525-6531, 1997.

## APÊNDICE A

### Termograma acompanhado com espectroscopia de massa.

#### 1. Objetivo:

- a. Saber como e onde ocorre essa decomposição em atmosfera oxidante;
- b. Avaliar também em atmosfera inerte para determinar a decomposição do surfactante.

#### 2. Dados experimentais:

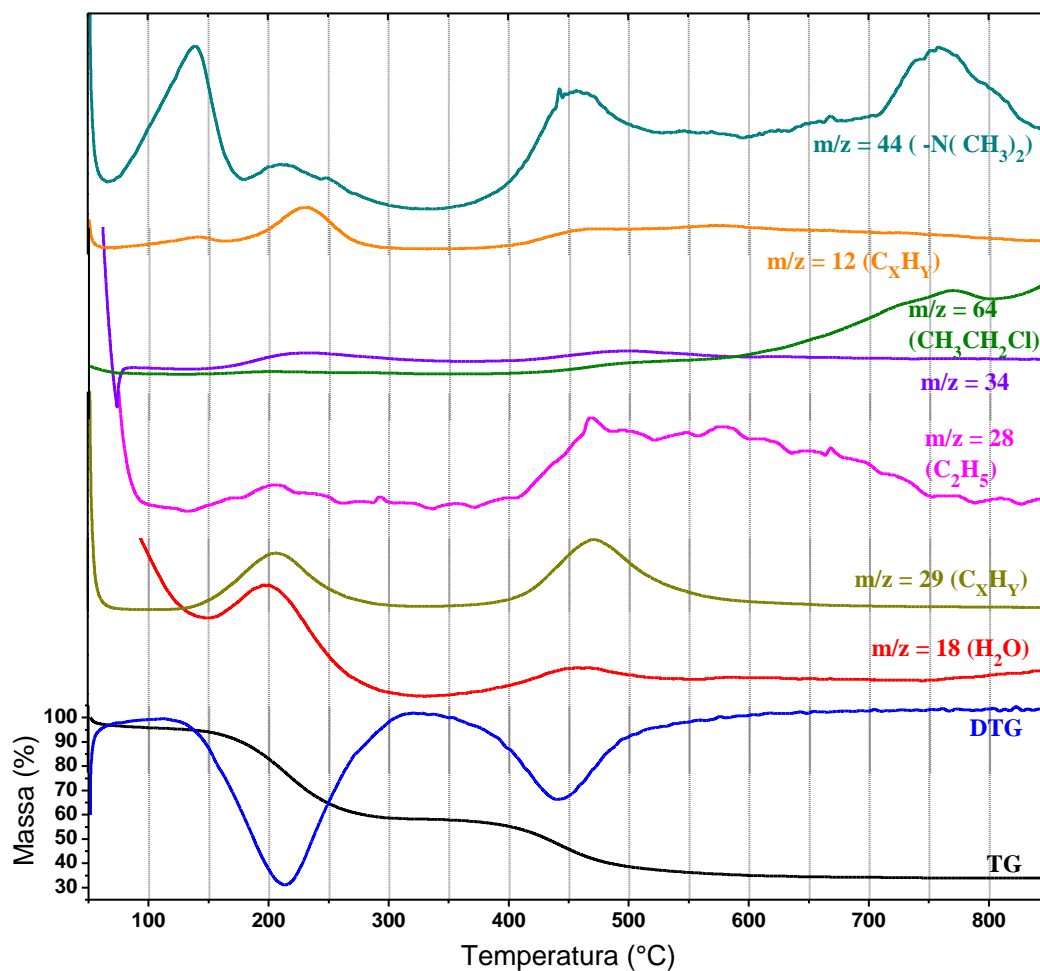
- a. Equipamento: STA449 Jupiter acoplado ao espectrômetro de massas Quadrupolo (QMA200) modelo MS 403C Aëolos de fabricação Netzsch (range: 0 – 300 amu);
- b. Gás purga da balança: He puro (PG);
- c. Gás inerte: He puro;
- d. Gás oxidante: ar sintético;
- e. Mistura redutora: 15% H<sub>2</sub> em He;
- f. Cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volume de 85µL;
- g. Partículas: não determinado;
- h. Amostras: 20% Silônio;
- i. Programação de temperatura no TG;
- j. Condições do espectrômetro de massas:  
Fonte de íons: crossbeam; Detector: SEM (Channeltron)Detector: SEM (Channeltron);  
Tipo de medida: MID; Linha de transferência entre o TG e o EM: capilar aquecido a 300°C

#### 3. Resultado

A Figura 1 mostra o termograma obtido com espectroscopia de massas em atmosfera inerte de He para a sílica sintetizada com 20% de silônio. Entre 100 °C e 300 °C ocorre a maior perda de massa devido à saída de água fisissorvida ( $m/z = 18,17,16$ ) nos poros da sílica, à degradação de Hofmann ( $m/z = 44$  -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e também a quebra dos hidrocarbonetos ( $m/z = 12, 28, 29$ ). Em regiões com altas temperaturas (acima de 300 °C)

há a saída de fragmentos maiores e mais pesados, nesse caso acredita-se que seja o cloroetano ( $m/z = 64$   $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ). Para a  $m/z = 34$  não houve sugestão de fragmento.

**Figura 1.** Termograma acoplado com espectrômetro de massas obtido em atmosfera inerte de He para a sílica sintetizada com 20% de silônio.



## APÊNDICE B

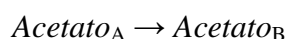
### Reagentes utilizados neste estudo

1. TEOS – ortossilicato de tetraetila (98 %, Aldrich);
2.  $C_{16}Me_3Br$  – brometo de cetiltrimetilamônio (99 %, Aldrich);
3. Acetato de metila (98 %, Aldrich);
4. Acetato de etila (Anidro – 99,8 %, Aldrich);
5. Hidróxido de amônio (28 – 30 %, Aldrich);
6. Hidróxido de sódio (97 %, Quemis);
7. SILÔNIO - cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio (42%, Aldrich);
8. Silano – Hexadeciltrimetoxisilano (85%, Aldrich).

## APÊNDICE C

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

Seja a reação:



A conversão do reagente  $\text{Acetato}_A$  ( $X_A$ ) pode ser dada pela Equação C.2:

$$X_A = \frac{-\Delta N_{A(\text{total})}}{N_{A0}} \quad \text{Equação C.1}$$

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A0})}{N_{A0}} \quad \text{Equação C.2}$$

Em que:

$N_A$ : representa o número de mols do  $\text{Acetato}_A$  no final da reação (ou seja, que não foi convertido a  $\text{Acetato}_B$ ) e

$N_{A0}$ : representa o número de mols do  $\text{Acetato}_A$  no início da reação.

Considerando que o  $\text{Acetato}_A$  seja convertido apenas a  $\text{Acetato}_B$ , ou seja, que não ocorra reações paralelas, pode-se dizer que:

$$N_{A0} = N_A + N_B \quad \text{Equação C.3}$$

Substituindo a Equação B.3 na Equação B.2, obtém-se a Equação C.4:

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

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



$$X_A = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad \text{Equação C.4}$$

O rendimento em *Acetato<sub>B</sub>* ( $R_B$ ) é dado pela Equação C.5:

$$R_B = \frac{\Delta N_{A,B}}{N_{A0}} \quad \text{Equação C.5}$$

Em que:

$\Delta N_{A,B}$ : representa o número de mols do *Acetato<sub>B</sub>* formado subtraído do número de mols do *Acetato<sub>B</sub>* no início da reação, de acordo com a Equação C.6.

$$\Delta N_{A,B} = N_B - N_{B0} \quad \text{Equação C.6}$$

Considerando-se que no início da reação tínhamos apenas o *Acetato<sub>A</sub>* ( $N_{B0} = 0$ ), a Equação B.5 pode ser reescrita como:

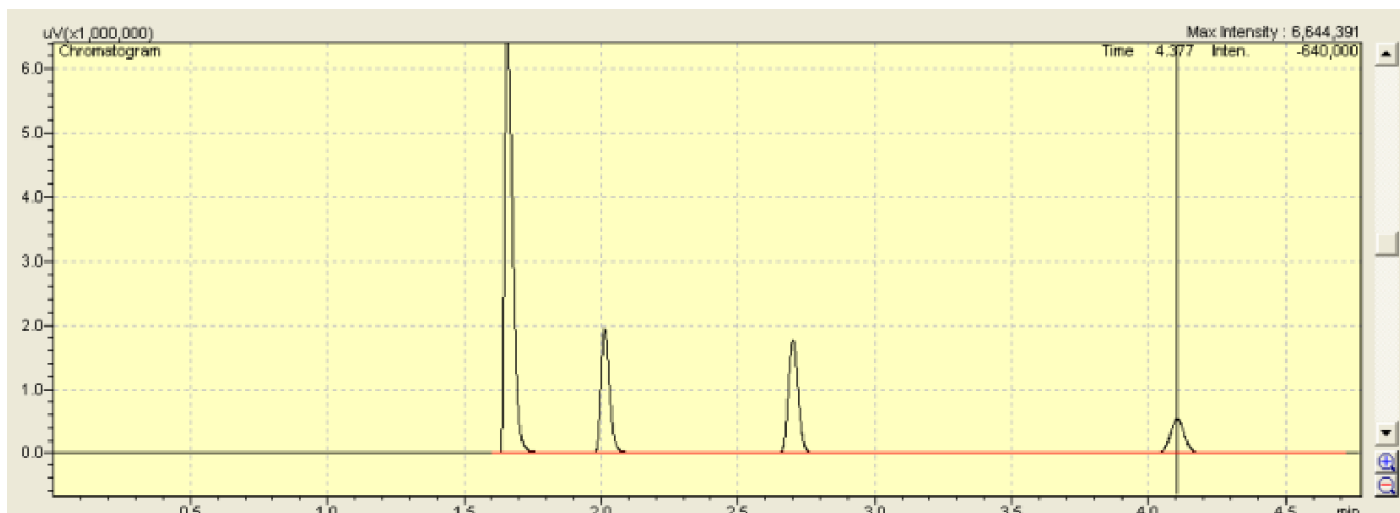
$$R_B = \frac{N_B}{N_{A0}}$$

$$R_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad \text{Equação C.7}$$

Neste caso, a conversão e o rendimento são iguais, em função da seletividade do *Acetato<sub>B</sub>* ser de 100 %.

Para se obter o número de mols do *Acetato<sub>A</sub>* e do *Acetato<sub>B</sub>* através das medidas feitas no cromatógrafo, utiliza-se da área dos picos obtidos no cromatograma. A Figura C.1 apresenta um cromatograma característico da reação modelo de transesterificação.

Figura C.1: Cromatograma característico da reação modelo de transesterificação.



A Tabela C.1 apresenta os tempos de retenção dos reagentes e produtos da reação modelo de transesterificação.

Tabela C.1: Tempos de retenção dos reagentes e produtos da reação modelo de transesterificação.

Compostos	$T_{\text{retenção}}$ (min)
Metanol (reagente)	1,7
Etanol (produto)	2,0
Acetato de Metila (produto)	2,7
Acetato de Etila (reagente)	4,2

Sabe-se que a área de cada composto é proporcional à massa do mesmo, de acordo com a Equação B.8.

$$S_A = k_1 \times m_A \quad \text{Equação C.8}$$

Em que:

$k_1$ : representa a constante de proporcionalidade da área e da massa e

$m_A$ : representa a massa do *Acetato*<sub>A</sub>.

Sabendo-se que:

$$N_A = \frac{m_A}{MM_A} \quad \text{Equação C.9}$$

Em que:

$MM_A$ : representa a massa molar do *Acetato*<sub>A</sub>.

Substituindo a Equação B.8 na Equação B.9, obtém-se:

$$N_A = \frac{S_A/k_1}{MM_A} \quad \text{Equação C.10}$$

Da mesma forma, para o *Acetato*<sub>B</sub>:

$$N_B = \frac{S_B/k_2}{MM_B} \quad \text{Equação C.11}$$

Por fim, considerando  $k_1 = k_2$  e substituindo as Equações C.10 e C.11 na Equação C.4, obtém-se:

$$X_A = \frac{\left( \frac{S_B}{MM_B} \right)}{\left[ \left( \frac{S_A}{MM_A} \right) + \left( \frac{S_B}{MM_B} \right) \right]} \quad \text{Equação C.12}$$

## APÊNDICE D

### Planilhas utilizadas na síntese dos catalisadores

- Método ARAÚJO;

<b>Método Araújo</b>		Massa Total da Mistura	NH <sub>3</sub> sol.	27 %
<b>Vermelho - Variável ind.</b>		60 g	Silano	85 %
<b>Preto - Valor fixo</b>				
<b>Azul - Resultado</b>		Conc Micelar mmol/L	128	

Reagentes	Razão Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	1,0	208,29	208,29	5,6	3,377	TEOS	3,38
CTABr	0,4	364,45	145,78	3,9	2,364	CTABr	2,36
NH <sub>3</sub> (27w%)	12,5	17,02	212,75	5,7	3,449	NH <sub>3</sub>	12,78
H <sub>2</sub> O	174,0	18,01	3133,74	84,7	50,810	H <sub>2</sub> O	41,48
			3700,56	100,00	60,00		

Reagentes	Razão Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,95	208,29	197,88	5,3	3,202	TEOS	3,20
Silano	0,05	346,62	17,33	0,5	0,280	Silano	0,33
CTABr	0,40	364,45	145,78	3,9	2,359	CTABr	2,36
NH <sub>3</sub>	12,5	17,02	212,75	5,7	3,443	NH <sub>3</sub>	12,75
H <sub>2</sub> O	174	18,01	3133,74	84,5	50,715	H <sub>2</sub> O	41,41
			3707,48	100,0	60,0		

Reagentes	Razão Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,90	208,29	187,46	5,0	3,028	TEOS	3,03
Silano	0,10	346,62	34,66	0,9	0,560	Silano	0,66
CTABr	0,40	364,45	145,78	3,9	2,355	CTABr	2,35
NH <sub>3</sub>	12,5	17,02	212,75	5,7	3,437	NH <sub>3</sub>	12,73
H <sub>2</sub> O	174	18,01	3133,74	84,4	50,620	H <sub>2</sub> O	41,33
			3714,39	100,0	60,0		

Reagentes	Razão Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,80	208,29	166,63	4,5	2,682	TEOS	2,68
Silano	0,20	346,62	69,32	1,9	1,116	Silano	1,31
CTABr	0,40	364,45	145,78	3,9	2,346	CTABr	2,35
NH <sub>3</sub>	12,5	17,02	212,75	5,7	3,424	NH <sub>3</sub>	12,68
H <sub>2</sub> O	174	18,01	3133,74	84,1	50,433	H <sub>2</sub> O	41,18
			3728,23	100,0	60,0		

- Método BURKETT;

Método de Burkett		Massa do gel (g)	60	Massa molar	
		NaOH	99 %	MMH <sub>2</sub> O(g/mol)	18
		TPOAC	42 %	MMocta (g/mol)	496,28
Vermelho	Var ind.	Silano	85 %	MMcetil (g/mol)	346,62
Preto	Valor fixo			MMTEOS (g/mol)	208,33
Azul	Resultado			MMCTABr (g/mol)	364,45
				MMNaOH (g/mol)	40

Reagentes	Proporção Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	1,00	208,29	208,29	0,08	4,78	TEOS	4,78
Silano	0,00	346,62	0,00	0,00	0,00	Silano	0,00
CTABr	0,12	364,45	43,73	0,02	1,00	CTABr	1,00
NaOH	0,50	40,00	20,00	0,01	0,46	NaOH	0,46
H <sub>2</sub> O	130,0	18,00	2340,00	0,90	53,75	H <sub>2</sub> O	53,75
			2612,02	1,00	60,0		60,0
Conc Micelar mmol/L	51						

Reagentes	Proporção Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,95	208,29	197,88	0,08	4,53	TEOS	4,53
Silano	0,05	346,62	17,33	0,01	0,40	Silano	0,47
CTABr	0,12	364,45	43,73	0,02	1,00	CTABr	1,00
NaOH	0,50	40,00	20,00	0,01	0,46	NaOH	0,46
H <sub>2</sub> O	130,0	18,00	2340,00	0,89	53,61	H <sub>2</sub> O	53,60
			2618,94	1,00	60,0		60,1
Conc Micelar mmol/L	51						

Reagentes	Proporção Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,90	208,29	187,46	0,07	4,28	TEOS	4,28
Silano	0,10	346,62	34,66	0,01	0,79	Silano	0,93
CTABr	0,12	364,45	43,73	0,02	1,00	CTABr	1,00
NaOH	0,50	40,00	20,00	0,01	0,46	NaOH	0,46
H <sub>2</sub> O	130,0	18,00	2340,00	0,89	53,47	H <sub>2</sub> O	53,46
			2625,86	1,00	60,0		60,1
Conc Micelar mmol/L	51						

Reagentes	Proporção Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,80	208,29	166,63	0,06	3,79	TEOS	3,79
Silano	0,20	346,62	69,32	0,03	1,58	Silano	1,85
CTABr	0,12	364,45	43,73	0,02	0,99	CTABr	0,99
NaOH	0,50	40,00	20,00	0,01	0,45	NaOH	0,46
H <sub>2</sub> O	130,0	18,00	2340,00	0,89	53,19	H <sub>2</sub> O	53,18
			2639,69	1,00	60,0		60,3
Conc Micelar mmol/L	51						

Método de Burkett		Massa do gel (g)	60	Massa molar	
		NaOH	99 %	MMH <sub>2</sub> O(g/mol)	18
		TPOAC	42 %	MMocta (g/mol)	496,28
Vermelho	Var ind.	Silano	85 %	MMcetil (g/mol)	346,62
Preto	Valor fixo			MMTEOS (g/mol)	208,33
Azul	Resultado			MMCTABr (g/mol)	364,45
				MMNaOH (g/mol)	40

Reagentes	Proporção Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	1,00	208,33	208,33	0,08	4,79	TEOS	4,79
TPOAC	0,00	496,28	0,00	0,00	0,00	TPOAC	0,00
CTABr	0,12	364,45	43,73	0,02	1,00	CTABr	1,00
NH <sub>3</sub>	0,5	40	20,00	0,01	0,46	NaOH	0,46
H <sub>2</sub> O	130	18	2340,00	0,90	53,75	H <sub>2</sub> O	53,75
			2612,06	1,00	60,0		60,0

Reagentes	Proporção Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,95	208,33	197,91	0,08	4,52	TEOS	4,52
TPOAC	0,05	496,28	24,81	0,01	0,57	TPOAC	1,35
CTABr	0,12	364,45	43,73	0,02	1,00	CTABr	1,00
NH <sub>3</sub>	0,5	40	20,00	0,01	0,46	NaOH	0,46
H <sub>2</sub> O	130	18	2340,00	0,89	53,46	H <sub>2</sub> O	52,67
			2626,46	1,00	60,0		60,0

Reagentes	Proporção Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,90	208,33	187,50	0,07	4,26	TEOS	4,26
TPOAC	0,10	496,28	49,63	0,02	1,13	TPOAC	2,68
CTABr	0,12	364,45	43,73	0,02	0,99	CTABr	0,99
NH <sub>3</sub>	0,5	40	20,00	0,01	0,45	NaOH	0,46
H <sub>2</sub> O	130	18	2340,00	0,89	53,16	H <sub>2</sub> O	51,60
			2640,86	1,00	60,0		60,0

Reagentes	Proporção Molar	MM (g/mol)	Massa(g)	% mássica	Massa do meio reacional (g)	Massas a serem pesadas (g)	
TEOS	0,80	208,33	166,66	0,06	3,75	TEOS	3,75
TPOAC	0,20	496,28	99,26	0,04	2,23	TPOAC	5,31
CTABr	0,12	364,45	43,73	0,02	0,98	CTABr	0,98
NH <sub>3</sub>	0,5	40	20,00	0,01	0,45	NaOH	0,45
H <sub>2</sub> O	130	18	2340,00	0,88	52,59	H <sub>2</sub> O	49,51
			2669,65	1,00	60,0		60,0

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Mecanismo da reação de transesterificação para catálise básica heterogênea. Adaptado: (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011).....	6
<b>Figura 3.2.</b> Estrutura dos materiais mesoporosos da família M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50 (Modificado de HOFFMANN, F. <i>et al.</i> , 2006).....	7
<b>Figura 3.3.</b> Estrutura química da molécula de surfactante cetiltrimetilamônio (CTA).....	8
<b>Figura 3.4.</b> Micela de surfactante.....	8
<b>Figura 3.5.</b> Interações entre espécie inorgânica e o surfactante (HOFFMANN <i>et al.</i> , 2006).....	9
<b>Figura 3.6.</b> Esquema dos mecanismos de formação das sílicas: a) Mecanismo Cristal Líquido; b) Mecanismo Cooperativo (CHENG, 2007).....	10
<b>Figura 3.7.</b> Conversão do benzaldeído na reação de condensação de Knoevenagel com CTA-MCM-41 (MARTINS <i>et al.</i> , 2006).....	11
<b>Figura 3.8.</b> Atividade catalítica residual em função dos usos e razão estireno/CTA (ARAÚJO, <i>et al.</i> , 2013).....	13
<b>Figura 3.9</b> Mecanismo da hidrólise de um siloxano catalisada por uma base (Modificada de Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F, 1950).....	13
<b>Figura 3.10.</b> Difração de raios X em regiões importantes de estruturas mesoporosa (esquerdo) e microporosa (direito), a região de baixo ângulo foi estendida para $10^\circ 2\theta$ para incluir os primeiro picos da estrutura MFI (KARLSSON <i>et al.</i> , 1999).....	15
<b>Figura 3.11.</b> Difratoogramas de raios X para produtos precipitados com vários tempos de reação, durante a síntese hidrotérmica da zeólitas mesoporosa MFI a $150^\circ\text{C}$ (CHOI, 2006).....	16
<b>Figura 3.12.</b> Ilustração esquemática da co-condensação do TEOS com precursor organossilano, sendo R uma função orgânica (Modificado de HOFFMANN <i>et al.</i> , 2006).....	17

<b>Figura 3.13.</b> Difractogramas de raios X das amostras tal como sintetizadas com diferentes proporções de BTE e TEOS. Padrões de difração de materiais mesoporosos são mostrados por BTE100 (traço A), BTE75 (traço B), BTE50 (C), BTE25 (D) e BTE0 (E).....	20
<b>Figura 3.14.</b> Grupos funcionalizados ancorados por co-condensação sobre superfície de poros das sílicas (HOFFMANN <i>et al.</i> , 2006).....	22
<b>Figura 4.15.</b> Fórmula estrutural do hexadeciltrimetoxisilano (Silano).....	23
<b>Figura 4.16.</b> Fluxograma das sínteses usando TEOS e Silano.....	24
<b>Figura 4.17.</b> Fórmula estrutural do cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio (silônio).....	25
<b>Figura 4.18.</b> Esquema ilustrativo de espalhamento em uma amostra.....	26
<b>Figura 4.19.</b> Ilustração representativa da distância interplanar.....	27
<b>Figura 4.20.</b> Esquema de montagem para a análise de amostras líquida (Síncrotron, LNLS).....	27
<b>Figura 4.21.</b> Esquema de montagem para amostras sólida (CRUZ, 2014).....	28
<b>Figura 4.22.</b> Disposição dos canais na estrutura da MCM-41 e os Difractograma de raios X representativos de cada material (BRINKER, 1996).....	29
<b>Figura 4.23.</b> Reação de transesterificação ente monoéster etílico e metanol.....	32
<b>Figura 4.24.</b> Reator utilizado na avaliação da estabilidade dos catalisadores CTA-SiO <sub>2</sub> na transesterificação de monoéster.....	33
<b>Figura 5.25.</b> Curva de espalhamento de raios X de uma solução aquosa de CTABr (ASWAL <i>et al.</i> , 2004).....	35
<b>Figura 5.26.</b> Curvas de SAXS das dispersões aquosas de CTABr a várias concentrações equivalentes a CTABr/SiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Figura 5.27.</b> Distâncias intermicelares das dispersões de <i>x</i> CTABr: 130 H <sub>2</sub> O.....	36



<b>Figura 5.28.</b> Curvas de SAXS obtidos a partir de dispersões aquosas contendo 0,12 mols de CTABr e variados de silônio.....	38
<b>Figura 5.29.</b> Curvas de SAXS das sílicas preparadas com diferentes concentrações molares de silano.....	39
<b>Figura 5.30.</b> Curvas de SAXS das sílicas preparadas com diferentes concentrações de silônio.....	40
<b>Figura 5.31.</b> Difratoograma de raios X das sílicas sintetizadas com silano.....	42
<b>Figura 5.32.</b> Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano, a) 0%; b) 5%; c) 10% e d) 20% Silano.....	43
<b>Figura 5.33.</b> Termograma em atmosfera oxidante, das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano.....	45
<b>Figura 5.34.</b> Avaliação catalítica das sílicas sintetizadas pelo método de Araújo <i>et al.</i> (2013) .....	46
<b>Figura 5.35.</b> Lixiviação dos cátions presentes na boca dos poros da CTA-MCM-41 (MARTINS, 2006).....	47
<b>Figura 5.36.</b> Difratoograma de raios X para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano.....	48
<b>Figura 5.37.</b> Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano, a) 0% silano, b) 10% silano, c) 20% silano.....	49
<b>Figura 5.38.</b> Estrutura química das espécies de silício (Modificado de ALBERT, K. BAYER, E., 1991).....	50
<b>Figura 5.39.</b> Espectros de DP/ e CP/MAS RNM do <sup>29</sup> Si das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano: (a) 0% silano, (b) 5% silano e (c) 10% silano.....	52
<b>Figura 5.40.</b> Termograma obtido em atmosfera oxidante das sílicas contendo diferentes teores de silano.....	51

<b>Figura 5.41.</b> Derivadas das perdas de massa (DTG) e suas análises térmicas diferenciais (ATG) das sílicas com diferentes teores de silano.....	54
<b>Figura 5.42.</b> Isotermas de Fisissorção de N <sub>2</sub> das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano calcinadas.....	56
<b>Figura 5.43.</b> DRX das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano calcinadas.....	56
<b>Figura 5.44.</b> Avaliação catalítica das sílicas sintetizadas pelo método de Burkett.....	58
<b>Figura 5.45.</b> Difrátogramas de raios X das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio.....	59
<b>Figura 5.46.</b> MEV das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio: a = 0%, b =5%, c =10%, d=20%, e=0% silônio (mas com mesmo teor de MeOH que a sílica 6.c).....	61
<b>Figura 5.47.</b> Espectros de DP/ e CP/MAS-RMN de <sup>29</sup> Si das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio: (a) 0% silônio, (b) 5% silônio e (c) 10% silônio.....	64
<b>Figura 5.48.</b> Termograma em atmosfera oxidante, das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio.....	66
<b>Figura 5.49.</b> Termograma em atmosfera inerte da sílica sintetizada com 30% de silônio..	67
<b>Figura 5.50.</b> DRX das amostras calcinado sintetizadas com silônio.....	68
<b>Figura 5.51.</b> Isotermas de fisissorção de N <sub>2</sub> das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio calcinadas.....	67
<b>Figura 5.52.</b> Isotermas de fisissorção de N <sub>2</sub> das sílicas sintetizadas com 0% e 20% de silônio contendo cátions orgânicos em seus poros.....	70
<b>Figura 5.53.</b> Conversão de acetato de etila e metanol em etanol e acetato de metila.....	71
<b>Figura 5.54.</b> Deposição do grupo silônio ocorrendo preferencialmente na superfície externa da sílica híbrida.....	72
<b>Figura 5.55.</b> Termogramas das amostras sintetizadas com 0% e 10% silônio antes e após os usos catalíticos.....	73

**Figura 5.56.** Difratoogramas de raios X das sílicas sintetizadas com TMOS e diferentes teores de silônio (a) e comparação das sílicas utilizando TEOS e TMOS (b).....75

**Figura 5.57.** MEV das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio: a=0%, b=5%, c=10% silônio.....76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Transesterificação com óleo de canola (FABIANO <i>et al.</i> , 2010).....	12
<b>Tabela 3.2.</b> Grupos funcionalizados utilizados em silicatos do tipo MCM através da co-condensação (MOLLER K., 1998).....	18
<b>Tabela 3.3.</b> Caracterização de materiais de sílicas mesoestruturadas (AS – Tal como sintetizado; SE – Surfactante extraído) (BURKETT, 1996).....	19
<b>Tabela 4.4.</b> Configuração do cromatógrafo para análise dos produtos da reação de transesterificação.....	34
<b>Tabela 5.5.</b> Número de mols em solução para a análise de SAXS do silônio e metanol...37	
<b>Tabela 5.6.</b> Parâmetros estruturais dos materiais obtidos pelo método de Araújo (2013)..42	
<b>Tabela 5.7.</b> Perdas de massas referentes a cada região para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano.....	44
<b>Tabela 5.8.</b> Perdas de massas referentes a cada região para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silano.....	53
<b>Tabela 5.9.</b> Distância interplanar e grau de organização dos materiais sintetizados com diferentes teores de silônio.....	60
<b>Tabela 5.10.</b> Perdas de massas referentes a cada região para as sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio.....	65
<b>Tabela 5.11.</b> Área superficial específica e espessura da parede das sílicas calcinadas.....	68
<b>Tabela 5.12.</b> Área superficial das sílicas sintetizadas com 0% e 20% de silônio contendo material orgânico.....	70
<b>Tabela 5.13.</b> Variação na perda de massa para os catalisadores antes e após os usos catalíticos.....	73
<b>Tabela 5.14.</b> Distância interplanar e grau de organização das sílicas sintetizadas com diferentes teores de silônio.....	75

