

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDO CÉSAR GAZOLA

Sílicas funcionalizadas
para reação de transesterificação

SÃO CARLOS
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDO CÉSAR GAZOLA

Sílicas funcionalizadas
para reação de transesterificação

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS
2019

Gazola, Fernando César

Sílicas funcionalizadas para reação de transesterificação
/ Fernando César Gazola -- 2019.
147f.

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

Orientador (a): José Mansur Assaf

Banca Examinadora: Carlos Eduardo Crestani, Kele
Tatiane Gomes Carvalho, José Mansur Assaf, Renata de
Aquino Brito Lima Corrêa, Alexandra Mary Gonçalves
Bibliografia

1. Transesterificação. 2. Ancoragem. 3. Imidazol. I.
Gazola, Fernando César. II. Título.

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Fernando César Gazola, realizada em 27/09/2019.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Mansur Assaf (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Crestani (IFSP)

Prof. Dr^a. Kele Tatiane Gomes Carvalho (EMBRAPA)

Prof. Dr^a. Renata Aquino Brito Lima Côrrea (UFLA)

Prof. Dr^a. Alexandra Mary Gonçalves (UFSCar)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força para sempre continuar e poder concluir este trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Engenharia Química por poder realizar o doutorado.

Ao Instituto Federal de São Paulo- campus Matão pelo apoio para realização do doutorado.

Ao amigo do Labcat, em especial ao Iago, pelas discussões, incentivo e companheirismo.

Aos Departamentos de Engenharia Química (DEQ) e Química (DQI) pelas análises que fundamentaram o trabalho.

Ao professor Mansur meu grande agradecimento por acreditar e orientar a execução do projeto.

À meu pais e meus avós pelo incentivo e todos ensinamentos. Também a meus irmão e sobrinhos que são fundamentais na minha vida.

À minha esposa Josiane e meu filho César agradeço o amor.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES)

*"A mente que se abre a uma nova ideia,
jamais voltará ao seu tamanho original."*
(Albert Einstein).

RESUMO

O aumento da produção de biodiesel é uma necessidade que surge a nível mundial. Os catalisadores homogêneos básicos são os mais utilizados pela indústria de processamento do biodiesel e apresentam problemas como necessidade de matéria-prima de melhor qualidade, alta geração de resíduos e grande número de etapas de purificação do biodiesel. Foram sintetizados diferentes catalisadores heterogêneos visando obter um material com boa atividade e estabilidade catalítica. Catalisadores com sítios ácidos contendo DES (solvente eutético profundo) de cloreto de colina/ácido p-toluenossulfônico (ChCl/PTSA) foram impregnados em sílica Aerosil e mesoporosa SBA-15 e apresentaram boa atividade catalítica na transesterificação de acetato de metila com etanol, porém perdendo atividade no reuso. Foi também preparado o hidróxido de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAOH) e este foi usado na síntese de catalisadores heterogêneos básicos pelos métodos de co-condensação e ancoragem (grafting), entretanto TPOAOH não aumentou a atividade catalítica. O outro grupo de catalisadores ácidos heterogêneos é composto de líquidos iônicos derivados de grupos imidazol e sulfônico, sendo que os catalisadores sintetizados por co-condensação com este material não apresentaram atividade catalítica, diferentemente de catalisadores sintetizados por ancoragem que foram ativos, especialmente na transesterificação a 65 °C, mas continuam sendo instáveis no reuso.

Palavras-chave: transesterificação; co-condensação; ancoragem; imidazol; sulfônico; cloreto de colina.

ABSTRACT

Increasing biodiesel production is a worldwide need. Basic homogeneous catalysts are the most widely used by the biodiesel processing industry and present problems such as the need of best quality raw material, high waste generation and large number of biodiesel purification steps. Different heterogeneous catalysts were synthesized aiming to obtain a material with good activity and catalytic stability. Catalysts with acid sites containing DES (deep eutectic solvent) of choline chloride and p-toluenesulfonic acid (ChCl / PTSA) were impregnated in Areosil silica and SBA-15 mesoporous presented good catalytic activity in the transesterification of methyl acetate with ethanol, but losing activity in reuse. Dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium hydroxide (TPOAOH) was also prepared and used in the synthesis of basic heterogeneous catalysts by co-condensation and grafting methods, however TPOAOH did not increase the catalytic activity. The other group of heterogeneous acid catalysts was composed of ionic liquids derived from groups of imidazole and sulfonic, whereas the catalysts synthesized by co-condensation with this material did not present catalytic activity, unlike synthesized catalysts by grafting that were active, especially transesterification at 65 ° C, but remain unstable at reuse.

Keywords: transesterification, co-condensation, grafting, imidazole, sulfonic, choline chloride.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
I.1 INTRODUÇÃO	2
I.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
I.3 OBJETIVOS	8
CAPÍTULO II.....	9
II.1 INTRODUÇÃO	10
II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
II.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
II.3.1 Líquidos iônicos.....	11
II.3.2 Solvente Eutético Profundo ou <i>Deep Eutectic Solvent</i> (DESS)	14
II.3.2.1 Cloreto de colina (ChCl) e ácido p-toluenossulfônico (PTSA).....	19
II.3.3 Catalisadores suportados.....	19
II.4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
II.4.1 Amostras com cloreto de colina e ácido p-toluenossulfônico (ChCl/PTSA)	22
II.4.2 Síntese de SBA-15	22
II.4.3 Impregnação de DES	23
II.4.4 Avaliação da temperatura de calcinação.....	24
II.4.5 Caracterizações	24
II.4.6 Avaliação catalítica.....	28
II.5 RESULTADOS	30
II.5.1 Atividade catalítica	35
II.5.1.1 Catalisador ChCl/PTSA	35
II.5.1.2 Catalisador ChCl/PTSA- suportado em Aerosil	36
II.5.1.3 Catalisador ChCl/PTSA- suportado em SBA-15	38
II.6 CONCLUSÕES	41
CAPÍTULO III	42
III.1 INTRODUÇÃO.....	43
III.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
III.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	45
III.3.1 Troca iônica	45
III.3.2 Co-condensação.....	47
III.3.3 Grafting (ancoragem)	50
III.3 MATERIAIS E METODOS.....	55
III.3.1- Troca iônica por íon hidroxila.....	55
III.3.2- Síntese de MCM/TPOAOH por co-condensação.....	56
III.3.3- Síntese de MCM/TPOAOH por ancoragem (grafting)	57
III. 3.4 Caracterizações	58
III.4 RESULTADOS	58
III.4.1 Líquido iônico TPOAOH	58
III.4.2 Catalisador de estrutura MCM-41 funcionalizada com TPOAOH por co- condensação (MCM-TPOAOH-xco).....	61
III.4.3 Catalisador mesoporoso funcionalizados com TPOAOH por ancoragem (grafting).....	74
III.6 CONCLUSÕES	79
CAPÍTULO IV	80

IV.1 INTRODUÇÃO	81
IV.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	82
IV.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	82
IV.3.1 Síntese de líquidos iônicos de imidazol e/ou sultona	82
IV.3.2 Síntese de catalisador por co-condensação	88
IV.3.3 Síntese de catalisador por ancoramento (grafting)	92
IV.4 MATERIAIS E METODOS	100
IV.4.1- Síntese de hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3- propiltrimetoxisilano)imidazólio (IM-CPTMS-BS-H ₂ SO ₄)	100
IV.4.2- Síntese de catalisadores derivados de imidazol por co-condensação	101
IV.4.3- Síntese de catalisadores derivado de imidazol por ancoragem (grafting).....	103
IV. 4.4 Caracterizações.....	105
IV.4 RESULTADOS	105
IV.4.1 Síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3- propiltrimetoxisilano)imidazólio (IM-CPTMS-BS-H ₂ SO ₄)	105
IV.4.2 Catalisador derivado de imidazol por co-condensação	107
IV.4.3 Catalisador derivado de imidazol por ancoragem (grafting).....	113
IV.6 CONCLUSÕES	123
REFERÊNCIAS	125
APÊNDICE A	142
APÊNDICE B	143
APÊNDICE C	146

LISTA DE FIGURAS

Figura I. 1: Transesterificação.....	4
Figura I. 2: Mecanismo de esterificação/transesterificação básica.	5
Figura I.3: Mecanismo de esterificação/transesterificação em meio ácido.....	5
Figura I.4: Esterificação.	6
Figura II. 1: Exemplo de cátions e ânions formadores de líquidos iônicos.	11
Figura II.2: Hidrogenossulfato de colina..	13
Figura II.3:. Líquido iônico tosilato de N,N-dimetilfenilamina-N-propilsulfonato.....	14
Figura II. 4: Mistura eutética.	14
Figura II.5: Sais de quaternário de amônio..	17
Figura II.6: Reação para formação de catalisador ChCl:PTSA.	18
Figura II. 7: Reúso do catalisador ChCl/PTSA livre (Un-DES) e suportado (So-DES).	19
Figura II.8: Fluxograma de síntese de DES ChCl/PTSA.....	22
Figura II.9: Fluxograma de síntese de SBA-15..	23
Figura II.10: Fluxograma de impregnação de DES ChCl/PTSA.....	24
Figura II.11: Estrutura do arranjo hexagonal com a distância interplanar d_{100}	25
Figura II.12:. Conformações de sílicas (a) Q4, Q3 e Q2 e (b) T1, T2 e T3.....	27
Figura II.13: Reação de transesterificação.....	28
Figura II.14: Sistema de reação a) carrossel com reatores de 2 mL e b) sistema montado..	29
Figura II. 15: Termograma: ChCl/PTSA.	31
Figura II. 16: Termograma: ChCl/PTSA/AER110.	32
Figura II. 17: Termograma:ChCl/PTSA/SBA110.	33
Figura II. 18: DRX: ChCl/PTSA/AER.	33
Figura II. 19: DRX de ChCl/PTSA/SBA.....	34
Figura II. 20: Conversões x massa de catalisador ChCl/PTSA.	36
Figura II. 21: Conversões x temperatura de calcinação catalisador ChCl/PTSA/AER.	37
Figura II. 22: Conversões x ciclos- 5% catalisador ChCl/PTSA/AER.....	37
Figura II. 23: Conversões x ciclos- 2% catalisador ChCl/PTSA/AER.....	38
Figura II. 24: Conversão x Tempo- 5% catalisador ChCl/PTSA/AER110.	38
Figura II. 25: Conversões x ciclos- 5% cat ChCl/PTSA/SBA.....	39
Figura II. 26: Conversões x ciclos- 2% cat ChCl/PTSA/SBA.....	39
Figura II. 27: Conversões no primeiro ciclo-ChCl/PTSA/AER e ChCl/PTSA/SBA.	40
Figura II. 28: Termograma ChCl/PTSA/SBA110 antes e após uso.....	41
Figura III.1:. Troca iônica por HCO_3^- em SBA-15 funcionalizada	46
Figura III. 2: troca iônica com TMAOH.	48
Figura II.3: Equação de hidrólise e condensação.....	47
Figura III.4:. Mecanismo de condensação hidrolítica de TEOS.....	47
Figura III. 5: Co-condensação de TEOS e CPTMS por pré-hidrólise.....	48
Figura III.6:. LI da reação de 3-(gliciloxipropil)trimetoxissilano e trietilamina.	48
Figura II.7:. DRX para MCM-48 por co-condensação em diferentes razões TEOS/APTES: a) sem APTES; b) 19, c)9; e d)4..	49
Figura III.8: Cloreto de dimetiloctadecil[(3-trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAC)....	50
Figura III. 9: Catalisadores heterogêneos de MCM-41 funcionalizados com (a) APTESe (b) guanidina ou piperazina.....	51
Figura III. 10: Síntese de sílica gel funcionalizada com APTES.	52
Figura III. 11: Ligações covalentes do agente sililante no suporte.....	52
Figura III. 12: Síntese de Alamina-MCM.	53
Figura III. 13: Ancoramento de TPOAC e troca iônica com TMAOH em SBA-15.....	54

Figura III.14: Reúso do catalisador de TPOAC e TMAOH- transesterificação de óleo de soja.....	54
Figura III.15: Fluxograma de síntese de TPOAOH.....	55
Figura III.16: Hidróxido de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAOH).....	56
Figura III.17: Fluxograma da síntese de MCM-TPOAOH-xco.....	56
Figura III.18: Fluxograma da síntese de MCM-TPOAOH-xpos.....	57
Figura III.19: FTIR: TPOAOH e precipitado.....	58
Figura III.20: DRX: precipitado de troca iônica de TPOAC.....	59
Figura III.21: DRX- KOH.....	60
Figura III.22: Termograma: precipitado de troca iônica de TPOAC.....	60
Figura III.23: ¹³ C-RMN de TPOAOH.....	61
Figura III.24: FTIR: TPOAOH, MCM-41 e MCM-TPOAOH-xco.....	62
Figura III.25: Termograma: (a) MCM, (b) MCM-TPOAOH-5co, (c) MCM-TPOAOH-10co, (d) MCM-TPOAOH-20co.....	63
Figura III.26: DRX: (a) MCM-41, (b) MCM-TPOAOH-5co, (c) MCM-TPOAOH-10co, (d) MCM-TPOAOH-20co.....	66
Figura III.27: ¹³ C-RMN: a) MCM-41, b) MCM-TPOAOH-5co, c) MCM-TPOAOH-10co e d) MCM-TPOAOH-20co.....	67
Figura III.28: ²⁹ Si-RMN: (a) MCM-41, (b) MCM-TPOAOH-5co, (c) MCM-TPOAOH-10co, (d) MCM-TPOAOH-20co.....	70
Figura III.29: Conversão x ciclos- 5% de catalisador.....	72
Figura III.30: Conversão x ciclos- 2% de catalisador.....	73
Figura III.31: Termograma: (a) MCM-TPOAOH-100pos e (b) SBA-TPOAOH-100pos.....	75
Figura III.32: DRX: a) MCM-TPOAOH-75pos e b) MCM-TPOAOH-100pos.....	76
Figura III.33: DRX: SBA-TPOAOH-100pos.....	77
Figura IV.1: LI hidrogenossulfato de N-(3-sulfopropil)-N,N-dimetildodecilamônio.....	83
Figura IV.2: LI tosilato de N-(3-sulfopropil)-N,N-dimetildodecilamônio.....	83
Figura IV.3: Síntese de [(CH ₃ CH ₂) ₃ N(CH ₂) ₃ SO ₃ H)][C ₇ H ₇ O ₃ S].....	84
Figura IV.4: Tosilato de N,N-dimetil-ciclohexano-N-(3-propilsultona)amônio.....	84
Figura IV.5: LI derivados de imidazol.....	84
Figura IV.6: Líquidos iônicos ([BnMIm]HSO ₄).....	85
Figura IV.7: LI hidrogenossulfato de 1-(3-sulfobutil)-1-metilimidazólio.....	86
Figura IV.8: LI de imidazol e amônio.....	87
Figura IV.9: Líquidos iônicos derivado de N-sulfopropilpiridina.....	88
Figura IV.10: Síntese de catalisador sólido derivado de 3-aminopropiltrimetoxissilano e TEOS.....	88
Figura IV.11: Sólido sintetizado por co-condensação derivado de imidazol, 1,3-propanossultona e ácido trifluorometanossulfônico.....	89
Figura IV.12: Síntese do LI derivado de vinilimidazol (a) e imobilizado (b).....	90
Figura IV.13: Catalisador derivado de 1-(2,3-diisopropilfenil)-3-[3-(triethoxissilil)propil]imidazólio.....	90
Figura IV.14: SBA funcionalizada com ácido sulfônico.....	91
Figura IV.15: Preparo de LI de imidazol e silano.....	92
Figura IV.16: Imobilização LI de imidazol e silano com TEOS.....	92
Figura IV.17: Síntese de sólido de 1-alil-3-(4-sulfobutil)imidazólio.....	93
Figura IV.18: Imobilização de LI hidrogenossulfato de 1-metil-3-(triethoxissililpropil)imidazólio em sílica.....	93
Figura IV.19: LI de ácido de Brønsted hidrogenossulfato e base metilimidazol	

imobilizado em SBA-15.	94
Figura IV.20: .. Sílica funcionalizada por imidazol e 1,4-butanodisulfato.	94
Figura IV.21: .. Síntese de catalisador de sílica modificada de LI funcionalizado de ácido sulfônico.....	95
Figura IV.22: .. Síntese de LI de duplo ácido imobilizado em sílica pelo método de ancoramento (<i>grafting</i>).	96
Figura IV.23: .. Catalisador sólido de ácido sulfônico e benzilimidazol.	96
Figura IV.24: .. Preparo do LI hidrogenossulfato de (3-sulfopropil)imidazólio e preparo do sólido catalítico.....	97
Figura IV.25: .. Síntese de hidrogenossulfato de 1-(propil-3-sulfonato)imidazólio (a) e ancoragem em sílica magnética (b)..	98
Figura IV.26: .. (a) zwitterion de CPTMS-IM-BS e (b)catalisador suportado de ácido de Brønsted-Lewis..	98
Figura IV.27: .. Síntese de LI hidrogenossulfato de 1-(propil-3-sulfonato)-3-(3-trimetoxissilpropil)imidazólio.	99
Figura IV.28: .. LI hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-(propiltrimetoxissilano)imidazólio (IM-CPTMS-BS-H ₂ SO ₄)..	100
Figura IV.29: .. Fluxograma de síntese de LI (IM-CPTMS-BS-H ₂ SO ₄)..	101
Figura IV.30: .. Fluxograma de síntese SBA-IM-xco..	102
Figura IV.31: .. Fluxograma de síntese de SBA-IM-xpos.	103
Figura IV.32: .. Fluxograma de síntese de SBA-IM-Etapas.	104
Figura IV.33: .. FTIR-LI (IM-CPTMS-BS-H ₂ SO ₄)..	106
Figura IV.34: .. Termograma do LI (IM-CPTMS-BS-H ₂ SO ₄).	107
Figura IV.35: .. FT-IR de SBA-IM-10co..	108
Figura IV.36: .. FTIR de SBA-IM-10co-template.	109
Figura IV.37: .. Termograma: SBA-IM-10co-template.	109
Figura IV.38: .. Termograma: (a) SBA-IM-15co, (b) SBA-IM-20co.	110
Figura IV.39: .. DRX: a) SBA-IM-15co e b)SBA-IM-20co.	111
Figura IV.40: .. TG: SBA-IM-10co-template-usado.....	113
Figura IV.41: .. FTIR: SBA-IM-50pos.	114
Figura IV.42: .. DRX: SBA-IM-xpos.....	115
Figura IV.43: .. DRX SBA-IM-Etapas.....	116
Figura IV.44: .. Termograma: a) SBA-IM-25pos.....	117
Figura IV.45: .. Termograma: a) SBA-IM-50pos.....	117
Figura IV.46: .. Termograma: a) SBA-IM-75pos.....	118
Figura IV.47: .. Termograma: a) SBA-IM-100pos.....	118
Figura IV.48: .. Termograma: SBA-IM-50pos-etanol..	119
Figura IV.49: .. Termograma: SBA-IM-50Etapas.	119
Figura IV.50: .. Conversão T=50 °C, 2% catalisador.	122
Figura IV.51: .. Conversão T=50 °C, 5% catalisador..	122
Figura IV.52: .. Conversão T=65°C, 5%catalisador.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela II. 1: Fórmulas gerais de classificação dos DES.....	15
Tabela II. 2 : Condições operacionais do cromatógrafo.	30
Tabela II. 3:. Picos de difração nos planos e distâncias interplanares- ChCl/PTSA/SBA	34
Tabela II. 4:. Acidez de ChCl/PTSA e ChCl/PTSA/SBA	35
Tabela III.1 : Perda de massa por região com diferentes quantidades de TPOAOH por co-condensação.	65
Tabela III.2 : Distância interplanar d_{100} (co-condensação).	66
Tabela III. 3:. Perda de massa por região de TPOAOH por ancoragem	75
5	
Tabela III.4 : Distância interplanar d_{100} (<i>grafting</i>).	77
Tabela III. 5:. Basicidade dos catalisadores por ancoragem (<i>grafting</i>)	72
Tabela IV. 1:. Caracterizações dos catalisadores.	105
Tabela IV. 2:. Picos de difração nos planos e distâncias interplanares- SBA-IM-xpos.	115
Tabela IV.3 : Picos de difração nos planos e distâncias interplanares- SBA-IM-Etapas	116
Tabela IV.4:. Acidez: SBA-IM-xpos; SBA-IM-Etapas; SBA-IM-50pos-etanol	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AGL- ácido graxo livre;

APTES- 3-aminopropiltrimetoxissilano;

BAIL- líquido iônico de Brønsted- do inglês “*Brønsted acid ion liquid*”;

BS- 1,4-butanosultona;

ChCl- cloreto de colina ou cloreto de (2-hidroxietil)trimetilamônio;

ChCl/PTSA- DES de cloreto de colina e ácido p-toluenossulfônico;

ChCl/PTSA/AER_x- catalisador de ChCl/PTSA em Aerosil na temperatura x;

ChCl/PTSA/SBA_x- catalisador de ChCl/PTSA em SBA-15 na temperatura x;

ChIn- imidazólio de colina;

ChOH- hidróxido de colina;

ChOMe- metóxido de colina;

CPTES- 3-cloropropiltriethoxissilano;

CPTMS- 3-cloropropiltrimetoxissilano;

CTABr- brometo de cetiltrimetilamônio;

DES- solvente eutético profundo ou “*Deep eutectic solvent*”;

DRX- difratometria de raio X;

FTIR- espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier- do inglês “*Fourier transform infrared spectroscopy*”;

HBA- aceptor de ligação de hidrogênio- do inglês “*hydrogen bond acceptor*”;

HBD- doador de ligação de hidrogênio- do inglês “*hydrogen bond donor*”;

IM- Imidazol;

IM-CPTMS-BS-H₂SO₄- LI hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-propiltrimetoxissilano);

LI- líquido iônico;

MCM- sílica mesoporosa- “*Mobil Composition Metter*”;

MCM-TPOAOH-xco- MCM por co-condensação de x% de TPOAOH.

MCM-TPOAOH-xpos- MCM por ancoragem de x% de TPOAOH.

MPTMS- 3-mercaptopropiltrimetoxissilano;

P123- Pluronic 123;

PTSA- ácido p-toluenossulfônico;

RMN- ressonância magnética nuclear- de ²⁷Si e ¹³C;

SBA- sílica mesoporosa “*Santa Barbara Amorphous*”;

SBA-IM-50posetanol- SBA por ancoragem de 50% de IM-CPTMS-BS-H₂SO₄ com sovente etanol;

SBA-IM-Etapas- SBA por reação sequencial com CPTMS, IM, BS e H₂SO₄;

SBA-IM-xco- SBA por co-condensação de x% de IM-CPTMS-BS-H₂SO₄.

SBA-IM-xpos- SBA por ancoragem de x% de IM-CPTMS-BS-H₂SO₄.

SBA-TPOAOH-100pos- SBA por ancoragem de 100% de TPOAOH.

SI1- SBA e CPTMS;

SI2- SI1 e IM;

SI3- SI3 e BS;

TBnAMsO- metanossulfonato de trimetilbenzilamônio;

TCyAMsO- metanossulfonato de trimetilciclohexadecilamônio;

TCyATos -p-toluenossulfonato de trimetilciclohexadecilamônio;

TEOS- ortossilicato de tetraetila;

TG- termogravimetria;

TMAOH- hidróxido de tetrametilamônio;

TOAsO- metanossulfonato de trimetiloctadecilamônio;

TPOAC- cloreto de dimetiloctadecil[(3-trimetoxisilil)propil]amônio;

TPOAOH-hidróxido de dimetiloctadecil[(3-trimetoxisilil)propil]amônio.

TSIL- líquido iônico de tarefa específica- do inglês “*task-specific ionic liquids*”

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO, FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS GERAIS

I.1 INTRODUÇÃO

Desde o início da civilização o ser humano sempre necessitou de fontes de energia para possibilitar a sua sobrevivência. Os povos primitivos usavam o fogo para várias finalidades, como por exemplo, aquecimento, proteção e preparo de alimentos. Esta dependência aumentou gradativamente ao longo de toda história humana na Terra. Entretanto, a partir da Revolução Industrial, a necessidade de recursos energéticos alcançou níveis muito mais elevados devido ao consumo de bens industrializados e ao surgimento dos meios de transporte motorizados.

O uso de energia é um dos maiores problemas que as nações enfrentam atualmente. Há preocupações como poluição ambiental, preço do petróleo, falta de petróleo em alguns países e desenvolvimento acelerado das nações emergentes. A busca por fontes de energia limpas é um tema global recorrente. O biodiesel tem se destacado, pois este combustível é biodegradável, obtido a partir de fontes renováveis e menos poluente que petróleo (DE SOUZA et al., 2014).

Há aumento do interesse mundial em energias renováveis devido à maior exploração do petróleo enquanto há redução das reservas nos últimos anos, além da preocupação com as emissões de gases de aquecimento global (MUHAMMAD et al., 2015).

A maior parte da energia atualmente usada no mundo vem de fontes não renováveis, como petróleo e carvão. O uso elevado destes tipos de fontes energéticas não renováveis acarreta aumento dos níveis de gás carbônico (CO_2) na atmosfera terrestre (ZHAO; BECKER, 2013). Este aumento dos teores de CO_2 atmosférico é apontado como o principal responsável pela elevação da temperatura na superfície da Terra ocorrido nos últimos anos.

Um desafio da era moderna é a busca por fontes energéticas alternativas que atendam às necessidades da sociedade e causem menores impactos ambientais, sociais e econômicos. Dentre estas fontes, destacam-se os biocombustíveis, tais como, o etanol e o biodiesel.

No Brasil, os dois principais biocombustíveis líquidos utilizados são o etanol, produzido da cana-de açúcar e o biodiesel a partir de óleos vegetais ou residuais e gorduras animais. O biodiesel é adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (D'AGOSTO et al., 2015).

Um marco importante para os biocombustíveis de óleos foi a criação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) em 2004, visando a inclusão de biodiesel na matriz energética nacional, apresentando enfoque no desenvolvimento regional e inclusão social. Este programa também apresenta um incentivo à utilização de diversas fontes de

oleaginosas cultivadas nas diferentes regiões do país (ANP, 2017; LORA, VENTURINI, 2012).

A mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel (B2) foi realizada de forma voluntária no Brasil no ano de 2006, tornando-se compulsória desde janeiro de 2008. O percentual de adição de biodiesel obrigatório foi gradativamente aumentando até atingir 10% (B10) em 01/03/2018, antecipando em um ano o prazo estabelecido pela Lei 13.263/16 (ANP, 2017; ANP, 2018).

O processamento de biodiesel utiliza como matérias-primas um álcool e uma fonte de ácido graxo (por exemplo, óleos). Há também o uso de um catalisador no processo fabril deste biocombustível. O Brasil apresenta elevado potencial de produção destas matérias-primas oleaginosas, seja ela na forma vegetal ou animal, para atender a demanda crescente de biodiesel. Dentre as fontes produtoras de derivados de glicerídeos destacam-se, soja, canola, milho, dendê (palma), mamona, algas e sebos animais (LORA; VENTURINI, 2014). Além disso, o Brasil também é produtor de etanol proveniente de fonte vegetal (cana-de-açúcar).

Um dos grandes desafios na produção de biodiesel é o custo dos óleos vegetais, entretanto, o uso de óleos vegetais crus ou usados é uma alternativa economicamente atrativa. (MUHAMMAD et al., 2015).

O processo de produção de biodiesel mais usado no Brasil é a transesterificação usando catalisadores alcalinos homogêneos (ANP, 2018). Estes catalisadores apresentam boa atividade em condições operacionais brandas. Porém, problemas como saponificação, custos de purificação do biodiesel e necessidade de matérias-primas de melhor qualidade são características do processo com catalisador homogêneo básico (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2005).

Catalisadores homogêneos apresentam várias vantagens, como facilidade de manipulação, baixo custo de aquisição, condições operacionais mais brandas e alta velocidade de reação. Porém, tem-se dificuldade de reuso, maior número de etapas operacionais, elevada geração de resíduos para a purificação do biodiesel e da glicerina.

O desafio é a obtenção de catalisadores com alta atividade catalítica em condições operacionais brandas, reutilizável, fácil de separar, baixo custo, estável, etc.

Visto isto, os líquidos iônicos (sais formados por cátions orgânicos com temperatura de fusão inferiores a 100 °C) apresentam boas propriedades para síntese de biodiesel através das reações de esterificação ou transesterificação. Os mesmos podem ser usados como catalisadores homogêneos (livres) ou heterogêneos (suportados).

I.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

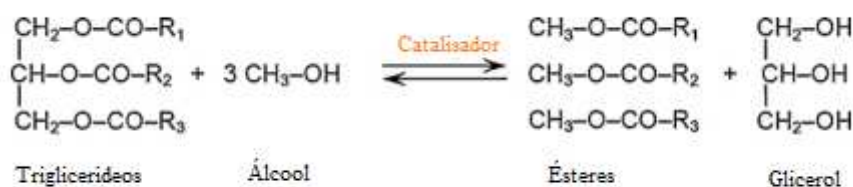
O biodiesel apresenta-se como uma solução parcial na busca por combustíveis sustentáveis pelo setor de transporte. Algumas vantagens do uso de biodiesel como fonte energética são excelente lubricidade, alto ponto de fulgor, armazenamento mais seguro, alto número de cetano, biodegradabilidade e uso de matéria-prima renovável (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2005). Em relação ao diesel de petróleo, o biodiesel apresenta redução de hidrocarbonetos não queimados, dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre e material particulado, porém ocorre aumento dos teores de óxidos de nitrogênio (CECRLE et al., 2012; ARDILA et al., 2013).

A adição de biodiesel ao diesel de petróleo é obrigatória e foi instituído pela Lei 11097/2005. Esta proporção foi gradativamente elevada até atingir 10% em 2018 (ANP, 2017).

A Resolução nº 45 de 2014 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) define biodiesel como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal” (ANP, 2014).

A reação de transesterificação é realizada entre álcool (geralmente de cadeia curta: metanol, etanol, n-propanol, etc) e triglicerídeos (que são ésteres de ácidos graxos e glicerol), sendo a proporção estequiométrica 3:1. O produto da reação é o alquil éster chamado de biodiesel, sendo produzido glicerol como subproduto (Figura I.1).

Figura I. 1: Transesterificação.



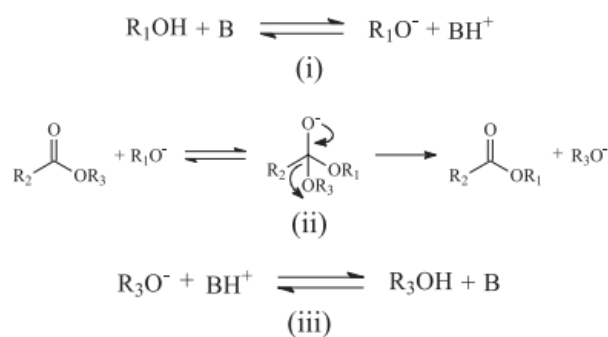
Fonte: Adaptado de BORGES; DÍAZ (2012).

Para aumento da taxa de reação de transesterificação é necessário a presença de catalisador, podendo ser classificado quanto ao estado físico em catalisador homogêneo ou

heterogêneo. O catalisador homogêneo está na fase líquida assim como os reagentes e o catalisador heterogêneo está em fase diferente da mistura, geralmente sólido (BORGES; DÍAZ, 2015).

O mecanismo para a esterificação/transesterificação básica é apresentado na Figura I.2. A espécie ativa é o alcóxido formado pela reação da base (B) e o álcool - etapa (i). Há um ataque nucleofílico da carbonila do triglicerídeo pelo alcóxido. Após rearranjo do intermediário há a formação do éster e do ânion – etapa (ii). Após desprotonação, há regeneração da base de partida (B) - etapa (iii) (SUAREZ al., 2007).

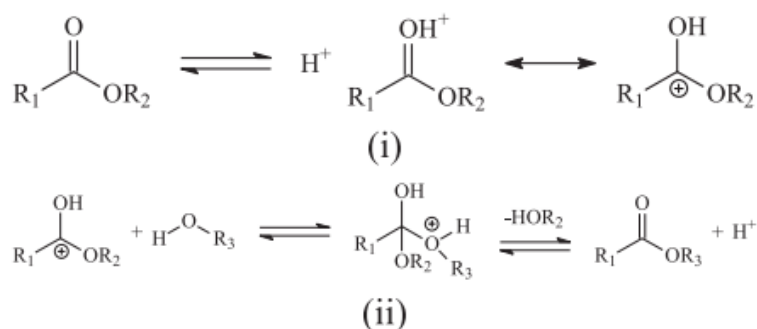
Figura I.2: Mecanismo de esterificação/transesterificação básica.



Fonte: SUAREZ et al., 2007.

Já o mecanismo da reação de esterificação/transesterificação em meio ácido é mostrado na Figura I.3. A carbonila sofre ataque eletrofílico de H^+ formando uma carbocátion - etapa (i). Este carbocátion sofre ataque nucleofílico da molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico. Ocorre a saída do éster e de diglicerídeo (na transesterificação) ou de água (na esterificação), além de H^+ regenerado (SUAREZ et al., 2007).

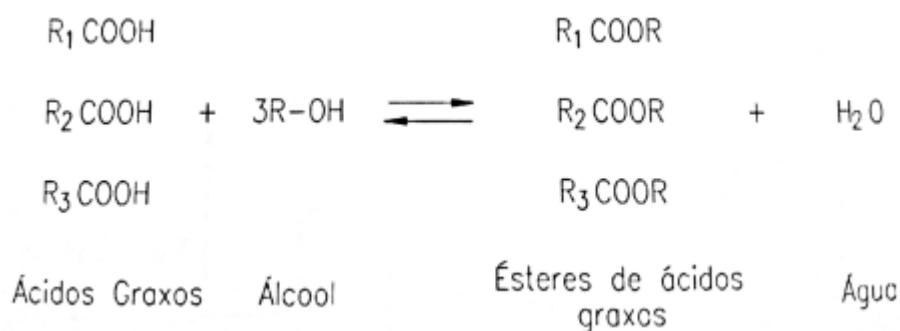
Figura I.3: Mecanismo de esterificação/transesterificação em meio ácido.



Fonte: SUAREZ et al., 2007.

A esterificação, também conhecida como esterificação de Fischer, é a reação entre uma molécula de ácido graxo e outra de álcool, formando um éster e uma água (conforme Figura I.4). Podem ser usados catalisadores ácidos ou básicos, sendo que catalisadores básicos somente podem ser usados em elevadas temperaturas devido à desativação dos mesmos pela saponificação (LORA; VENTURINI, 2012).

Figura I. 4: Esterificação.



Fonte: LORA; VENTURINI (2012).

Os parâmetros que influenciam na reação incluem razão álcool/óleo, tempo, temperatura, grau de refino do óleo, efeito de mistura e presença de ácido graxo livre (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2005). Além disso, é de suma importância o tipo de catalisador usado.

Catalisadores homogêneos de hidróxidos alcalinos e alcóxidos são amplamente usados industrialmente devido ao baixo custo e alta eficiência em temperatura relativamente baixa (XIE; FAN, 2013). Contudo, a separação destes catalisadores no término da reação é um problema, necessitando etapas de neutralização que geram altos volumes de efluentes. Além disso, pode ocorrer reação de saponificação entre os catalisadores e os ácidos graxos livres (AGL), o que dificulta ainda mais a purificação dos ésteres do biodiesel da mistura complexa contendo sabão (sais de ácidos graxos), triglicerídeos, glicerol, água e álcool (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2005). As matérias-primas de menor custo geralmente contêm teores de ácidos graxos livres entre 10 e 25%, o que seria um problema para processos alcalinos homogêneos (ZUO et al., 2013).

Atualmente, há uma grande procura por catalisadores que possam substituir os catalisadores básicos homogêneos usados comercialmente.

A esterificação com catalisadores ácidos homogêneos, como ácidos sulfúrico ou clorídrico, apresenta-se promissora e possibilita o uso de matéria-prima de baixa qualidade.

Um catalisador promissor é o ácido p-toluenossulfônico (PTSA), o qual apresentou elevada atividade na esterificação de ácido cafeico com metanol, sendo indicado como um substituto para o ácido sulfúrico usado naquela reação (WANG, et al., 2013). Porém, os catalisadores homogêneos ácidos possuem problemas como recuperação do catalisador, alto volume de resíduos, corrosividade, alta suscetividade a água, dificuldade de manejo dos ácidos e necessidade de grandes plantas de tratamento e purificação dos resíduos (TAYSUN; SERT; ATALAY, 2016; DONG et al., 2013). Além disso, o uso de catalisadores homogêneos ácidos é associado a problemas ambientais e produção de resíduos perigosos e corrosivos (GAO, et al., 2014).

Olkiewicz et al. (2016) também destaca os problemas de catalisadores básicos ou ácidos homogêneos, como corrosividade, dificuldade de remover após a reação, geração de grande quantidade resíduos líquidos dos processos de separação e purificação dos produtos e catalisadores.

Lipases são biocatalisadores ambientalmente favoráveis para a produção de biodiesel. Contudo, apresentam elevado custo e alguns solventes ou a glicerina apresentam influência na atividade e estabilidade das lipases devido a toxicidade ou adsorção na superfície das enzimas (ZHEN et al., 2014).

A fabricação de catalisadores heterogêneos atende as demandas ecológica e econômica de sustentabilidade. Estes catalisadores sólidos apresentam como vantagens fácil separação da mistura reacional, alta estabilidade catalítica, menor produção de resíduo, menor problema de disposição (XIE; ZHANG, 2018). A separação do catalisador do meio reacional pode ser realizada por decantação ou filtração (XIE; QI, 2013).

Um dos objetivos na catálise é transformar em sólidos os catalisadores líquidos, imobilizando frações ativas nos poros do suporte, resultando em capacidade de reuso e estabilidade do sólido catalítico. Esta imobilização combina vantagens do LI e dos materiais porosos (XIE; ZHANG, 2018).

Diversos catalisadores heterogêneos básicos têm sido desenvolvidos, dentre eles, óxidos metálicos, hidróxidos e sais suportados em matérias de elevada área superficial (como alumina, SBA-15 e MCM-41), zeólitas e resinas de troca iônica (XIE; QI, 2013).

Pesquisas recentes de catalisadores sólidos ácidos resultaram no desenvolvimento de vários materiais inorgânicos: resinas de troca iônica com grupos ácidos sulfônicos, peneiras moleculares com metais, sulfatos ou óxidos, heteropoliácidos, sólidos ácidos de estrutura metal-orgânica, sílica/sílica mesoporosa funcionalizadas ácidas, materiais de ácidos

orgânicos, zeólitas, etc (SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017). No entanto, a atividade catalítica da maioria das zeólitas, resinas e ácidos sólidos não é satisfatória devido a acidez relativamente fraca. Sólidos superácidos exibem excelentes atividades catalíticas, mas desativam rapidamente por causa da lixiviação do radical ácido (ZHANG; LOU; WEI, 2010). Foram desenvolvidos vários métodos para aumentar a acidez dos sólidos, como sulfatação, heteropoliácidos ou superácidos suportados e funcionalização com ácido sulfônico (GAO et al., 2014).

I.3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi produzir catalisadores heterogêneos derivados de amônia ou imidazol que apresentem atividade catalítica nas reações de transesterificação para produção de biodiesel, mitigando problemas como elevados tempos de reação, corrosão aos equipamentos e altíssimos impactos ambientais.

No capítulo II da tese é apresentado estudo do “*Deep Eutectic Solvent*”- DES com cloreto de colina e ácido p-toluenosulfônico na razão molar 1:4. Este foi usado como catalisador homogêneo. Também, o catalisador heterogêneo obtido pelo método de impregnação foi sintetizado, caracterizado e avaliado na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol.

No capítulo III da tese são mostrados resultados da troca iônica de cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio com hidróxido de potássio e síntese de catalisadores de estrutura MCM-41 pelos métodos de co-condensação e ancoragem (*grafting*). Também foi sintetizado um catalisador de estrutura SBA-15 por ancoragem (*grafting*). Estes catalisadores foram caracterizados e avaliados na reação modelo de transesterificação de acetato de metila e etanol.

No capítulo IV da tese são apresentados resultados da síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-propiltrimetoxisilil)imidazólio. Foram sintetizados catalisadores de estrutura SBA-15 pelos métodos de co-condensação e ancoragem (*grafting*). Também foi sintetizado catalisador de estrutura SBA-15 usando funcionalização sequencialmente por 3-cloropropiltrimetoxisilano, imidazol, 1,4-butanossulfona e ácido sulfúrico. Os catalisadores foram caracterizados e estudados na reação modelo de transesterificação de acetato de metila e etanol.

CAPÍTULO II

CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS DE CLORETO DE COLINA / ÁCIDO P-TOLUENOSSULFÔNICO

II.1 INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel por transesterificação em escala industrial normalmente usa catalisadores homogêneos alcalinos. Estes necessitam de óleos de melhor qualidade, ou seja, teores reduzidos de água e ácidos graxos livres. Há também dificuldades para purificar os produtos, reusar os catalisadores e tratar a grande quantidade de efluentes gerados (XIE; FAN, 2013; ZUO et al., 2013).

Os líquidos iônicos podem ser usados como solvente ou catalisador para a produção de biodiesel, apresentando grandes vantagens. Líquidos iônicos contendo sítios ácidos de Brønsted apresentam capacidade de catalisar reações de esterificação e transesterificação (LIU et al., 2012; VAFAEEZADEH; ALINEZHAD, 2016).

Alhassan e Kumar (2016) sintetizaram catalisadores de cloreto de colina e ácido p-toluenossulfônico e imobilizaram eles por impregnação em sílica gel. Estes catalisadores foram usados na produção de biodiesel (ALHASSAN; KUMAR, 2016).

Neste capítulo do trabalho, foi sintetizado DES de cloreto de colina e p-toluenossulfônico e imobilizado em suportes. Os catalisadores foram usados na reação modelo de transesterificação de acetato de metila com etanol.

II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta etapa foram:

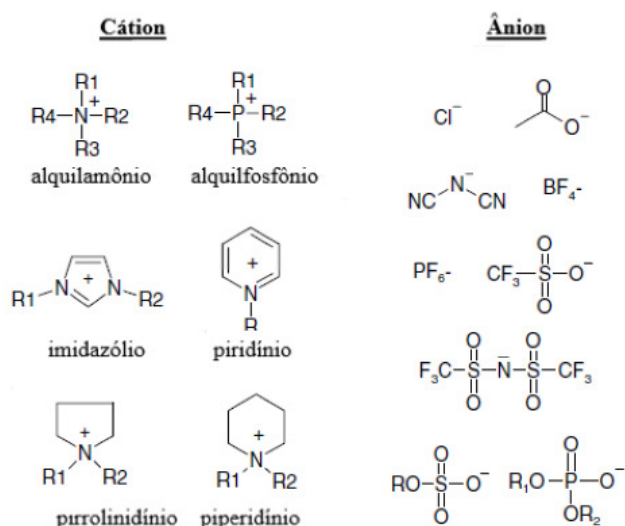
- Avaliar diferentes suportes para o catalisador cloreto de colina/ácido p-toluenossulfônico;
- Avaliar o método de imobilização por impregnação nos suportes;
- Avaliar efeito da temperatura de calcinação no catalisador;
- Avaliar a atividade e a estabilidade catalíticas na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol.

II.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II.3.1 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LI) são sais orgânicos que contêm íons e apresentam-se líquidos em temperatura inferior a 100 °C (TROTER et al., 2016). Os cátions são orgânicos enquanto os ânions podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os cátions geralmente contêm nitrogênio ou fósforo. A maioria contém cátions volumosos. A Figura II.1 mostra alguns cátions e ânions típicos formadores de líquidos iônicos (LIU et al., 2012; TROTER et al., 2016).

Figura II. 1: Exemplo de cátions e ânions formadores de líquidos iônicos.



Fonte: Adaptado de LIU et al. (2012).

Os líquidos iônicos têm atraído atenção na produção de biodiesel tanto como solvente alternativo, bem como um promissor catalisador limpo (LIU et al., 2012), apresentando propriedades atrativas como baixa pressão de vapor, volatilidade insignificante, alta condutividade, elevada atividade catalítica, forte habilidade de dissolução e potencial para reuso (REDDY et al., 2014). Os LI são promissores, pois apresentam vantagens dos catalisadores homogêneos (mesma fase dos reagentes) e dos heterogêneos (possibilidade de separação e reuso ao término da reação), além de evitar limitações de difusão dos catalisadores heterogêneos (FAUZI e AMIN, 2012; LIU et al., 2012).

Os líquidos iônicos apresentam propriedades favoráveis para transesterificação como compatibilidade ambiental, alta estabilidade térmica, volatilidade nula, alta condutividade e

possibilidade de ajuste nas propriedades físicas e químicas (ZIARANE et al., 2016; VAFAEEZADEH e ALINEZHAD, 2016). Além disso, eles apresentam boa miscibilidade com ácidos orgânicos e álcoois de cadeia curta e são imiscíveis com ésteres derivados de ácidos graxos.

Os líquidos iônicos ácidos catalisam reações simultâneas de esterificação e transesterificação em condições brandas (QI, LIN, FU, 2016).

Os líquidos iônicos de ácidos de Brønsted (BAIL) apresentam alta acidez, podendo esta ser proveniente de duas fontes: (1) espécies de ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) com ligações covalentes com LI (nos TSIL) e (2) ânion ácido do líquido iônico como (HSO_4^-) e (H_3PO_4^-) (VAFAEEZADEH; ALINEZHAD, 2016).

Nos “líquidos iônicos específicos da tarefa” (TSILs) um grupo funcional é covalentemente ligado ao cátion ou ânion (ou ambos). A incorporação deste grupo atribui ao líquido iônico a capacidade de se comportar não apenas como meio de reação, mas também como reagente ou catalisador de algumas reações ou processos (YUE et al, 2011).

Dong, Zhenghao e Zuliang (2009) citam o interesse que líquidos iônicos têm atraído no contexto atual de química verde, sendo que líquidos funcionalizados são os mais enfatizados. Combinando características de sólidos ácidos e ácidos minerais, líquidos iônicos de função específica (TSIL) ácido de Brønsted são apontados como substitutos em processos químicos dos tradicionais catalisadores ácidos minerais como ácido sulfúrico e clorídrico (XING et al., 2005).

O óleo de cozinha usado apresenta alta quantidade de ácidos graxos livres, causando impossibilidade de separação dos produtos de transesterificação com catalisadores alcalinos básicos. Num exemplo de aplicação, Ullah, Bustam e Man (2015) estudaram um processo catalítico em duas etapas, sendo primeiramente realizado pré-tratamento do óleo com líquidos iônicos ácidos e após transesterificação com catalisador hidróxido de potássio. O melhor rendimento em biodiesel foi obtido usando na primeira etapa como catalisador hidrogenossulfato de butil-metilimidazólio por 60 minutos a 160 °C.

Líquidos iônicos de ácidos de Brønsted como os baseados em N-metil-imidazol apresentam alta eficiência, porém com custo elevado (QIU et al., 2016).

Quaternários de amônio com grupos funcionais SO_3H são muito mais baratos que aqueles com base em íons imidazólio, pirrolidínio ou fosfônio, devido a abundante disponibilidade e baixo custo das aminas orgânicas (QI; LIN; FU, 2016).

Ganeshpure, George e Das (2008) usaram cátions de quaternário de amônio em esterificações de Fischer de ácido acético com 1-octanol, apresentando alta atividade na reação. Os líquidos iônicos com ânion HSO_4^- apresentaram maior atividade catalítica que H_2PO_4^- , $p\text{-CH}_3\text{CH}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ e BF_4^- . A conversão diminui com o aumento do tamanho do cátion. Nesta reação não se observou separação de fase quando o tamanho dos cátions e ânions são maiores.

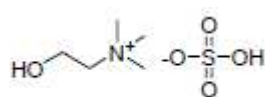
Estudos sobre esterificação de ácidos graxos livres, por exemplo ácido oleico, com álcool foram realizados com vários ácidos iônicos de Brønsted derivados de imidazol, pirrolidina, amônio ou pirrolidina. Os catalisadores apresentaram atividade na esterificação nas temperaturas de 25 e 70 °C por 8 horas (ZHANG et al., 2009).

Man et al. (2013) estudaram a produção de biodiesel em duas etapas, sendo o hidrogenossulfato de trielilamônio o catalisador mais ativo na esterificação de óleo de palma cru, com conversão de ácido graxos livres de 82,1% quando usado 5,2 % de catalisador, razão molar metanol/óleo 15:1 e na temperatura de 170 °C por 3 horas de reação.

Foram feitos testes com catalisadores de bissulfatos de aminoácidos (prolina, glicina e alamina) e comparados com ácidos sulfúricos na esterificação de ácido valérico ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$) e etanol. O melhor catalisador foi o bissulfato de prolina (ProHSO_4), o qual além de catalisador é absorvente de água (DONG et al., 2013).

Vários líquidos iônicos contendo bissulfato (HSO_4^-) têm sido investigados e comparados com ácido sulfúrico como catalisadores na hidrólise de ágar. O catalisador $[\text{Ch}][\text{HSO}_4]$ (Figura II.2) apresentou acidez suficiente para despolimerizar galactato e prevenir a formação de furfural, o qual é inibidor do processo de fermentação (KIM et al., 2010).

Figura II. 2: Hidrogenossulfato de colina.

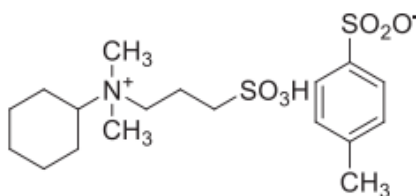


Fonte: KIM et al. (2010).

Catalisadores de derivado de imidazol apresentam custo alto, sendo o uso de líquidos iônicos de ácidos de Brønsted com base em quaternário de amônio uma alternativa econômica para a transesterificação de óleo de palma. O catalisador sintetizado com N,N-dimetilhexilamina, 1,3-propanosultona e p-toluenossulfônico (Figura II.3) foi o melhor e

apresentou rendimento de 98,4% com razão molar óleo/metanol 24:1, temperatura de 120 °C, 3% de catalisador e tempo de reação de 150 minutos (FENG et al., 2017).

Figura II.3: Líquido iônico tosilato de N,N-dimetilfenilanimina-N-propilsulfonato.

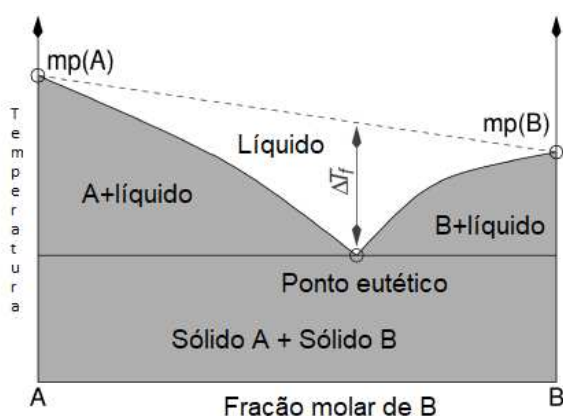


Fonte: FENG et al., 2017.

II.3.2 Solvente Eutético Profundo ou *Deep Eutectic Solvent* (DES)

O termo “*Deep Eutectic Sovent*”- DES refere-se à soluções líquidas próximas da composição de mistura eutética, isto é, razão molar de componentes que apresentem ponto de fusão menor muito que qualquer um dos componentes individuais da mistura, conforme mostra a Figura II.4 (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Figura II.4: Mistura eutética.



Fonte: adaptado de (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

O DES é uma substância liquefeita formada por dois ou mais componentes conectados entre eles através de ligações de hidrogênio (YIN et al., 2015). Eles são formados pela mistura de doadores de ligação de hidrogênio (HBD) e dos aceptores de ligação de hidrogênio (HBA) sob aquecimento médio. São exemplos de HBA: cloreto de colina, cloreto de

tetrametilamônio, etc. São exemplos de HBD: ácido málico, -ácido oxálico, ureia, acetamida, ácido p-toluenossulfônico, etc (TANG; ZHANG; ROW, 2015; TAYSUN; SERT; ATALAY, 2016).

DES contém grandes íons não simétricos que têm baixa grade de energia e consequentemente, baixos pontos de fusão. Eles são obtidos, geralmente, pela complexação de sais de quaternário de amônio com sais metálicos ou doadores de hidrogênio (HBD). O mecanismo é o aumento do tamanho do ânion devido à interação com agente complexante (tipicamente doador de H), o que reduz a interação cátion-ânion e reduz a temperatura de solidificação da mistura (ZHAO; BECKER, 2013).

DES são classificados de acordo com a natureza dos agentes de complexação usados. As fórmulas gerais dos tipos de DES estão na Tabela II.1. Os três primeiros tipos usam composto com cátions orgânicos. O outro componente nos DES tipo I, II são haletos metálicos não hidratados e hidratados, respectivamente, e DES tipo III são doadores de hidrogênio (ex. aminas, álcoois e ácidos carboxílicos). O DES tipo IV são formados pela combinação de sais de metais de transição e doadores de hidrogênio (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Tabela II. 1: Fórmulas gerais de classificação dos DES.

Tipo	Fórmula geral	Termos
Tipo I	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x$	M= Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
Tipo II	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Tipo III	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{RZ}_x$	Z= CONH ₂ , COOH, OH
Tipo IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ}$	M= Al, Zn ; Z= CONH ₂ , OH

Fonte: Adaptado de SMITH, ABBOTT, RYDER (2014).

Os DES são considerados líquidos iônicos “melhorados”, pois possuem propriedades físicas e solventes compatíveis com os LI, porém são de custo baixo e fácil preparo, apresentando boas estabilidades térmica e química (DE SANTI, et al., 2012; YIN et al., 2015). Eles podem ser desenvolvidos para determinadas aplicações devido à possibilidade de escolha entre as várias combinações dos HBD e HBA (TAYSUN; SERT; ATALAY, 2016).

Atualmente, as reações de esterificação são catalisadas por ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico e organossulfônicos, os quais são considerados materiais perigosos e não ecológicos (MUHAMMAND et al., 2015). Estas reações são demoradas e com

potencial poluidor. O uso de DES como catalisadores visa amenizar estes problemas dos catalisadores homogêneos (LEE et al., 2016).

Catalisadores com base em colina têm apresentado boa atividade em sínteses orgânicas, além de serem de baixo custo, não tóxicos, ambientalmente favoráveis e não inflamáveis (PENG et al., 2015). Os seus usos são diversos, como por exemplo, preparação de materiais, eletroquímica, processos de separação e reações catalíticas (YIN et al., 2015).

Catalisadores à base de cloreto de colina foram usados na esterificação de ácido palmítico com metanol por 1 hora a 60 °C, sendo que o DES cloreto de colina/ácido tricloroacético 1:1 foi o que apresentou melhor conversão (23,1%) nestas condições. Nas condições otimizadas para este catalisador (80 °C, 120 minutos, razão mássica DES/metanol 10% e razão metanol/ácido palmítico 50:1) a conversão foi de 94,1% (TANG et al., 2014).

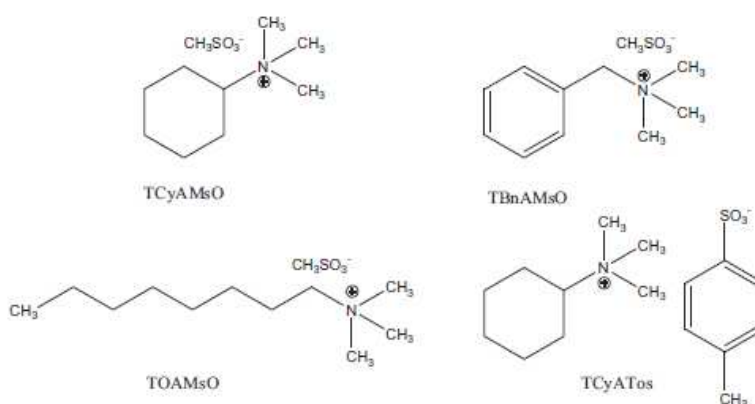
Estudo de esterificação do ácido acético com diferentes álcoois foi feito usando catalisadores de cloreto de benziltrimetilamônio (BTMAC) com ácido p-toluenossulfônico (PTSA), ácido cítrico (CA) ou ácido oxálico (OX) na razão molar (1:1). O resultado utilizando catalisador BTMAC-PTSA na esterificação foi ligeiramente melhor que BTMAC-OX, sendo as respectivas conversões de 65,1% e 61,3%, nas condições de 90 °C, 10% mássico de catalisador e razão molar ácido acético e n-butanol 1:1. A conversão aumentou com aumento da massa de catalisador até atingir uma porcentagem de 20% de catalisador. Os testes estenderam-se à esterificação com catalisador BTMAC-PTSA avaliando os álcoois metanol, n-butanol, n-hexanol e 2-etilexanol, que apresentaram conversão de 63,3%, 68,4%, 76,4% e 85%, respectivamente. O catalisador BTMA-PTSA teve a capacidade de reuso comprovada na reação de esterificação de ácido acético com 2-etilexanol a 45 °C, sendo o catalisador seco a vácuo por 4 horas entre cada ciclo (TAYSUN; SERT; ATALAY, 2016).

O DES formado por cloreto de benziltrimetilamonio/ácido p-toluenosulfônico (1:3) foi utilizado no tratamento de ácido graxos livres de óleo de palma de grade baixa (óleo rejeitado por apresentar acidez acima de 5%). Este apresentou boa redução dos teores de ácidos graxos nas temperaturas estudadas de 30 a 80 °C, porém queda de atividade de 50% no segundo ciclo (RASHID et al., 2017).

Catalisadores de diferentes sais de quaternário de amônio e ácido p-toluenossulfônico (1:1) (Figura II.5) foram usados para síntese de ésteres a partir de matérias-primas com diferentes ácidos orgânicos e diferentes álcoois. Os DES foram misturados a 60 °C até homogeneização (aproximadamente 10 minutos) e imediatamente adicionados no reator de esterificação. Esses catalisadores resultaram em esterificação eficiente, simples e limpa em

condições operacionais brandas, além de fácil separação dos produtos e possibilidade de reuso. O catalisador com sal de quaternário de amônio mais hidrofóbico (trimetiloctilamônio metanossulfonato) apresentou excelentes resultados. Foi observado que quanto maior a cadeia carbônica dos reagentes (tanto do ácido como do álcool), mais difícil foi a reação de esterificação. No teste de estabilidade, o catalisador com sal de trimetilciclohexilamônio metanossulfonato se manteve estável por 4 ciclos sem tratamento do catalisador entre os ciclos. Já no teste de estabilidade, realizando a secagem a vácuo do catalisador após cada batelada, houve estabilidade até o oitavo ciclo (DE SANTI et al., 2012).

Figura II. 5: Sais de quaternário de amônio.



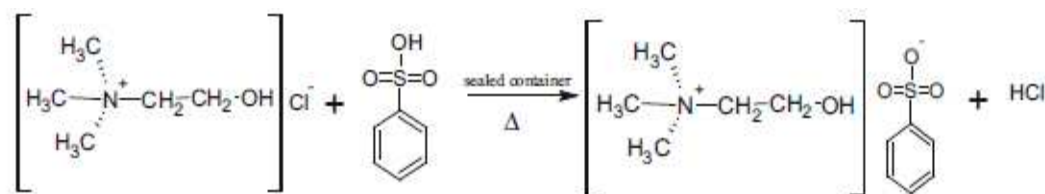
Fonte: DE SANTI et al. (2012).

Lee et al. (2016) testaram vários DES na esterificação do ácido palmítico: cloreto de colina e ureia (1:2), cloreto de colina e etilenoglicol (1:2), cloreto de colina e glicerol (1:2), cloreto de colina e ácido málico (1:1), cloreto de colina e ácido láctico (1:1), cloreto de tetrametilamônio e ácido oxálico (1:2), cloreto de tetrabutylamônio e ácido acético (1:2) e ácido láctico e D(+)glicose (5:1). Para as condições reacionais aplicadas (60 °C, 60 minutos) os três primeiros não apresentaram atividade. O mais eficiente foi o cloreto de tetrabutylamônio e ácido acético (1:2) que apresentou nas condições otimizadas (60 °C, razão amostra/DES 1:0,5, razão álcool/ácido palmítico 10:1) conversão de 94,3 %.

A conversão de 96 % dos ácidos graxos livres foi obtida usando como catalisador cloreto de colina e ácido p-toluenossulfônico (1:3) nas condições otimizadas de 0,75% de catalisador, razão álcool/óleo 10:1, tempo de 30 minutos e temperatura de 60 °C. O catalisador mostrou estabilidade durante o reuso, apresentando pequena redução na conversão do ácido livre no terceiro ciclo (97% para 89% de conversão no primeiro e terceiro ciclo, respectivamente (HAYYAN et al., 2014).

O DES de cloreto de colina (ChCl) e ácido p-toluenossulfônico (PTSA) na razão molar 1:4 (Figura II.6) é um catalisador eficiente na transesterificação de óleo de *Pongamia pinnata*. Os catalisadores não suportado (Un-DES) e suportado em sílica (So-DES) foram avaliados. A sílica gel foi utilizada como suporte para catálise ácido-básica, suplementando a atividade catalítica e favorecendo o tamanho e volume de poros (ALHASSAN; KUMAR, 2016).

Figura II. 6: Reação para formação de catalisador ChCl:PTSA.



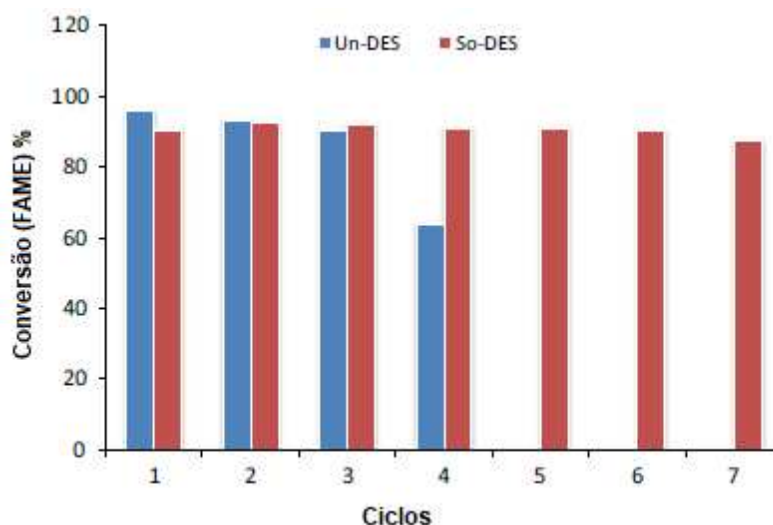
Fonte: ALHASSAN; KUMAR (2016).

O catalisador Un-DES apresentou conversão de 97,53% de óleo de *Pongamia pinnata* nas condições operacionais de 70 °C, 1% de catalisador (m/V) e tempo total de reação de 120 minutos. Em meio homogêneo o DES apresenta as funções de catalisador e co-solvente, reduzindo a temperatura e o tempo de reação.

O catalisador So-DES resultou em conversão de 89,3% de óleo com temperatura de reação de 80 °C, 5% de catalisador (m/V) e tempo reacional de 240 minutos.

Foram realizados testes de estabilidade com os catalisadores de cloreto de colina e p-toluenossulfônico, onde após cada ciclo os catalisadores foram centrifugados, pré-tratados com dietiléter e secos em forno por 24 horas com temperatura ligeiramente superior ao ponto de ebulição da água. O catalisador livre (Un-DES) apresentou ligeira perda de atividade após 4 ciclos, enquanto o catalisador suportado em sílica gel (So-DES) se tornou mais estável, mantendo a atividade catalítica por 7 ciclos (Figura II.7).

Figura II. 7: Reuso do catalisador ChCl/PTSA livre (Un-DES) e suportado (So-DES).



Fonte: adaptado de ALHASSAN; KUMAR, 2016.

II.3.2.1 Cloreto de colina (ChCl) e ácido p-toluenossulfônico (PTSA)

O cloreto de colina (cloreto de 2-hidroxietil trimetilamônio), também chamado de vitamina B4, é encontrado facilmente, sendo usado como alimento de frangos. Os catalisadores de colina têm apresentado boa atividade em sínteses orgânicas. Estes catalisadores apresentam como características: baixo custo, não tóxicos, ambientalmente favoráveis e não inflamáveis (ZHAO; BAKER, 2013; ZHAO et al., 2009).

A conversão de ácidos potentes (ex. PTSA) em DES promove vantagens como redução da higroscopicidade, aumento da capacidade de bombeamento e reuso e conveniência de transporte devido à natureza líquida dos DES (TAYSUN; SERT; ATALAY, 2016).

II.3.3 Catalisadores suportados

Sílica gel é um dos mais comuns suportes inorgânicos usados. Eles podem ser sintetizados de forma fácil pela hidrólise controlada de ortossilicato de tetraetila (TEOS) (MIAO et al., 2011).

Materiais mesoporosos de sílica pura apresentam estrutura quimicamente inerte, consequência da falta de sítios ácidos. Há a possibilidade de funcionalização dos mesoporos com grupos sulfônicos ou carboxílicos (SUMIYA et al., 2010). A introdução de diferentes grupos funcionais orgânicos (aminas, ácidos carboxílicos, ácidos fosfóricos, aminoácidos,

isocianatos, etc) na superfície interna de materiais mesoporosos SBA-15 resulta em sólidos utilizados em diversas aplicações (SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017).

A imobilização pode ser por interação covalente e não covalente (fisissorção). Os líquidos iônicos podem ser imobilizados por diferentes métodos como simples impregnação, método sol-gel, *grafting* (ancoragem) ou polimerização (SALMINEN et al., 2013; VAFAEEZADEH e ALINEZHAD, 2016). Catalisadores imobilizados por ligação covalente apresentam melhor estabilidade na reação catalítica e menor lixiviação durante o uso (ZHANG, LUO e WEI, 2010).

Algumas limitações de catalisadores suportados são: fraca transferência de massa, desativação de superfície hidrofílica com água e bloqueio da entrada do poro (especialmente nos microporosos) por moléculas orgânicas (VAFAEEZADEH; ALINEZHAD, 2016).

Os sistemas de líquidos iônicos ácidos de Brønsted sofrem com a alta viscosidade dos líquidos iônicos e do requerimento de grande quantidade deste composto que é caro. Além disso, os líquidos iônicos (especialmente de ácidos de Brønsted) têm algum grau de instabilidade na presença de ar e umidade. A imobilização dos líquidos iônicos na superfície de suportes é uma maneira de resolver este problema (VAFAEEZADEH, DIZICHEH e HASHEMI, 2013)

A transformação de líquidos iônicos em catalisadores heterogêneos melhora a eficiência deste devido à fácil manipulação, separação e capacidade de reuso, além de fácil modo de trabalho e redução dos resíduos do processo (ZIARANI et al, 2016).

Materiais mesoporosos são promissores como catalisadores devido à alta área superficial e volume de poros, além da possibilidade da modificação da superfície. Mesoporosos inorgânicos apresentam estabilidade de pH, mecânica e térmica, além de vantagens como manuseio, uso em reatores contínuos e tempo de vida (WU, LI e XIA, 2016).

A sílica mesoporosa SBA-15 é muito utilizada como suporte para catálise heterogênea devido à forma bem definida, mesoporos hexagonais, elevada área superficial ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e volume de poro, além de alta estabilidade térmica. Porém, a ausência de espécies ativas na SBA-15 calcinada faz com que a mesma possa ter a superfície funcionalizada por grupos orgânicos de sítios catalíticos, formando catalisadores heterogêneos, o que facilita a reciclagem, permite um transporte de massa de produtos e reagentes eficiente e leva a uma alta concentração de sítios ativos (XIE e FAN, 2013).

A heterogenização de catalisador ácido p-toluenossulfônico (PTSA) foi feita pelo método de impregnação do suporte MCM-41. O catalisador PTSA-MCM-41 foi usado na

condensação aldólica cruzada de aldeídos alifáticos e aromáticos sem solvente apresentando alta eficiência e capacidade de reuso mantendo a estabilidade por 5 ciclos (GANGA et al., 2016).

O líquido iônico sintetizado com cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e cloreto de cromo foi imobilizado em zeólitas H-Beta com diferentes razões Si/Al pelo método de impregnação e evaporação. A zeólita com menor razão Si/Al apresentou o melhor resultado na esterificação de 5-hidroximetilfurfural (HMF) com t-butanol. Esse catalisador não foi estável no reuso, ocorrendo maior desativação na primeira batelada. Esta rápida desativação, provavelmente, foi devido ao acúmulo de produtos e intermediários na superfície do catalisador, sendo que quantidades destes foram detectadas no extrato metanólico do catalisador usado (SALMINEN et al., 2013).

Suporte sólido de MCM-41/MC (membrana cerâmica) foi impregnado com ácido p-tolueno. Este catalisador aplicado na transesterificação de metanol/óleo de palma na razão 12:1 teve rendimento de 95,6 % à temperatura de 120 °C por 8 horas com 4% de sólido. Entre os ciclos, o catalisador foi lavado com metanol, apresentando conversão de 87,3% no quarto ciclo. Esta perda de atividade pode ser devido à estrutura da MCM-41 e bloqueio dos poros (GAO et al., 2014).

A avaliação da temperatura de calcinação de catalisador SBA-8 impregnado com ácido sulfúrico e sulfato de amônio foi realizada através da acidez de Hammett e da esterificação de ácido propiônico e álcool n-butílico. O catalisador que apresentou a melhor atividade foi o calcinado a 450 °C (XI e CAO, 2010).

Foi avaliada a geração de sítios ácidos durante a calcinação em diferentes temperaturas e atmosferas de SBA-15 com template Pluronic P-123 ((PEO)₂₀(PPO)₇₀ (PEO)₂₀) e MCM-41 com template CTABr (brometo de cetiltrimetilamônio). Estes catalisadores também foram usados na hidrólise de sacarose. O catalisador de SBA-15 calcinado em ar a 150 °C foi o que apresentou a maior quantidade de sítios ácidos e melhor conversão. Já a MCM-41 que apresentou melhor conversão foi calcinada com ar a 300 °C (SUMIYA et al., 2010).

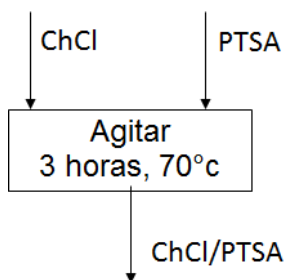
Foram avaliados os sítios catalíticos de SBA-8 funcionalizada com ácido sulfônico tratadas em diferentes temperaturas. O catalisador calcinado a 450 °C apresentou a maior acidez (1,706 mmol/g) e maior conversão de ácido propiônico com n-butanol (XIE e CAO, 2009).

II.4 MATERIAIS E MÉTODOS

II.4.1 Síntese e preparo de DES de cloreto de colina e ácido p-toluenossulfônico (ChCl/PTSA)

Os solventes eutéticos profundos (DES) foram preparados por procedimento adaptado de Hayyan et al. (2013). Misturou-se cloreto de colina com ácido p-toluenossulfônico na razão molar 1:4 à temperatura de 70 °C por 3 horas sob agitação magnética a 700 rpm- (Figura II.8). Formou-se um líquido viscoso na temperatura ambiente com coloração amarelo claro.

Figura II. 8: Fluxograma de síntese de DES ChCl/PTSA.

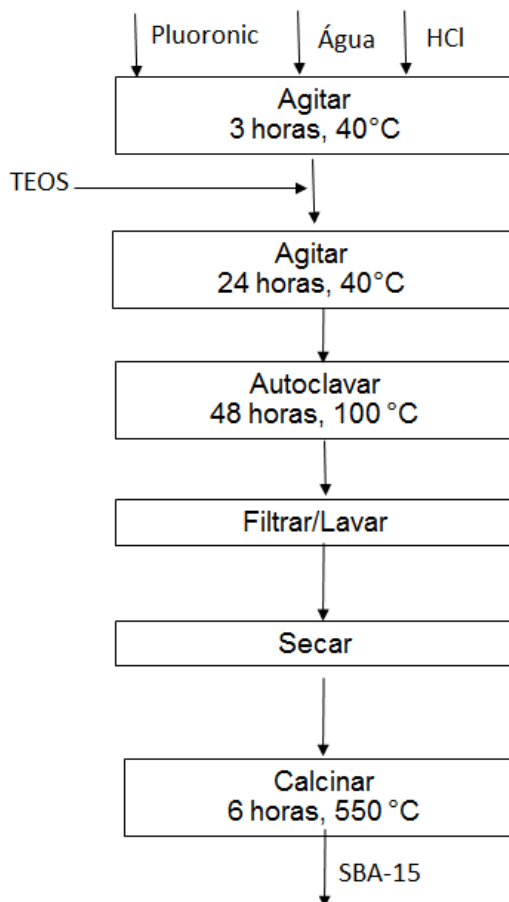


Fonte: acervo pessoal.

II.4.2 Síntese de SBA-15

O material mesoporoso SBA-15 foi sintetizado pelo método hidrotérmico, conforme descrito por Xie Hu, e Yang (2015). Foram adicionados 6 g de Pluronic P-123 em 45 mL de água e 180 mL de HCl 2N. A mistura foi agitada por 3 horas na temperatura de 40 °C. Após, acrescentou-se 13,5 g de tetraetilortosilicato (TEOS) continuando a agitação por 24 horas. A mistura foi colocada em autoclave de teflon e aquecida em estufa a 100 °C por 48 horas. O sólido formado foi filtrado a vácuo, lavado em água destilada, seco em estufa na temperatura de 110 °C por uma noite e calcinado em ar com aquecimento de 10 °C/min até 550 °C, permanecendo por 6 horas nesta temperatura (Figura II.9).

Figura II.9: Fluxograma de síntese de SBA-15.



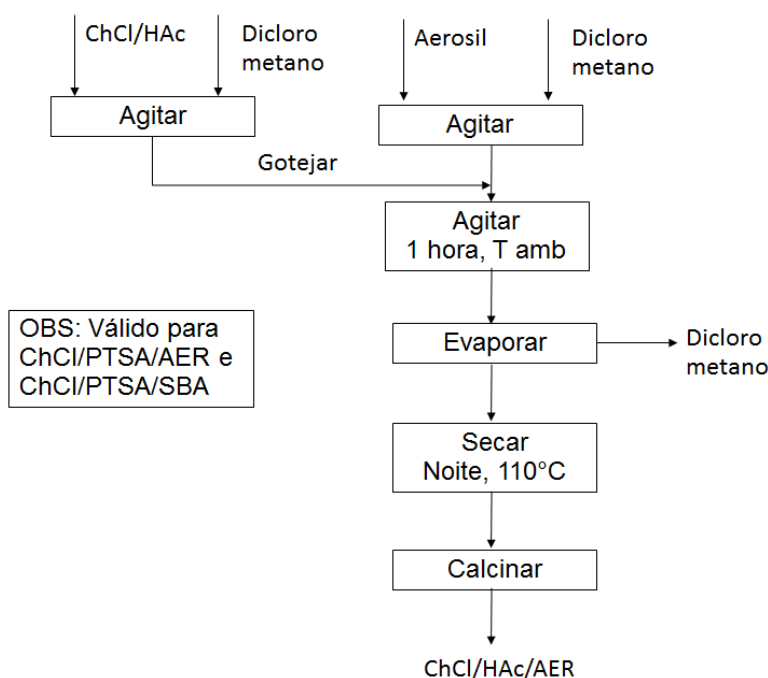
Fonte: acervo pessoal.

II.4.3 Impregnação de DES

O DES foi impregnado em sílica Aerosil 380. A razão mássica na síntese foi de 0,4 g de DES para 1 g de sílica. Em um erlenmeyer foram colocados a sílica e o diclorometano até dispersão da mesma. Em um béquer pesou-se o DES e dissolveu-se em diclorometano. O conteúdo do béquer foi gotejado lentamente sobre a sílica. O sistema permaneceu sob agitação constante em temperatura ambiente por uma hora. Em seguida, removeu-se o solvente em rota-evaporador e levou-se à secagem por uma noite a temperatura de 110 °C, resultando no catalisador denominado ChCl/PTSA/AER110 (Figura II.10) (adaptado de (ALHASSAN; KUMAR, 2016)).

Este procedimento também foi utilizado para catalisadores usando sílica mesoporosa SBA-15 em substituição ao Aerosil resultando no catalisador denominado ChCl/PTSA/SBA110.

Figura II.10: Fluxograma de impregnação de DES ChCl/PTSA.



Fonte: acervo pessoal.

II.4.4 Avaliação da temperatura de calcinação

A avaliação da calcinação foi realizada para definir melhor os parâmetros de atividade do catalisador, pois o catalisador sintetizado por Alhassan e Kumar (2016) teve como etapa final do preparo a calcinação a baixa temperatura (350 °C) por 3 horas.

O catalisador ChCl/PTSA/AER110 foi aquecido em mufla a taxa de 20 °C/min até atingir a temperatura desejada, na qual permaneceu por 3 horas. As temperaturas estudadas foram 250, 350 e 450 °C, formando ChCl/PTSA/AER250, ChCl/PTSA/AER350 e ChCl/PTSA/AER450, respectivamente.

Estudou-se também o processo de calcinação do catalisador ChCl/PTSA/SBA110, resultando nas amostras: ChCl/PTSA/SBA250, ChCl/PTSA/SBA350 e ChCl/PTSA/SBA550. Por um erro de programação da mufla o último catalisador foi calcinado a 550 °C.

II.4.5 Caracterizações

As caracterizações dos catalisadores estudados nos capítulos II, III e IV desta tese foram realizadas com base nos procedimentos descritos a seguir:

a) Difratometria de raios X (DRX)

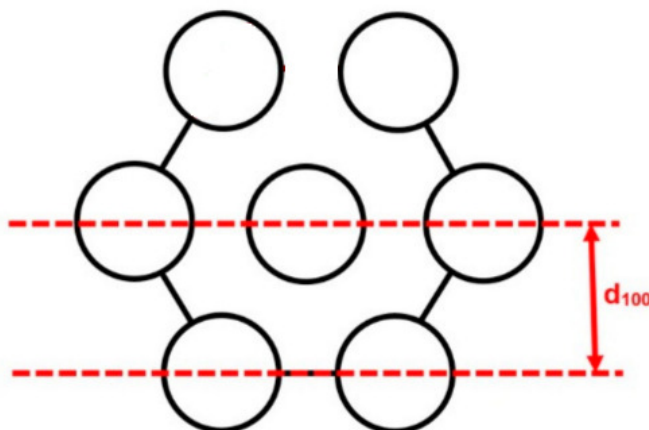
A difratometria de raios X foi realizada em difratômetro Rigaku Multiflex, operando com radiação K_{α} de cobre, localizado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. A faixa de varredura (2θ) para mesoporosos foi entre 1 e 10° . O objetivo foi avaliar a estrutura dos materiais mesoporosos (SBA-15 e MCM-41).

A distância interplanar do plano 100 (d_{100}) (Figura II.11) foi calculada usando a equação de Bragg (ZAPELINI, SILVA e CARDOSO, 2018; SILVA, 2014):

$$d = \lambda / 2\sin(\Theta) \quad \text{Equação II.1}$$

Sendo $\lambda = 0,15498$ e Θ em radianos

Figura II.11: Estrutura do arranjo hexagonal com a distância interplanar d_{100}



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

A razão entre as distâncias interplanares dos planos d_{100}/d_{110} e d_{100}/d_{200} apresenta valores teóricos de 1,73 e 2,00 (ZAPELINI, SILVA e CARDOSO, 2018).

Para catalisadores de estrutura SBA-15 a distância interplanar do plano (100) foi calculada usando a equação II.2. Após, foi estimado o ângulo do plano (100) pela equação de Bragg II.1.

$$d_{100} = 1,73 \cdot d_{110} \quad \text{Equação II.2}$$

b) Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada em termobalança DTG-60H, da Shimadzu, localizado no do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra em cadinho de platina que foi aquecida em atmosfera oxidante (ar sintético) até 800°C , com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. O objetivo

desta análise é a determinação da variação de massa em diferentes temperaturas, permitindo conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar em determinadas faixas de temperatura, calculando as quantidades de materiais orgânicos nos catalisadores líquidos e nas sílicas funcionalizadas.

São feitas duas curvas, sendo uma de perda de massa da amostra com aumento da temperatura e outra a derivada desta.

c) Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C -RMN) e Silício (^{29}Si -RMN)

As análises de RMN foram realizadas em espectrômetro Bruker Avance III 400 MHz localizado no Laboratório de Ressonância Nuclear do Departamento de Química da UFSCar. Os espectros ^{13}C -RMN e ^{29}Si -RMN foram obtidos nas frequências de 100 MHz e 79,5 MHz, respectivamente. A análise de ^{13}C -RMN determina a estrutura dos compostos sólidos, sendo comparada com espectros da literatura. A análise de ^{29}Si -RMN no estado sólido apresenta uma caracterização das ligações dos átomos de silício, comprovando a imobilização de líquidos iônicos nos suportes.

Os átomos de silício que não são ligados a grupos orgânicos ancorados são indicados por Q4, Q3 e Q2 (Figura II.12(a)). Em amostras funcionalizadas aparecem novas ressonâncias referentes a ligações de silício com carbono, formando as espécies denominadas T1, T2 e T3 (Figura II.12 (b)), referentes as formas mono-, bi- e tridentadas, respectivamente (CARVALHO, 2015). Os valores das ressonâncias dos inorgânicos são nas regiões de -110, -100 e -91 ppm, respectivamente, e as ressonâncias de funcionalizados T1, T2 e T3 são nas regiões de -49, -60 e -68 ppm, respectivamente (BORODINA, et al, 2015; APPATURI et al., 2018).

A porcentagem dos átomos de silício que são ligados a carbono ($\%T_{\text{Si-C}}$) pode ser calculada pela fórmula:

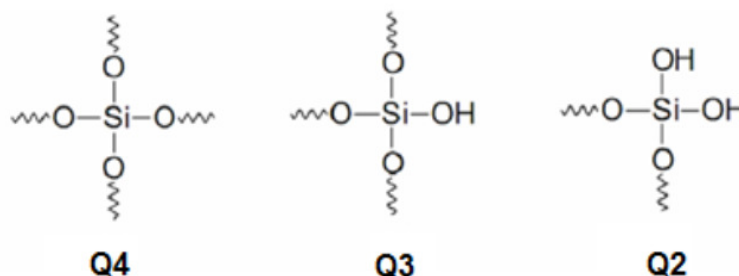
$$\%T_{\text{Si-C}} = (T_{\text{Si-C}}) / (T_{\text{Si-C}} + T_{\text{Q}}) \cdot 100 \quad \text{Equação II.3}$$

Sendo: $T_{\text{Si-C}} = T_2 + T_3$

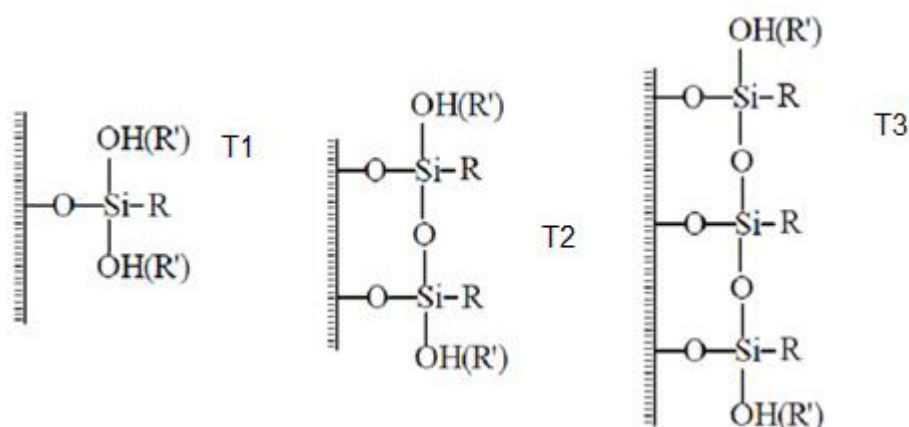
$$T_{\text{Q}} = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Figura II.12: Conformações de sílicas (a) Q4, Q3 e Q2 e (b) T1, T2 e T3

a)



b)



Fonte: CARVALHO (2015).

d) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy- FTIR*)

O espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizado nas análises (Bruker, modelo Vertex 70) fica localizado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Foi usado acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, detector DLaTGS com janela de KBr. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio com número de ondas entre 4000 e 400 cm^{-1} utilizando 32 scans por análise. Os picos foram comparados com dados da literatura para verificar a presença de grupos funcionais dos compostos e a ocorrência da funcionalização da sílica.

e) Basicidade

A determinação de basicidade foi realizada adicionando solução de ácido clorídrico (HCl) 0,01N (10 mL) ao catalisador (0,05 g) permanecendo em contato por 24 horas. Após, a

quantidade de ácido restante é titulada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) (XIE e ZHAO, 2013; WIREDU, AMARASEKARA, 2014).

f) Acidez

O teste de acidez foi realizado através da troca iônica de 0,05 g de sólido com 10 mL de solução cloreto de sódio (NaCl) 2N por 24 horas. Após é titulado usando pHmetro com solução 0,01 N NaOH padronizada (XIE; ZHANG, 2018; KOTADIA; SONI, 2012).

g) Análise elementar

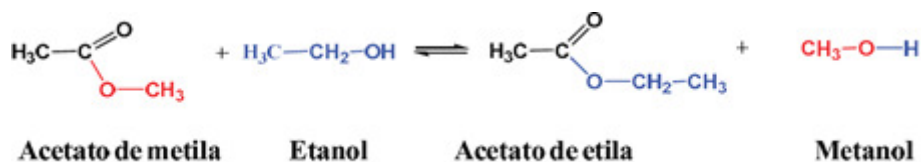
Foi realizada no Departamento de Química da UFSCar no equipamento EA 1108 da Carlos Erba. As amostras foram aquecidas em presença de oxigênio e, em seguida, foram analisados os gases da combustão.

II.4.5 Avaliação catalítica

As avaliações dos catalisadores estudados nos capítulos II, III e IV desta tese foram realizadas com base nos procedimentos descritos abaixo.

Os testes catalíticos foram realizados na reação modelo de transesterificação com reagentes de baixo peso molecular e que são rapidamente identificados por cromatografia gasosa. Nesta reação, os reagentes acetato de metila e etanol são convertidos a acetato de etila e metanol (Figura II.13)

Figura II.13: Reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Castro (2013).

O sistema reacional foi formado por um “carrossel” com 6 reatores de 2 mL e placa aquecedora com agitação magnética (Figura II.14). O volume de mistura reacional (acetato de metila e etanol) foi de 1 mL em cada teste. As massas de catalisadores estudadas foram de 2 e 5% em relação ao volume da mistura reacional. Utilizou-se mistura reacional na razão acetato

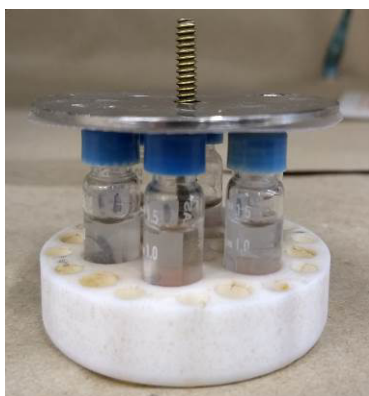
de metila:etanol de 1:6, com exceção dos testes de avaliação do efeito desta variável na transesterificação.

A mistura reacional com catalisador foi agitada magneticamente na temperatura padrão de 50 °C por 30 minutos, e ao final deste tempo, os reatores com as amostras foram resfriados em banho de gelo. Também foram feitas reações na temperatura de 65 °C.

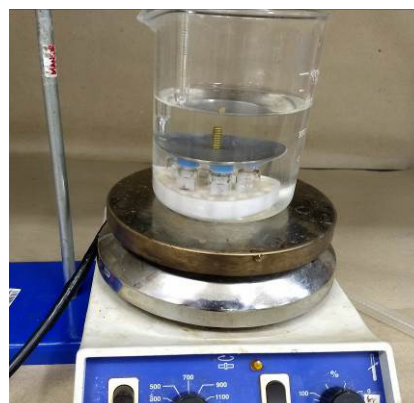
As amostras com catalisadores homogêneos foram analisadas diretamente por cromatografia em fase gasosa em cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com detector de ionização de chama (FID) e coluna cromatográfica capilar RTX-1 (30 m x 0,25 mm x 0,25µm: fase estacionária polietilenoglicol). As condições operacionais do cromatógrafo são descritas na Tabela II.2. Para os testes catalíticos usando catalisador heterogêneo, antes da análise por cromatografia, as amostras foram centrifugadas a 7500 rpm por 4 minutos para separação do catalisador.

Figura II. 14: Sistema de reação a) carrossel com reatores de 2 mL e b) sistema montado.

a)



b)



Fonte: acervo pessoal.

Nos testes de estabilidade, após concluir o tempo de reação, a fase líquida separada foi enviada para análise de cromatografia gasosa. No vial com o catalisador sólido foi adicionada nova mistura reacional e iniciado novo ciclo reacional. Foram realizados 4 ciclos reacionais.

Tabela II.2: Condições operacionais do cromatógrafo

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

Fonte: acervo pessoal.

O teste de lixiviação foi realizado adicionando-se 1 mL de etanol a 5% m/V de catalisador e agitando por 30 minutos a 50 °C. Após esse tempo, a amostra foi centrifugada para separação da fase sólida. Retirou-se 0,5 mL da fase líquida contendo etanol e o lixiviado do catalisador e colocou-se em outro reator onde adicionou-se 0,5 mL de acetato de metila e agitou-se por 30 minutos a 50 °C, sendo esta amostra resfriada em banho de gelo e analisada em cromatógrafo para determinar a conversão em acetato de etila. A presença de acetato de etila é indicativo que a fase ativa do catalisador ficou presente no etanol.

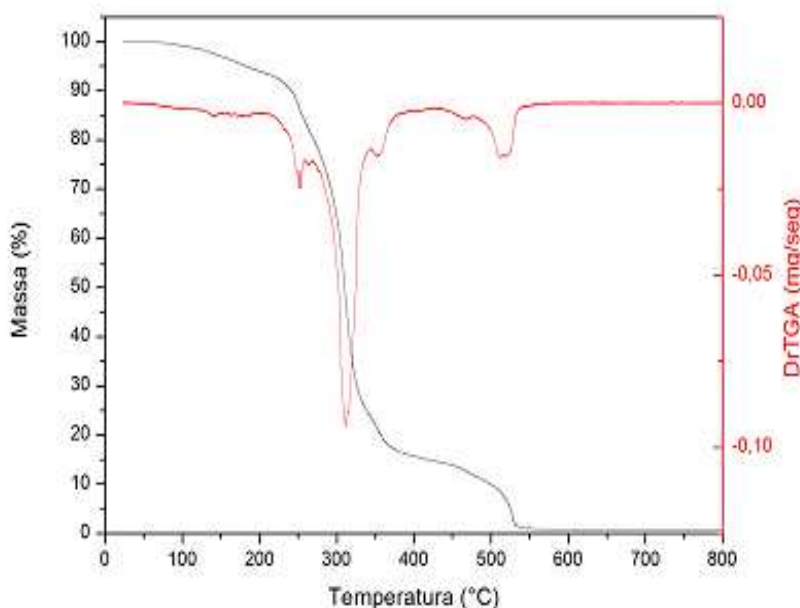
II.5 RESULTADOS

Neste tópico são apresentados os resultados de caracterização e avaliação catalítica dos materiais de cloreto de colina/ácido p-toluenossulfônico na forma livre e impregnados em Aerosil ou SBA-15.

Análise termogravimétrica (TG)

Na caracterização do catalisador ChCl/PTSA foi realizado teste de TG para verificar a estabilidade térmica dos sítios catalíticos (Figura II.15), pois a reação de transesterificação de triglicerídeos pode ser realizada em temperaturas relativamente altas. Foi verificada perda de matéria orgânica do catalisador somente a partir de 240 °C, indicando boa estabilidade térmica, como foi também verificado por Qi; Lin e Fu (2016) para o LI formado pela mistura de trietilamina, 1,3-propanossulfato e ácido p-toluenossulfônico.

Figura II. 15: Termograma: ChCl/PTSA.



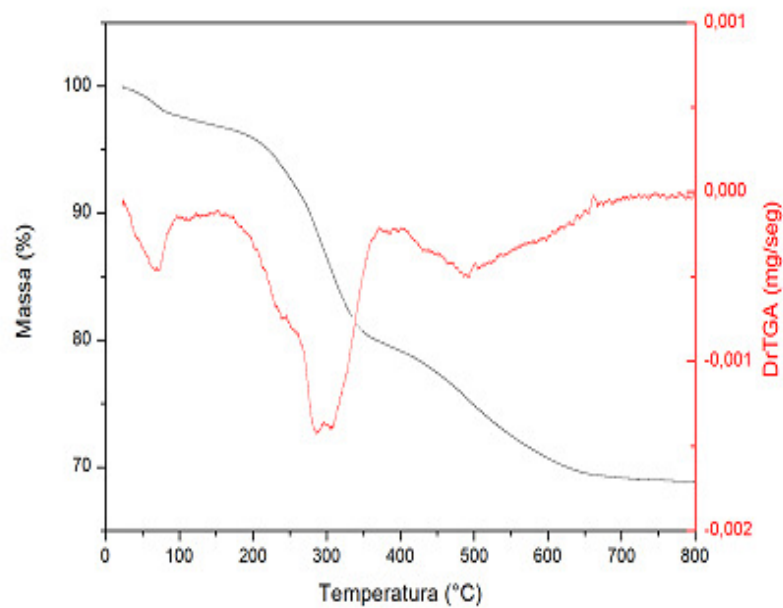
Fonte: acervo pessoal.

A análise térmica do catalisador ChCl/PTSA/AER110 apresentou grande perda de material orgânico a partir de 215 °C (Figura II.16). Esta é inferior à primeira temperatura de calcinação de 250 °C (ChCl/PTSA/AER250), indicando que nesta temperatura já se iniciou o processo de oxidação do líquido iônico. Isto também é confirmado pelas reduções de massa obtidas nas calcinações, com perdas de 16,9, 23,4 e 28,3% nas amostras ChCl/PTSA/AER/250, ChCl/PTSA/AER/350 e ChCl/PTSA/AER/450, respectivamente. O pico em torno de 520 °C é devido à decomposição de ácido p-toluenossulfônico a altas temperaturas (ZHU et al., 2011)

Os catalisadores suportados em sílica mesoporosa SBA-15 foram também submetidos à análise termogravimétrica para auxiliar na avaliação do efeito da temperatura na atividade dos catalisadores sintetizados. As reduções de massa nos catalisadores foram de 9,3%, 21,8% e 28,8% nas temperaturas de 250, 350 e 550 °C, respectivamente.

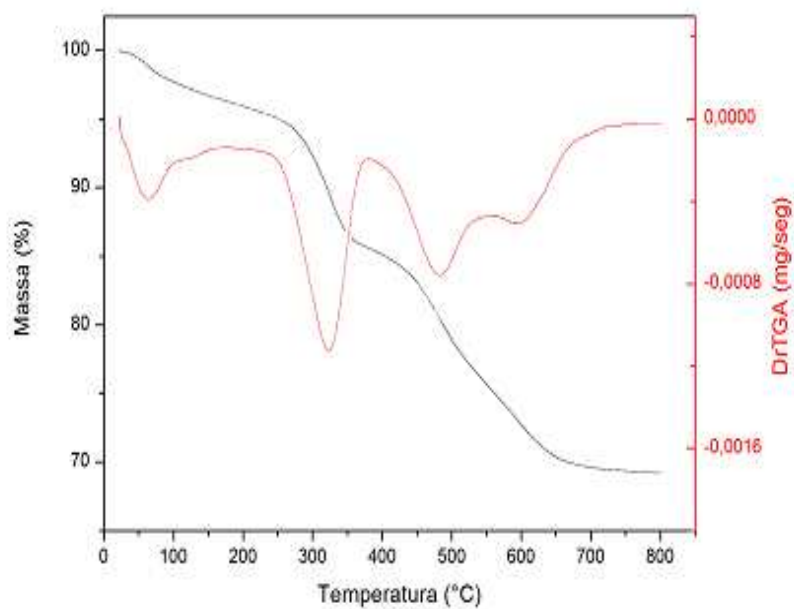
A perda de massa abaixo de 250 °C foi pequena e é atribuída a água adsorvida fisicamente (Figura II.17). A curva de TGA apresentou perdas de massa em temperaturas maiores para ChCl/PTSA/SBA em relação ao material com Aerosil. Na calcinação dos materiais com SBA observou-se menor perda de massa que catalisadores com Aerosil.

Figura II. 16: Termograma: ChCl/PTSA/AER110.



Fonte: acervo pessoal.

Figura II. 17: Termograma: ChCl/PTSA/SBA110.

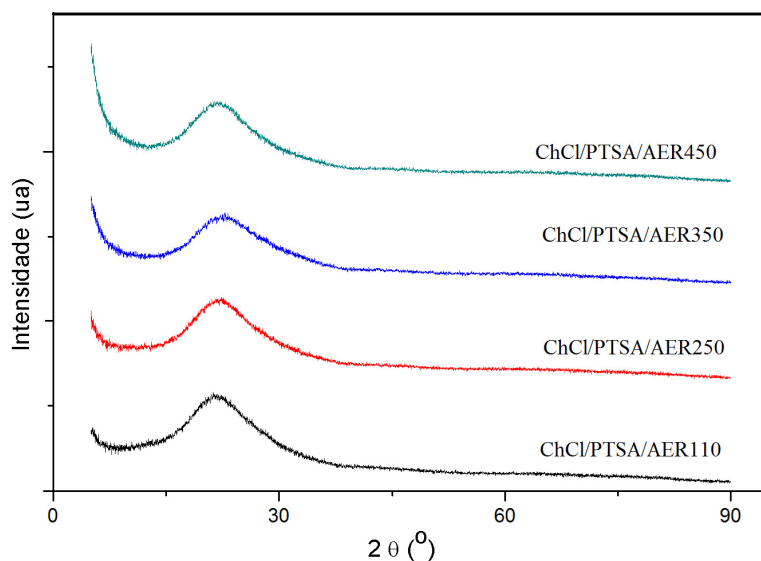


Fonte: acervo pessoal.

Difração de raios X (DRX)

Os resultados de DRX para o catalisador ChCl/PTSA/AER indicam que o material é amorfo ou é altamente disperso na superfície do suporte, conforme também relatado por (YASSAGHI et al., 2012) para sílica Aerosil 300 com líquido iônico (Figura II.18).

Figura II. 18: DRX: ChCl/PTSA/AER.

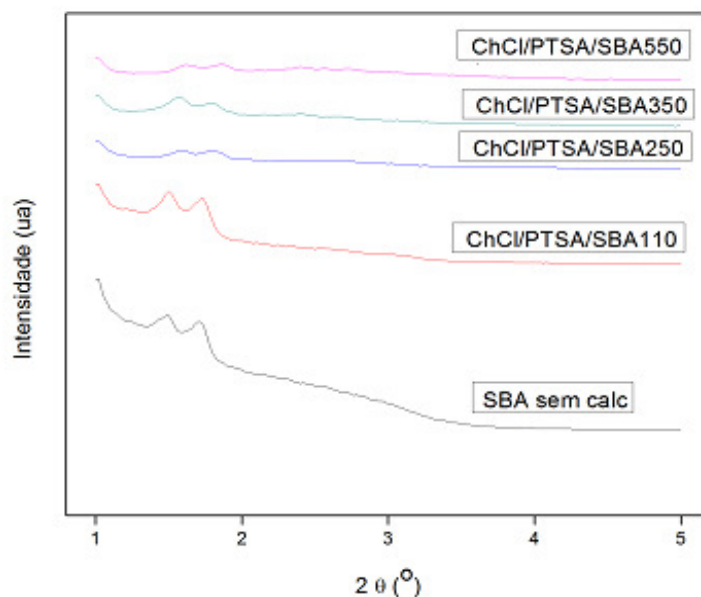


Fonte: acervo pessoal.

Para catalisadores ChCl/PTSA/SBA, a difração de raios X foi realizada entre 1 e 10° (Figura II.19), sendo observados dois picos ($2\theta = 1,50$ e $1,70$), correspondendo aos planos (110) e (200). O pico de maior intensidade deste material ocorre em 2θ menor que 1, sendo que este corresponde ao plano (100). Este pico não pode ser observado devido às características do equipamento utilizado. Os difratogramas apresentam características do material mesoporoso SBA-15 com simetria 2D-hexagonal, mesmo com incorporações de orgânicos, sendo estes fatos reportados por Elumalai e Dharmalingam (2016); Medina Miranda (2015) e Xie e Fan (2014).

Os valores correspondentes aos planos (110) e (200) foram conferidos no difratograma (Tabela II.3). O pico do plano (100) está abaixo da região de detecção, porém pode ser calculado pela razão das distâncias interplanares dos picos (100) e (110).

Figura II. 19: DRX: ChCl/PTSA/SBA.



Fonte: acervo pessoal.

Tabela II.3: Picos de difração nos planos e distâncias interplanares-ChCl/PTSA/SBA.

	Picos ($2\theta(^{\circ})$)			Distância interplanares (nm)		
	100	110	200	d100	d110	d200
SBA-15 (sem calcinar)	0,86	1,49	1,71	10,26	5,93	5,17
ChCl/PTSA/SBA110	0,86	1,49	1,73	10,26	5,93	5,10
ChCl/PTSA/SBA/250	0,92	1,59	1,81	9,60	5,55	4,88
ChCl/PTSA/SBA/350	0,91	1,58	1,79	9,67	5,59	4,93
ChCl/PTSA/SBA/550	0,95	1,65	1,84	9,26	5,35	4,80

Fonte: acervo pessoal

Há uma diminuição dos valores da distância interplanar do plano (100) – d₁₀₀, indicando que há diminuição da fração orgânica na sílica (ZUO et al., 2013)

Acidez

Foi realizada análise de acidez para o DES ChCl/PTSA e para os catalisadores ChCl/PTSA/SBA110, ChCl/PTSA/SBA250, ChCl/PTSA/SBA350 e ChCl/PTSA/SBA550 (Tabela II.4).

Tabela II.4: Acidez de ChCl/PTSA e ChCl/PTSA/SBA.

Catalisador	Acidez (mmol/g)
ChCl/PTSA	4,35
ChCl/PTSA/SBA110	2,53
ChCl/PTSA/SBA250	1,82
ChCl/PTSA/SBA350	1,18
ChCl/PTSA/SBA550	0,44

Fonte: acervo pessoal.

A acidez do DES é menor que o valor de 4,92 mmol H⁺/g verificado por Alhassan e Kumar (2016). Foi verificado diminuição dos valores de acidez com o aumento da temperatura de calcinação para catalisadores de SBA impregnados, sendo indicativo que a perda de material do catalisador na calcinação ocasiona diminuição da acidez.

Análise elementar

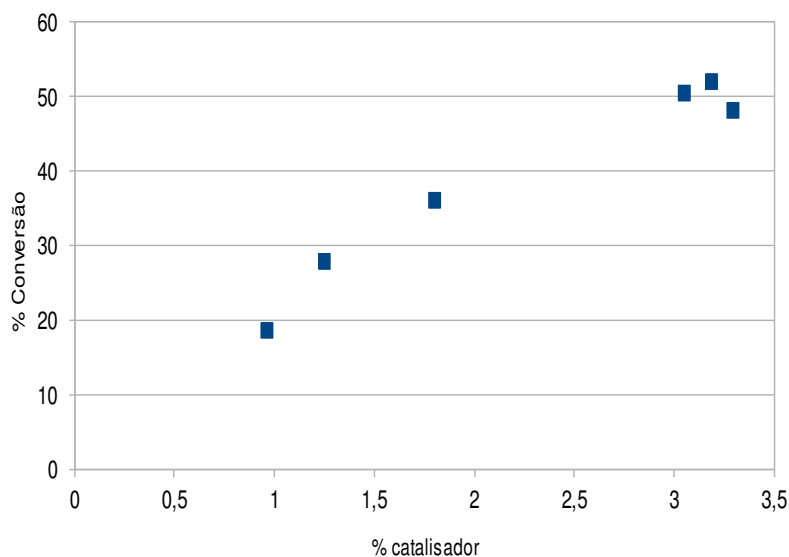
O DES ChCl/PTSA com razão 1:4 apresentou composição de C=44,74 %, N=2,20 %, H= 6,07% e S=16,47%. Estes valores indicam a presença de nitrogênio proveniente do cloreto de colina e do enxofre proveniente de ácido p-toluenossulfônico.

II.5.1 Atividade catalítica

II.5.1.1 Catalisador ChCl/PTSA

O catalisador homogêneo ChCl/PTSA foi testado na temperatura de 50 °C, não sendo realizada análise em triplicata devido à dificuldade de pesar exatamente a mesma quantidade de catalisador líquido em quantidade extremamente pequena. Os resultados mostram conversões acima de 50% com massa de catalisadores próximas a 3% (Figura II.20). Não foi observada separação de fases entre catalisador e meio reacional, justificado pela miscibilidade de fato diferente do observado por (ALHASSAN; KUMAR, 2016) com meio reacional de maior cadeia carbônica (óleo de *Pongafmia pinnata*), impossibilitando o estudo de reuso.

Figura II. 20: Conversões x massa de catalisador ChCl/PTSA.



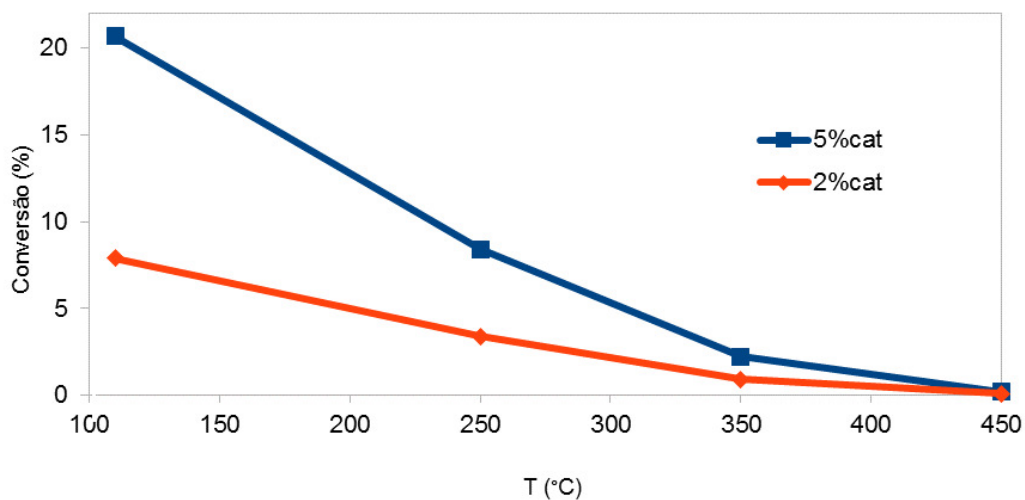
Fonte: acervo pessoal.

II.5.1.2 Catalisador ChCl/PTSA- suportado em Aerosil

A conversão de acetato de metila foi avaliada usando catalisadores ChCl/PTSA/AER sem calcinação e calcinado em diferentes temperaturas. Também se usou diferentes massa de catalisador de 5 e 2%. Há perda significativa de atividade do catalisador com o aumento da temperatura de calcinação, sendo o catalisador não calcinado (ChCl/PTSA/AER110) o que apresentou melhor conversão das amostras nas massas de catalisadores estudadas (2 e 5% de catalisador), conforme mostra a Figura II.21. Nota-se a grande diferença entre o catalisador sem calcinação e o catalisador calcinado a 250 °C.

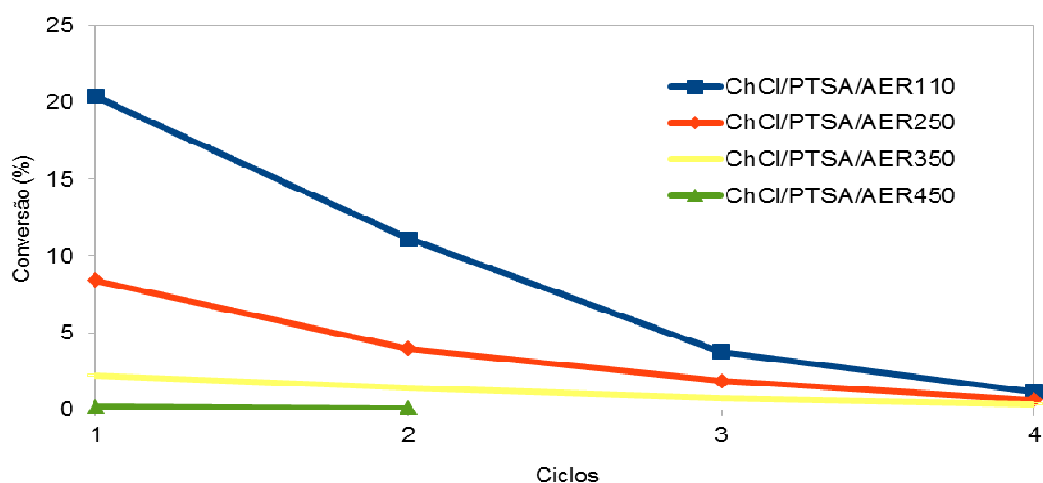
Também foi avaliada a capacidade de manter a atividade catalítica catalisadores ChCl/PTSA/AER com e sem calcinação. Nos testes de reuso houve perda da atividade do catalisador, sendo que após o quarto ciclo todos os catalisadores praticamente não apresentam atividade. Este fenômeno foi verificado para as duas concentrações de catalisadores estudadas (Figuras II.22 E II.23). Estes resultados são contrários aos encontrados por Alhassan e Kumar (2016) e Cao, Zhou e Li (2016), que obtiveram catalisadores com boa estabilidade, porém concorda com os resultados de Testa, Parola e Venezia (2014) para transesterificação com catalisadores de sílica amorfa modificada por 3-mercaptopropiltrimetoxisilano oxidado *in situ*, onde há forte desativação do catalisador devido à dessorção de grupo sulfônico.

Figura II. 21: Conversões x temperatura de calcinação- catalisador ChCl/PTSA/AER.



Fonte: acervo pessoal.

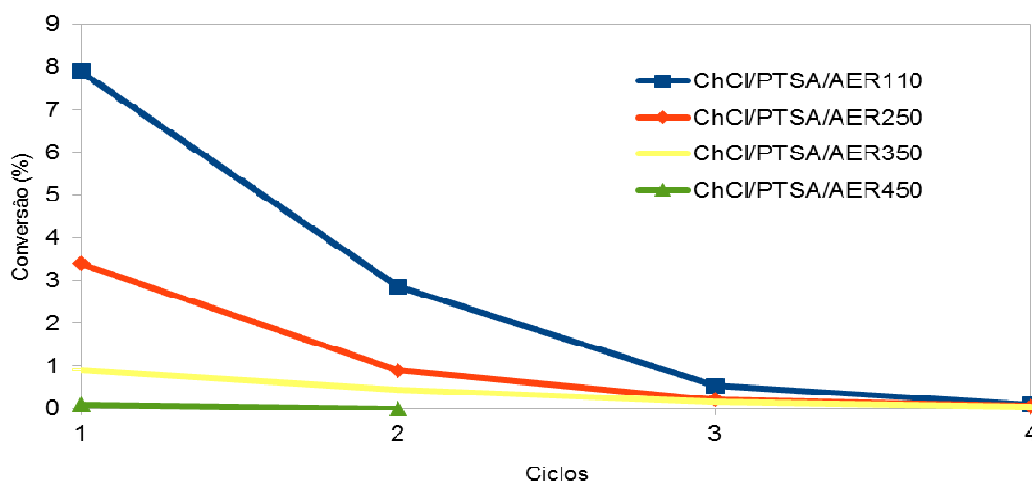
Figura II.22: Conversões x ciclos- 5% catalisador ChCl/PTSA/AER.



Fonte: acervo pessoal.

O catalisador não calcinado apresentou melhor resultado de conversão, pois o mesmo continha maior teor de matéria orgânica, como foi comprovado pelas análises de TGA, e maior acidez. Todos catalisadores perdem atividade com 4 ciclos para reação de acetato de metila e etanol.

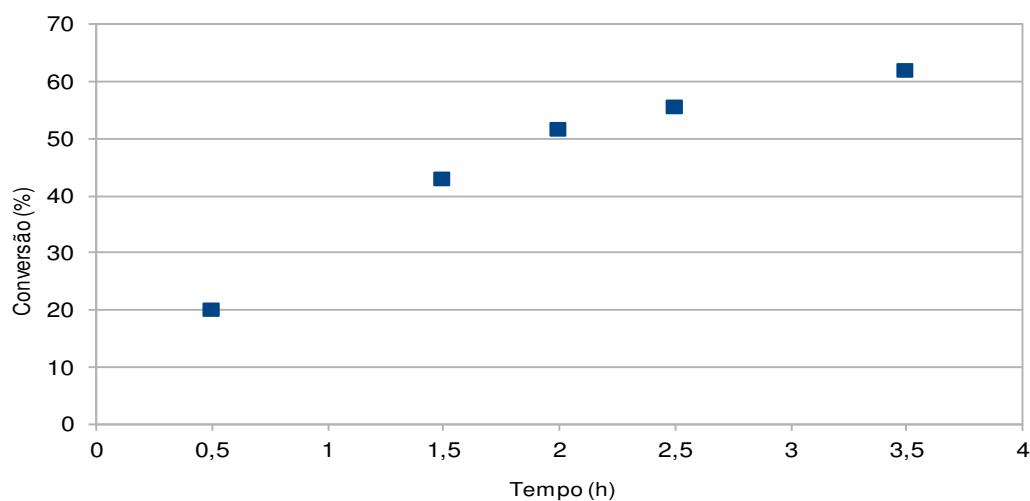
Figura II. 23: Conversões x ciclos- 2% catalisador ChCl/PTSA/AER.



Fonte: acervo pessoal.

A curva cinética (Figura II.24) foi levantada retirando-se cada um dos reatores do carrossel em tempos pré-determinados e analisando a conversão naquele momento. Foi utilizado neste teste o catalisador ChCl/PTSA/AER110. Os dados obtidos apontam que a conversão não atingiu o equilíbrio com 3,5 horas. A conversão em 3,5 horas foi de 61,6%.

Figura II. 24: Conversão x Tempo- 5% catalisador ChCl/PTSA/AER110, T= 50 °C.



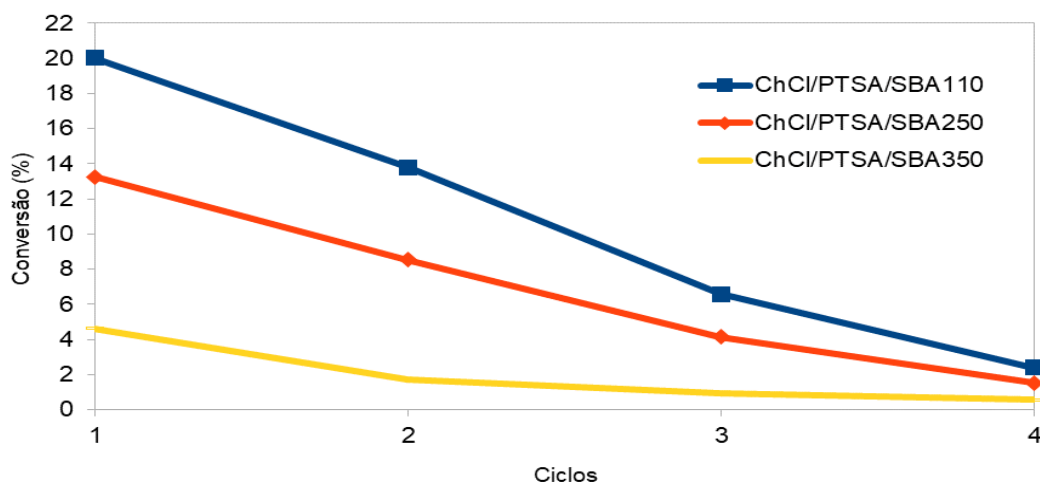
Fonte: acervo pessoal.

II.5.1.3 Catalisador ChCl/PTSA- suportado em SBA-15

Nos testes de atividade catalítica houve redução nas conversões de acetato de metila com aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores, chegando a não se observar

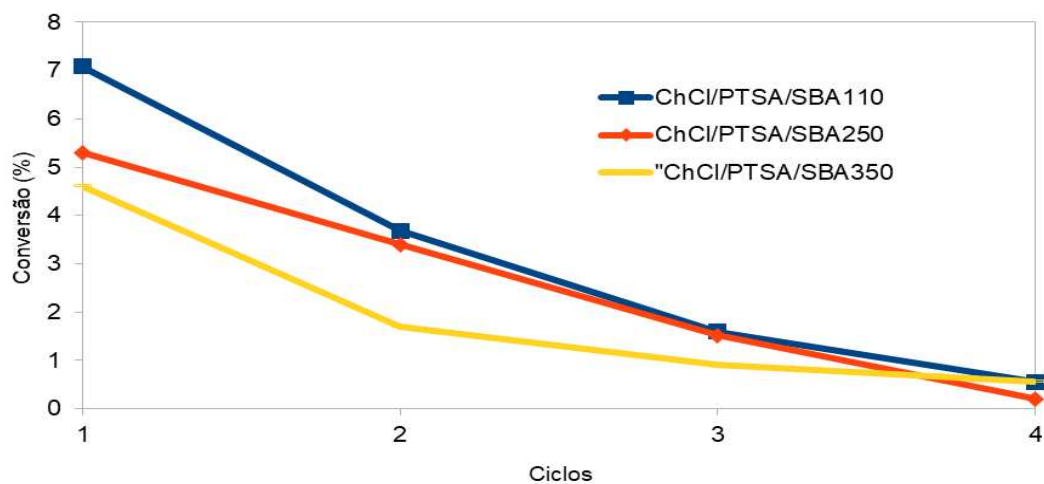
atividade catalítica significativa com o material calcinado a 550°C (Figuras II.25 e II.26). Há redução de na atividade catalítica do catalisador durante o uso. Também são

Figura II. 25: Conversões x ciclos de uso- 5% catalisador ChCl/PTSA/SBA.



Fonte: acervo pessoal.

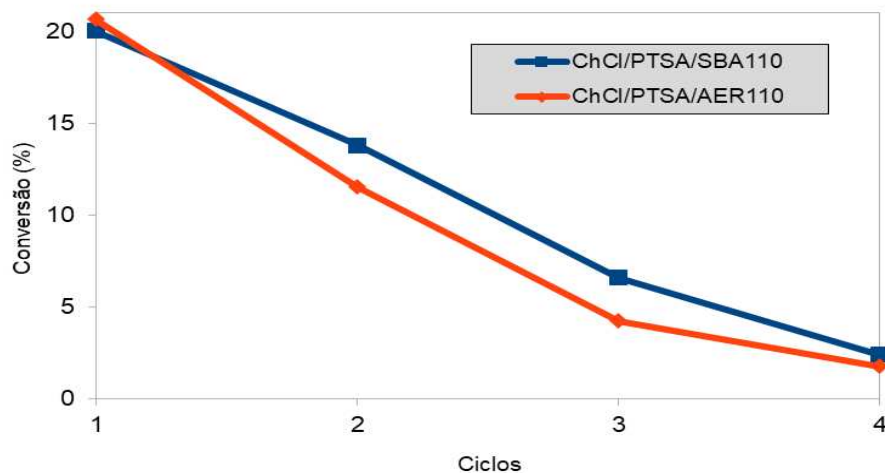
Figura II.26: Conversões x ciclos de uso- 2% catalisador ChCl/PTSA/SBA.



Fonte: acervo pessoal.

Comparando os catalisadores ChCl/PTSA/AERS e ChCl/PTSA/SBA na transesterificação com teor de catalisador de 5%, tempo de reação 30 minutos, observou-se que o catalisador de SBA foi ligeiramente mais estável (Figura II.27).

Figura II.27: Conversões no primeiro ciclo - ChCl/PTSA/AER e ChCl/PTSA/SBA.



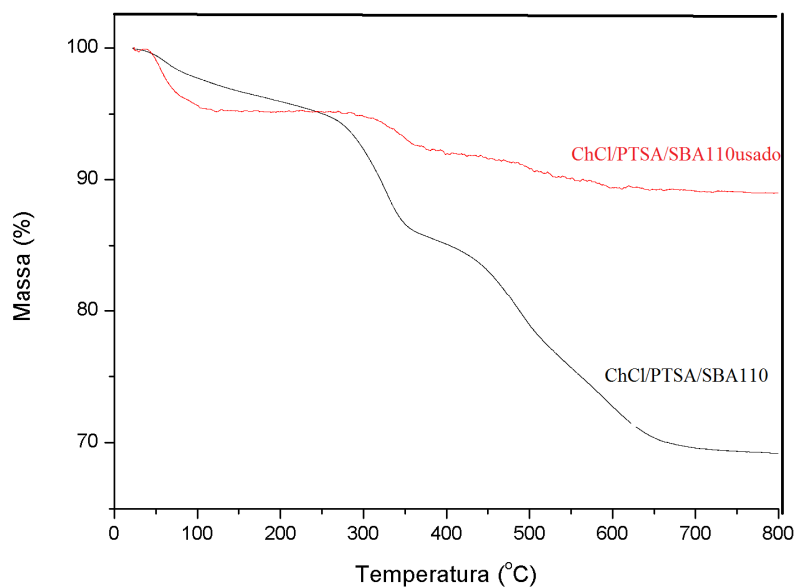
Fonte: acervo pessoal.

O catalisador ChCl/PTSA/SBA110 foi tratado com etanol. Após remoção do sólido, ao etanol extraído foi adicionado acetato de metila. Esta mistura líquida apresentou conversão em acetato de etila de 4,8%, o que indica que o ChCl/PTSA desorveu no etanol, sendo removido do sólido.

A análise termogravimétrica do catalisador ChCl/PTSA/SBA110 calcinação após 4 ciclos reacionais indicou elevada perda de matéria orgânica em comparação ao catalisador antes do uso. Isto, possivelmente se deve à lixiviação para a mistura reacional da espécie ativa do catalisador (Figura II.28).

A acidez do catalisador ChCl/PTSA/SBA110 usado é 0,41 mmol/g. A redução da acidez do catalisador após o uso na reação de transesterificação também justifica a queda de atividade catalítica.

Figura II.28: Termograma: ChCl/PTSA/SBA110 antes e após uso.



Fonte: acervo pessoal.

II.6 CONCLUSÕES

O catalisador cloreto de colina e ácido p-toluenossulfônico (ChCl/PTSA) livre apresentou conversão acima de 50% na reação de transesterificação de acetato de metila. Porém, o mesmo é homogêneo no meio reacional, não sendo possível reuso.

Na calcinação dos catalisadores impregnados houve remoção da parte orgânica, o que acarretou redução de acidez e consequentemente redução de atividade.

Os catalisadores heterogêneos ChCl/PTSA/AER e ChCl/PTSA/SBA não calcinados apresentaram acidez, por isso, verificou-se atividade catalítica nas reações de transesterificação de acetato de metila, com conversões de 20,4% e 20,1 % no primeiro ciclo, respectivamente. Estes catalisadores também apresentam perda de atividade nos ciclos subsequentes devido à lixiviação do ChCl/PTSA.

CAPÍTULO III

CATALISADOR HETEROGÊNEO DE

CLORETO DE DIMETILOCTADECIL[3-(TRIMETOXISSILIL)PROPIL]AMÔNIO

E PRÉVIA TROCA IÔNICA COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

III.1 INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos básicos apresentam vantagens como alta eficiência catalítica e facilidade de recuperação, sendo empregados como catalisadores de diferentes processos, como reação de Heck, adição de Michael e adição de Markovnikov (YUAN; ZHIWEI; CHEN, 2012).

Os LI básicos também são usados na transesterificação, por exemplo, o uso de hidróxido de tetrametilamônio como catalisador na transesterificação de óleo de canola, sendo mais seletivo ao produto e reduzindo a taxa da reação indesejada de hidrólise (saponificação) que metóxido de sódio (PECHA et al., 2016).

Catalisador de líquido iônico hidróxido de colina foi usado por Bessa (2015) na transesterificação de óleo residual de fritura por três horas, sendo que conversões próximas a 100% foram obtidas nos experimentos com razão molar óleo/metanol 1/15, massa de catalisador de 4 e 6% e nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C.

Catalisador de hidróxido de colina testado por FAN et al. (2013) também apresentou ótimas conversões na transesterificação de óleo de soja com metanol, sendo o melhor rendimento de 95% com razão metanol/óleo 9:1, 4% catalisador ChOH, temperatura de 60°C e tempo de reação de 2,5 horas.

Adicionalmente, a funcionalização de grupos de base orgânica na superfície de materiais por ancoragem (*grafting*) ou co-condensação podem ser usados para criar catalisadores com propriedades melhores em relação a catalisadores homogêneos e heterogêneos convencionais (XIE; QI, 2013).

Dentre os suportes, destaca-se a família de materiais mesoporos M41S que foi desenvolvida por pesquisadores da Mobil Oil em 1992 (BECK et al., 1992). Estes materiais apresentam aplicações como suporte de catalisador devido à sua elevada área específica, estrutura porosa ordenada, elevada estabilidade térmica e grande volume de poros (SAGHUFTA et al., 2017).

A sílica mesoporosa MCM-41 como sintetizada, ou seja, contendo direcionador de estrutura, apresenta sítios catalíticos básicos denominados siloxi (Si-O⁻), possibilitando o uso nas reações de transesterificação (ARAÚJO, 2013).

Contudo, a atividade catalítica da MCM-41 calcinada não é satisfatória devido o grupo silanol (Si-OH) da superfície destes materiais ser não ácido ou fracamente ácido (GAO et al.,

2014). Catalisadores funcionalizados podem ser sintetizados pela reação dos grupos silanóis com grupos organosilanos (LIMA et al., 2014).

Líquido iônico básico de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMOH) foi impregnado em óxidos superficiais de hidrotalcitas por refluxo com tolueno a temperatura ambiente. Este catalisador foi usado na transesterificação de óleo usado na temperatura de 60°C, apresentando elevadas conversões após 6 ciclos (SUN et al., 2016).

Catalisador sólido derivado de triazol como hidróxido foi testado na transesterificação de óleo de soja e nas condições otimizadas (razão metanol/óleo 20:1, 7% de catalisador, tempo de 8 horas e temperatura de refluxo) apresentou conversão de 95,4%. A estabilidade do catalisador foi verificada no reuso (conversão de 84,7% no quarto ciclo) e no teste de lixiviação em metanol (XIE; HU; YANG, 2015).

A co-condensação de organosilano cloreto de dimetiloctadecil[(3-trimetoxisilil)propil]amônio (TPOAC) com TEOS formando estrutura MCM-41 foi estudada. Entretanto, estes catalisadores apresentaram menor atividade em comparação com catalisadores de estrutura MCM-41 sintetizados somente com TEOS; segundo Ferreira (2014) isto ocorreu devido à dificuldade de acesso aos sítios catalíticos.

Xie e Fan (2014) testaram catalisadores de SBA-15 funcionalizados com TPOAC, com troca para hidroxila (OH^-). Este catalisador apresentou eficiência na transesterificação de óleo de soja.

A busca por catalisadores que sejam ativos na reação de transesterificação em condições brandas é a proposta principal desta etapa do trabalho. Deste modo, buscou-se produzir organosilano hidróxido de dimetiloctadecil[(3-trimetoxisilil)propil]amônio (TPOAOH) e sintetizar e caracterizar catalisadores sólidos por co-condensação e ancoragem (*grafting*).

III.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a troca iônica de cloreto (Cl^-) para hidroxila (OH^-) no organossilano cloreto de dimetiloctadecil[(3-trimetoxisilil)propil]amônio (TPOAC).
- Avaliar a co-condensação de hidróxido de dimetiloctadecil[(3-trimetoxisilil)propil]amônio (TPOAOH) em MCM-41.
- Avaliar a ancoragem (*grafting*) de TPOAOH em MCM-41.
- Avaliar a ancoragem (*grafting*) de TPOAOH em SBA-15.
- Caracterizar as sílicas funcionalizadas.

- Avaliar a atividade das sílicas funcionalizadas básicas na reação de transesterificação.

III.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

III.3.1 Troca iônica

Estudos de líquidos iônicos de hidróxido de colina usados em transesterificação foram realizados por diferentes autores (FAN et al., 2013; BESSA, 2015; REDDY et al., 2015). A síntese desta substância é obtida por troca iônica em cloreto de colina (ChCl) com hidróxido de potássio (KOH) na proporção estequiométrica em etanol. Além de hidróxido de colina líquido (ChOH), é gerado subproduto sólido cloreto de potássio (KCl) que é separado por filtração.

Compostos iônicos de derivados de guanidina foram produzidos por ZHANG et al. (2016) por troca iônica de brometo (Br^-) por hidróxido (OH^-) usando KOH estequiométrico, em etanol, por agitação durante 24 horas a temperatura ambiente, sendo o KCl separado por filtração e a solução filtrada a vácuo.

Outro líquido iônico apresentado na literatura é o hidróxido de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMOH). A troca iônica foi realizada por agitação em temperatura ambiente por 10 horas usando hidróxido de potássio em clorometano. O precipitado cloreto de potássio (KCl) foi removido por filtração (HAN et al., 2012). Procedimento semelhante de troca iônica foi usado por Sun et al. (2016) para obter BMIMOH, porém estes usaram hidróxido de sódio.

Também ocorreram trocas iônicas em líquidos iônicos imobilizados em sólidos como descrito abaixo.

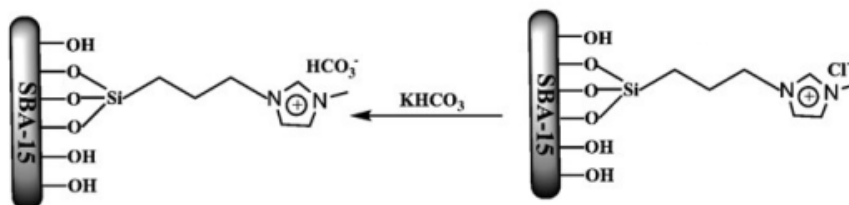
Ânions cloreto (Cl^-) de sílica derivada de imidazol foram substituídos por bis(triflorometanosulfonil)imida em meio aquoso por 24 horas (CARVALHO et al., 2014).

Também em meio aquoso ocorreu a troca iônica para ânions KCO_3^- de sílicas mesoporosas funcionalizadas de cloreto de 1-metil-[3-propiltrimetoxisil]imidazólio. Este catalisador básico foi aplicado com sucesso na condensação de Knoevenagel (ELHAMIFAR; KAZEMPOOR, 2016).

Catalisadores sólidos derivados de cloreto de imidazólio em SBA-15 receberam ânion HCO_3^- através da troca iônica por agitação vigorosa em água destilada usando bicarbonato de potássio (KHCO_3) por 24 horas a temperatura ambiente, sendo o sólido após filtrado, lavado

com água destilada até pH neutro e seco a vácuo a 70 °C por 24 horas (Figura III.1) (YUAN; ZHIWEI; CHEN, 2012).

Figura III.1: Troca iônica por HCO_3^- em SBA-15 funcionalizada.



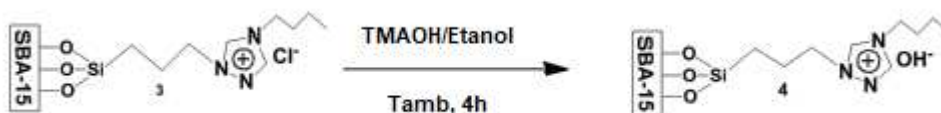
Fonte: Adaptado de YUAN, ZHIWEI, CHEN (2012).

O meio reacional acetona foi usado na troca iônica do ânion cloreto Cl^- por BF_4^- ou PF_6^- em catalisadores MCM-41 funcionalizados por cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxisilpropil)imidazólio. O procedimento de troca por íons foi feito por agitação de 3 horas a temperatura ambiente de quantidades equimolares de tetraborato de sódio (NaBF_4) ou hexafluorofosfato de sódio (NaPF_6) (AQUINO, 2014).

Solução de KOH 1M foi usada para transformar na forma de hidróxido (OH^-) membranas de células a combustível produzidas usando como componentes SBA-15 ancorado metilimidazol e 3-cloropropiltrimetoxissilano. As membranas foram imersas na solução por 24 horas a temperatura ambiente (ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016).

SBA calcinada foi usada como suporte para ancoragem de líquido iônico derivado de triazol. A última etapa de síntese foi a troca iônica de Cl^- por OH^- com solução metanólica de TMAOH 0,21 mol/L (Figura III.2) (XIE; HU; YANG, 2015).

Figura III. 2: Troca iônica com TMAOH.



Fonte: XIE, HU, YANG (2015).

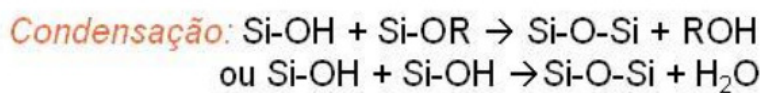
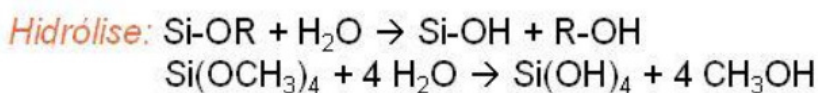
Outros autores também usaram a troca iônica em catalisadores sólidos com solução metanólica de hidróxido de tetrametilamonio 0,21 M para deixar os sólidos na forma de

hidróxidos (OH^-) (RODRIGUES et al., 1999, XIE; QI, 2013; XIE; FAN, 2014; MIRANDA, 2015; ZHANG et al., 2017).

III.3.2 Co-condensação

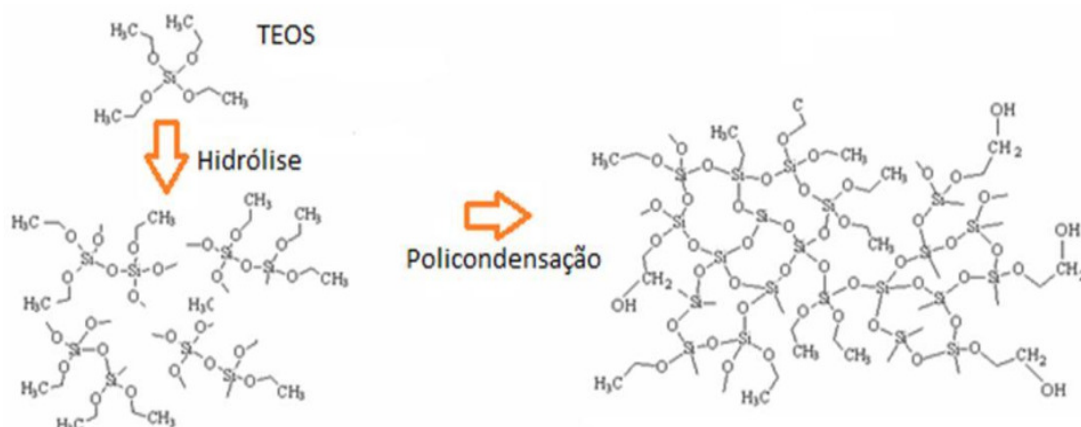
Na produção de sílicas mesoporosas híbridas por processo sol-gel, os precursores alcóxidos sofrem hidrólise seguida de condensação (conforme equações da Figura III.3). Na hidrólise há a formação de silanóis (Si-OH) e álcool. Na condensação, o silanol pode reagir com alcóxido ou outro silanol polimerizando-se (Si-O-Si), conforme mostra Figura III.4 (AQUINO, 2014).

Figura III.3: Equação de hidrólise e condensação.



Fonte: AQUINO (2014).

Figura III.4: Mecanismo de condensação hidrolítica de TEOS.

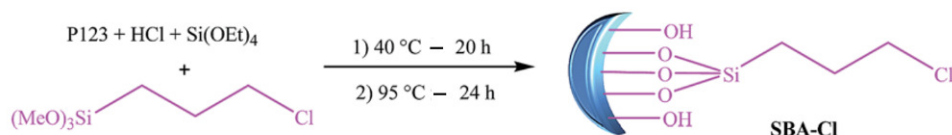


Fonte: AQUINO (2014).

Sólidos de estrutura SBA-15 foram sintetizados com 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) e ortossilicato de tetraetila (TEOS) por co-condensação (Figura III.5). Neste

catalisador realizou-se pré-hidrolise, ou seja, a adição de TEOS à mistura reacional foi realizada antes da adição de CPTMS. Este material posteriormente foi funcionalizado com derivado de imidazol (NASAB; KIASAT, 2015).

Figura III. 5: Co-condensação de TEOS e CPTMS por pré-hidrolise.

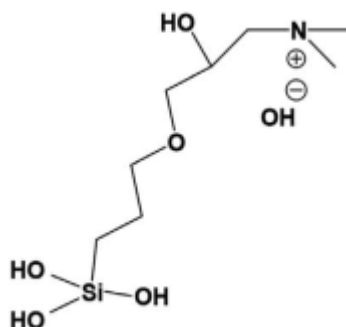


Fonte : Adaptado de NASAB, KIASAT (2015).

Foram sintetizados por co-condensação catalisadores de estrutura SBA-15 e MCM-41, sendo realizada pré-hidrólise de TEOS seguida de adição de 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS). Foram sintetizados SBA-15 e MCM-41. Estes catalisadores foram testados na esterificação com metanol de ácidos livres do azeite extraído do bagaço de oliva com elevada acidez. O catalisador MCM-SO₃H apresentou maior seletividade e mostrou-se estável comparado à PTSA e Amberlyst15 (ALROUH et al., 2017).

Também foram feitas microesferas mesoporosas de sílica funcionalizada por co-condensação de LI de hidróxido de colina e TEOS, sendo este líquido iônico (Figura III.6) obtido pela reação em meio aquoso entre 3-(gliciloxipropil)trimetoxissilano e trietilamina. Estes catalisadores de base de Brønsted apresentaram-se muito eficientes em reações de condensação de Knoevenagel, sem apresentar perda de atividade por vários reusos (HIERRO et al., 2018).

Figura III.6: LI da reação de 3-(gliciloxipropil)trimetoxissilano e trietilamina.



Fonte: Adaptado de HIERRO et al. (2018).

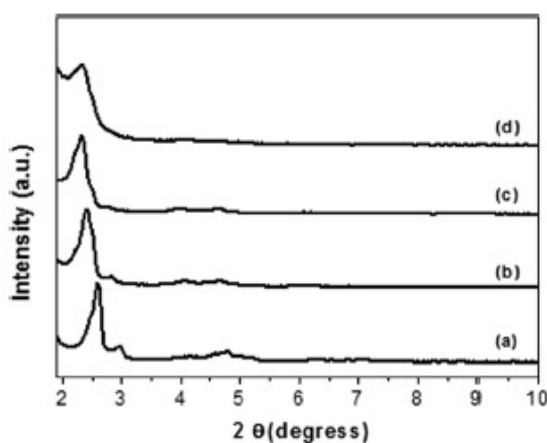
Catalisador com estrutura SBA-15 foi funcionalizado por co-condensação de 3-aminopropiltrietoxissilano e metassilicato de sódio usando micro-ondas em condições ácidas e apresenta atividade catalítica muito superior em comparação ao catalisador sem funcionalização nas reações de condensação de Knoevenagel e Claisen-Schmidt e reação de Henry (SUJANDI; PRASETYANTO; PARK, 2008).

Organosilano 3-aminopropiltrietoxissilano também foi usado em co-condensação. Desta vez ele foi co-condensado com ortossilicato de tetraela (TEOS) na presença de surfactante iônico CTABr, formando sílica mesoporosa com estrutura MCM-41. Este catalisador básico apresentou eficiência e estabilidade na reação de condensação de Knoevenagel de diferentes aldeídos (MONDAL; MODAK; BHAUMIK, 2011).

A rota sol-gel foi usada para preparar nanopartículas de sílica organomodificada com cloreto de 1-(3-trimetoxisilipropil)3-metilimidazólio e precursor TEOS nas razões molares entre líquido iônico/TEOS na faixa de 0,05 a 0,20 (CARVALHO, 2015).

O teor de organosilano é crítico para formação da sílica com estrutura MCM-48 bem estruturada, permanecendo somente o pico d_{100} . Esta perda de ordem estrutural ocorre provavelmente devido à perturbação dos grupos amina na co-condensação resultando em desordem das micelas e rompimento da ordem. A Figura III.7 apresenta o DRX de MCM-48 funcionalizada (CASTRUITA-DE LEÓN et al., 2015).

Figura III.7: DRX para MCM-48 obtida por co-condensação em diferentes razões TEOS/APTES: a) sem APTES; b) 19; c) 9; e d) 4



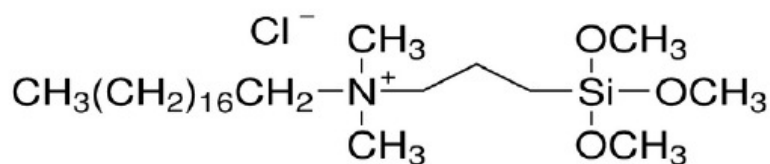
Fonte: CASTRUITA-DE LEÓN et al. (2015).

O processo de co-condensação foi realizado entre TEOS e agente silante derivado de tetrametilguanidina e CPTMS. Foi usado direcionador n-dodecilamina. Após a síntese, n-dodecilamina foi removido por extração de Soxhlet com etanol (OLIVEIRA et al., 2006).

Sílicas híbridas funcionalizadas com ácidos sulfônicos foram sintetizadas com diferentes estruturas (amorfo, HMS e SBA-15) e por diferentes metodologias (*grafting* e precipitação e oxidação *in situ*) de mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS). Estes catalisadores foram utilizados na transesterificação de ácidos graxos de cadeia curta (ésteres etílicos, de hexanóico até láurico). O catalisador com SBA-15 obtido por precipitação e oxidação *in situ* foi o que apresentou menor lixiviação de grupos sulfônicos e consequentemente maior estabilidade (TESTA; PAROLA; VENEZIA, 2014).

O cloreto de dimetiloctadecil[(3-trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAC) (Figura III.8) é um organossilano derivado de quaternário de amônio que apresenta longa cadeia carbônica. A co-condensação de TPOAC e TEOS na síntese de sílica mesoporosa MCM-41 foi estudada por Ferreira (2016). As proporções de TPOAC em relação a TEOS foram de 0, 5, 10, 20 e 30%. Estes materiais foram utilizados na transesterificação de acetato de etila com metanol.

Figura III.8: Cloreto de dimetiloctadecil[(3-trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAC).



Fonte: FERREIRA (2016).

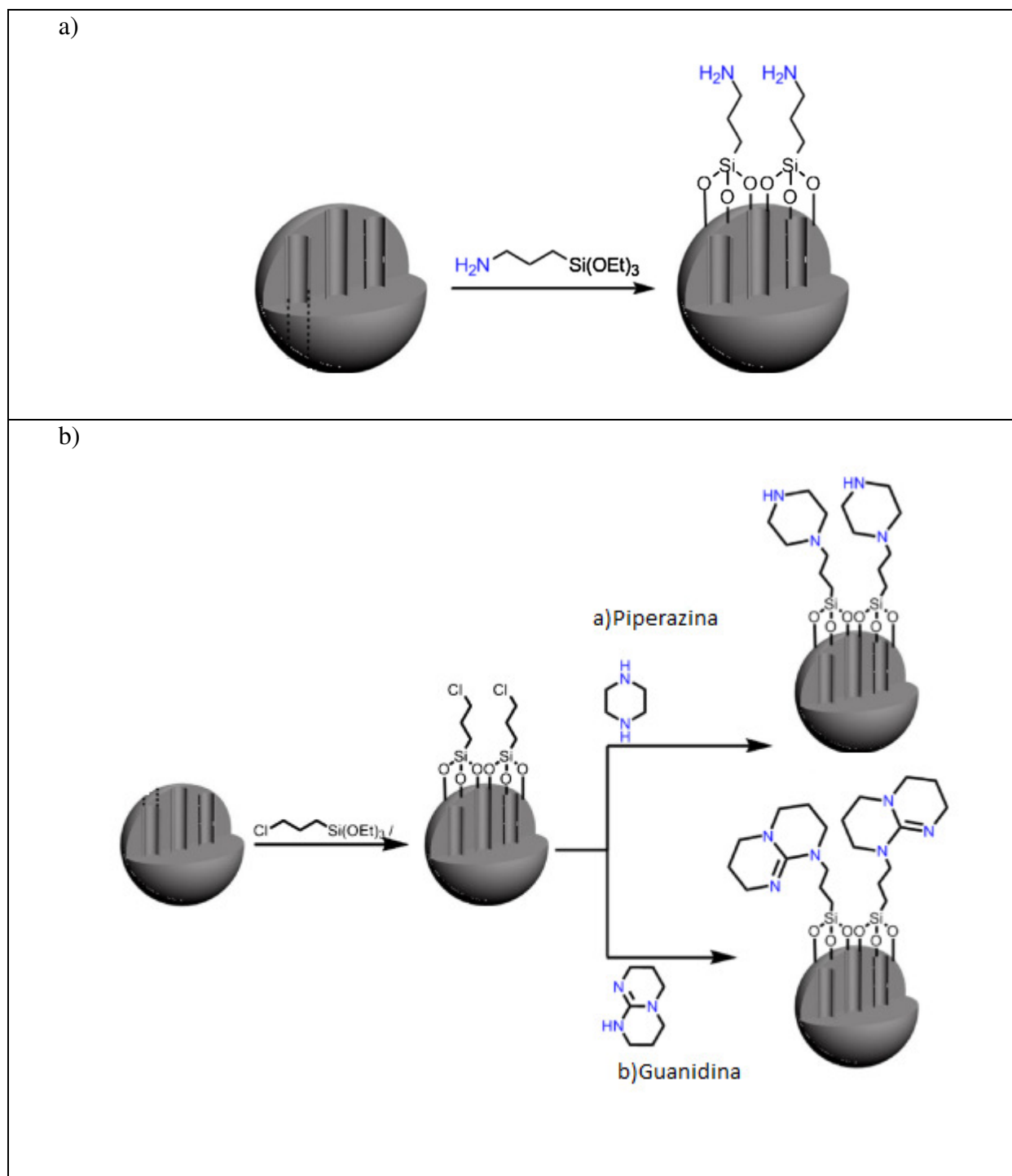
III.3.3 Grafting (ancoragem)

A silanização, que é a inserção de grupos químicos (orgasilicatos) aos cátions orgânicos, é necessária para garantir a ancoragem na superfície do material mesoporoso através dos grupos silanóis (SiOH) (AQUINO, 2014). Ocorre ancoragem através da reação de condensação entre os grupos silanóis da superfície (Si-OH) da sílica e grupos alcóxidos (-OCH₃) (ELUMALAI; DHARMALINGAM, 2016).

Catalisadores básicos heterogêneos foram sintetizados por MCM-41 pela reação de grupos silanóis (Si-OH). O primeiro catalisador usou ancoragem de 3-amino-propil-trietoxissilano (APTES) (Figura III.9-a). Nos outros materiais, primeiramente ancorou-se 3-cloro-propil-teitoxissilano e após realizou-se a substituição nucleofílica com piperazina (a) ou derivado de guanidina (b) (Figuras III.9-b). Destes catalisadores, somente os derivados de guanidina apresentaram boa atividade na conversão de óleo de soja na temperatura de 70 °C,

fato explicado pela basicidade intrínseca das aminas. Contudo, este catalisador perde atividade, provavelmente devido à neutralização dos sítios básicos por ácidos graxos livres do óleo de soja (LIMA et al., 2014).

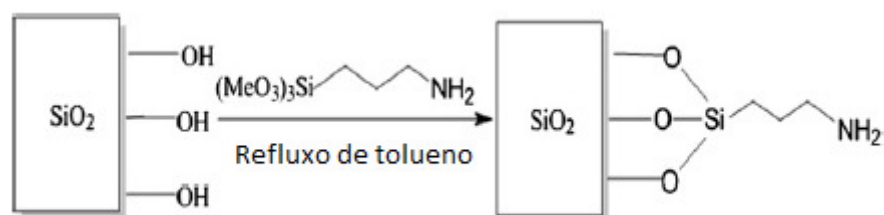
Figura III.9: Catalisadores heterogêneos de MCM-41 funcionalizados com (a) APTES e (b) guanidina ou piperazina.



Fonte: Adaptado de LIMA et al. (2014).

A transesterificação de óleo de soja com metanol foi realizada com sílica gel ancorando 3-aminopropil(trimetoxi)silano (APTES) (Figura III.10). Nas condições de razão metanol/óleo 30:1, 8% de catalisador e temperatura de 150 °C a conversão foi de 94,5%. O catalisador foi reusado sem apreciável perda de atividade, sendo que entre os ciclos o mesmo era lavado com éter e metanol para remoção das impurezas (XIE; ZHAO, 2013)

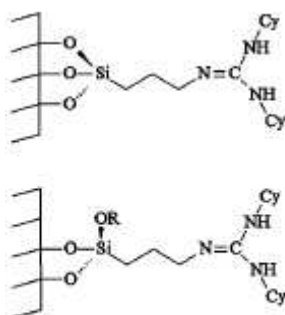
Figura III. 10: Síntese de sílica gel funcionalizada com APTES.



Fonte: adaptado de XIE, ZHAO (2013).

O agente sililante 3-(N,N'-diciclohexadecilguanidina)-propiltrimetoxissilano foi obtido pela reação de 3-aminopropilcarbodiimida em tolueno a 100 °C por 24 horas. Este grupo foi ligado em sílica gel na proporção 16% m/m por refluxo de tolueno por 24 horas, sendo que esta silanização ocorre por pelo menos duas ligações duplas covalentes (Figura III.11). Este catalisador básico foi eficiente na reação de óleo de soja e metanol na temperatura de 80 °C por 3 horas (BALBINO et al., 2011).

Figura III.11: Ligações covalentes do agente sililante no suporte.

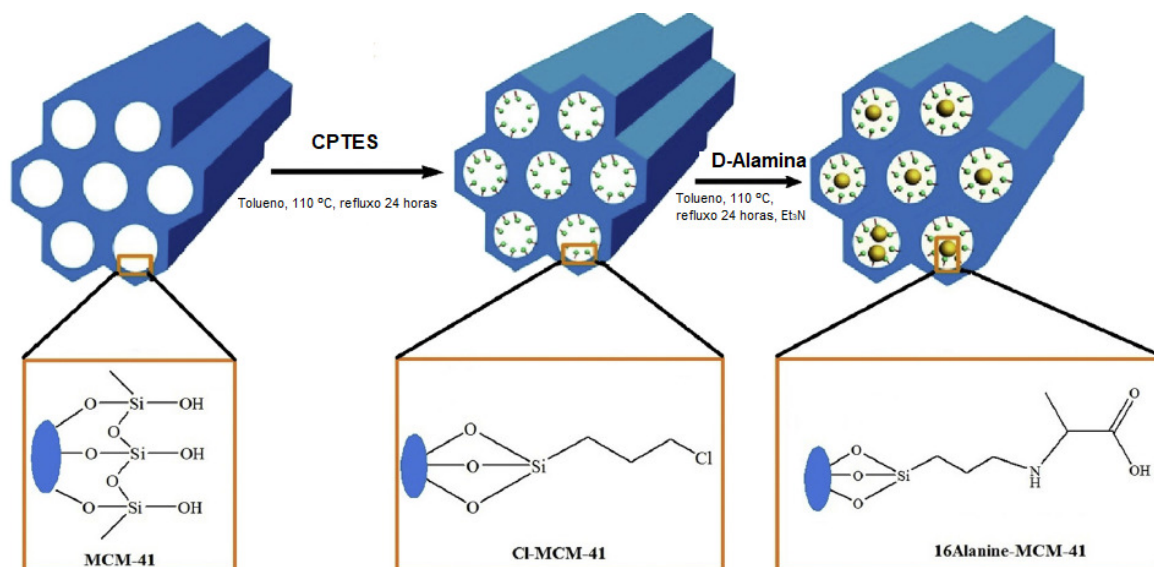


Fonte: BALBINO et al. (2011).

O aminoácido D-Alamina foi ancorado em MCM-41 através de 3-cloropropiltriethoxissilano (CPTES). Primeiramente, foi realizada a síntese de MCM com cinza de arroz como fonte de sílica, seguida de calcinação e ancoragem de CPTES em tolueno por

24 horas. Finalmente, foi feita a mistura do precursor com amina em tolueno e gotejado trietilamina para captura do HCl formado, sendo refluxado por 24 horas (Figura III.12). Este catalisador apresentou boa atividade catalítica e estabilidade na reação de Knoevenagel (APPATURI; SELVARAJ; HAMID, 2018).

Figura III. 12: Síntese de Alamina-MCM.

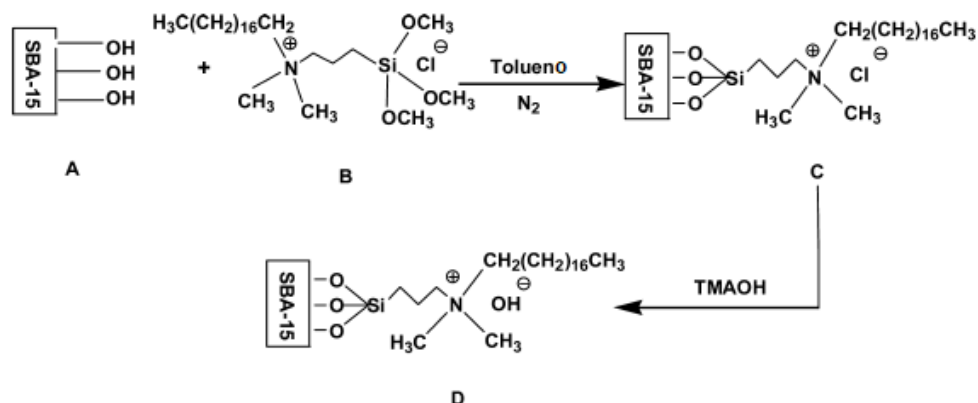


Fonte: Adaptado de APPATURI; SELVARAJ; HAMID (2018).

A incorporação de catalisadores de Lewis metálicos foi realizada pelo ancoramento de CPTMS e após refluxo com tripropilamina. Após, houve adição de tetracloreto de estanho em solução de diclorometano a temperatura ambiente, formando catalisador de ácido de Lewis (DONG et al., 2013)

Após sintetizada, a sílica mesoporosa SBA-15 foi ativada a 500 °C por 6 horas, sendo adicionado, posteriormente, cloreto de dimetiloctadecil[(3-trimetoxisilil)propil]amônio (TPOAC) em solução de tolueno e refluxado a 120 °C por 48 horas em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com metanol. A este sólido foi adicionada solução metanólica de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) 0,21 mol/L e a suspensão foi agitada por 4 horas a temperatura ambiente para troca do íon cloreto pela hidroxila sendo, em seguida, refluxado em Soxhlet com solução éter etílico/diclorometano 1:1 (Figura III.13). Este catalisador foi aplicado na interesterificação de óleo de soja e banha usada (XIE; QI, 2013).

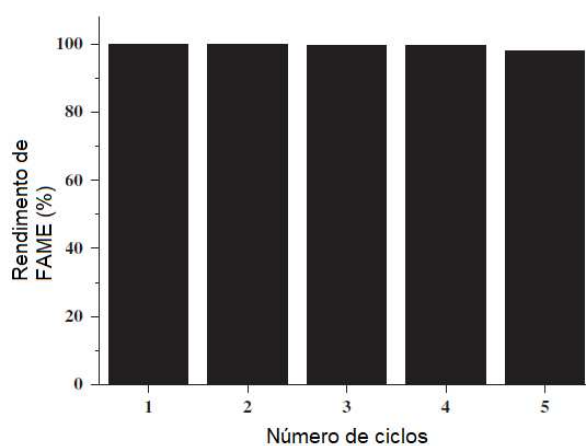
Figura III. 13: Ancoramento de TPOAC e troca iônica com TMAOH em SBA-15.



Fonte: adaptado de XIE, QI (2013).

XIE e FAN (2014) usaram o mesmo processo de funcionalização com TPOAC e troca iônica com TMAOH descrito acima. Na transesterificação de óleo de soja com metanol obteve-se um máximo de conversão de 99,4% com 30 minutos na temperatura de refluxo de metanol, sendo a atividade catalítica relacionada à basicidade do catalisador. Nos testes de reúso, após cada ciclo o catalisador era filtrado, lavado com ciclohexano e seco a 323K por 12 horas. Foi verificada a estabilidade do catalisador após 5 ciclos (Figura III.14), sendo a pequena perda de atividade atribuída à absorção de intermediários como metil ésteres ou glicerol na superfície do catalisador. Outro teste aplicado para verificar a estabilidade do catalisador constituiu de refluxo com metanol por 6 horas seguido pelo uso deste metanol na transesterificação. Os resultados da transesterificação e das análises de FTIR e SEM indicam a não ocorrência de lixiviação de catalisador, comprovando estabilidade da estrutura.

Figura III.14: Reúso do catalisador de TPOAC e TMAOH- transesterificação de óleo de soja.



Fonte: Adaptado de XIE, FAN (2014).

Também Miranda (2015) usou TMAOH ancorado em sílica SBA-15 com TPOAC em testes com óleo de cozinha usado em temperatura de refluxo de metanol, variando a concentração de catalisador, razão molar metanol/óleo e tempo de reação. Os resultados obtidos foram rendimento de FAME de 84,143% na amostra com 1,7% de catalisador, razão álcool/óleo 3:1 e tempo de 17 minutos, e 84,429% para 1,3% de catalisador, razão 11:1 e tempo de 35 minutos. Observou-se perda da estrutura do catalisador, provavelmente devido à agitação mecânica, acarretando diminuição da área superficial de 955 para 3,9 m²/g.

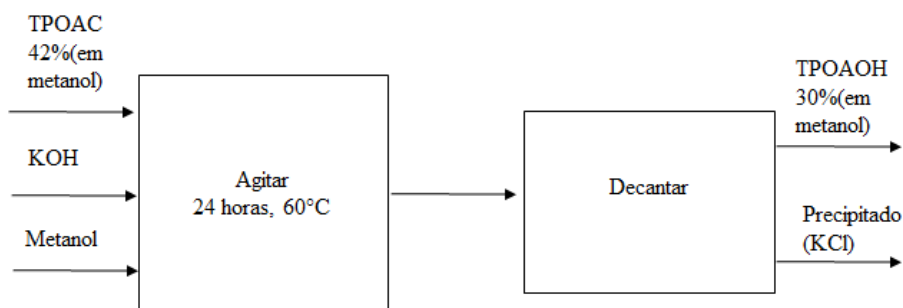
III.3 MATERIAIS E MÉTODOS

III.3.1- Troca iônica por íon hidroxila

A troca iônica de cloreto (Cl⁻) por hidroxila (OH⁻) em cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio TPOAC 42% em metanol foi realizada com adição de quantidade equimolar de hidróxido de potássio. Estes reagentes foram dissolvidos em quantidade de metanol suficiente para formar uma mistura final com 70% de metanol. O sistema foi mantido agitado por 24 horas a 60 °C em reator Parr. Após resfriamento, o KCl formado foi removido por decantação (Figura III.15).

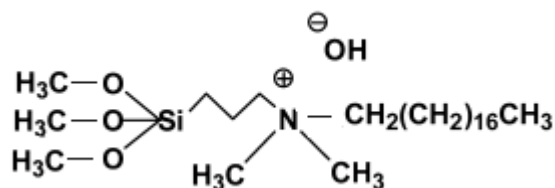
O líquido formado é a solução metanólica de hidróxido de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAOH) 30% (Figura III.16).

Figura III.15: Fluxograma de síntese de TPOAOH.



Fonte: acervo pessoal.

Figura III.16: Hidróxido de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAOH).

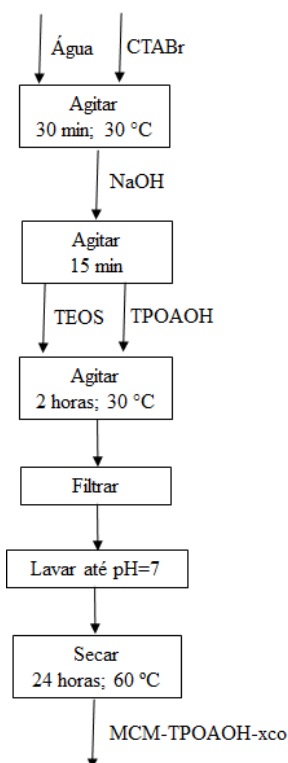


Fonte: acervo pessoal.

III.3.2- Síntese de MCM/TPOAOH por co-condensação

O preparo da MCM-41 ocorreu segundo procedimento de Burkett et al. (1996) (citado por Ferreira (2016)), na temperatura de 30°C. A primeira etapa consistiu na dissolução completa em água deionizada de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), adição de hidróxido de sódio (NaOH) como fonte alcalina, e agitação por 15 minutos. Na sequência, adicionou-se a fonte de sílica (TEOS e TPOAOH 30% em metanol) e manteve-se o sistema em agitação por mais 2 horas. Ao término da síntese o material foi filtrado, lavado com água deionizada até pH 7 e seco em estufa a 60 °C por 24 horas (Figura III.17).

Figura III.17: Fluxograma da síntese de MCM-TPOAOH-xco.



Fonte: acervo pessoal.

A composição molar utilizada é representada pela Equação III.1:

$$(1-x)\text{TEOS}: x \text{ TPOAOH}: 0,12 \text{ CTABr}: 0,5 \text{ NaOH}: 130 \text{ H}_2\text{O} \quad \text{Equação III.1}$$

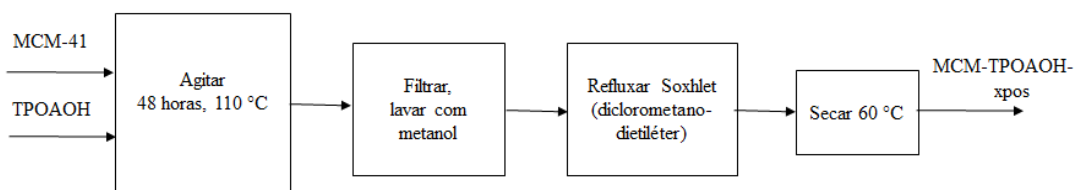
As porcentagens molares de TPOAOH usadas foram de 0, 5, 10 e 20% em relação ao teor de TEOS, resultando nos catalisadores MCM, MCM-TPOAOH-5co, MCM-TPOAOH-10co e MCM-TPOAOH-20co, respectivamente.

III.3.3- Síntese de MCM/TPOAOH por ancoragem (*grafting*)

O catalisador com estrutura MCM-41 descrito anteriormente foi calcinado a 550°C por 6 horas para ser usado como suporte do LI (TPOAOH). Este LI foi adicionado aos sólidos por condensação de grupos silanóis da sílica com grupos metoxisilano dos LI.

Neste processo, adicionou-se em reator Parr 20 mL de tolueno, a MCM-41 calcinada e quantidades determinadas de solução metanólica de LI (TPOAOH). Estas quantidades foram calculadas de modo que a massa de TPOAOH puro fosse de 100% e 75% da massa de MCM-41, resultando nos catalisadores MCM-TPOAOH-100pos e MCM-TPOAOH-75pos. A mistura foi agitada a 110°C por 48 horas, filtrada, lavada com metanol, levada à extração em Soxhlet com diclorometano e dietil éter e seca a 60°C durante a noite (Figura III.18)

Figura III.18: Fluxograma da síntese de MCM-TPOAOH-xpos



Fonte: acervo pessoal.

Sílica mesoporosa SBA-15 também foi sintetizada, calcinada e usada como suporte de líquido iônico (TPOAOH) que foi adicionado por *grafting*, resultando no catalisador SBA-TPOAOH-100pos.

III. 3.4 Caracterizações

Os métodos de caracterização usando DRX, TG, análise elementar, basicidade, RMN e FTIR foram detalhados no capítulo II.3.4.

III.4 RESULTADOS

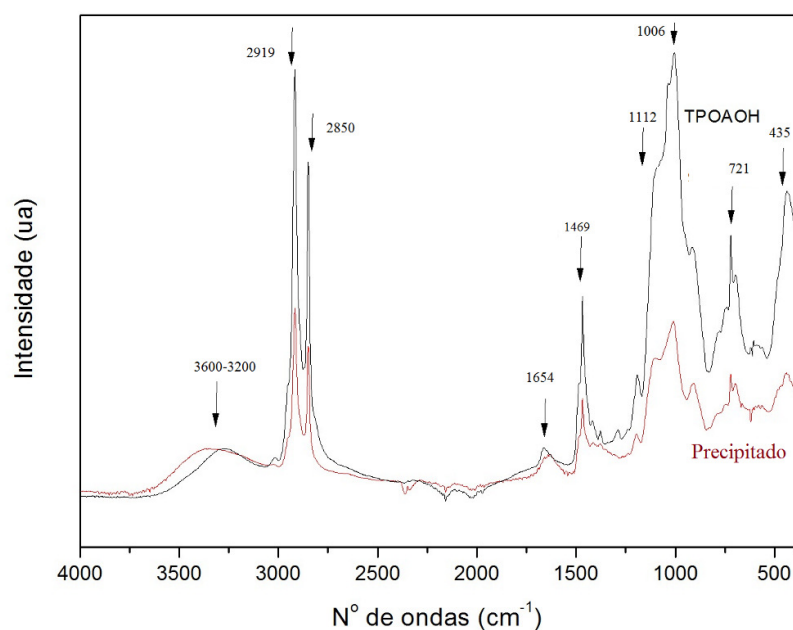
Nesta seção são apresentados resultados da síntese e caracterização de TPOAOH e das sílicas formadas por estes.

III.4.1 Líquido iônico TPOAOH

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por FTIR do organossilano TPOAOH indica a presença de bandas de cadeia carbônica (picos 2919, 2849 e 1469), de sílica (1181, 1108,442) e de hidroxila associada (região entre 3600 e 3200 e pico 1654) (Figura III.19). O FTIR do material precipitado também apresenta essas bandas, indicando que houve precipitação de TPOAC no teste de troca iônica (XIE; FAN, 2014; XIE; HU; YANG, 2015; AQUINO, 2014).

Figura III. 19: FTIR do TPOAOH e precipitado.

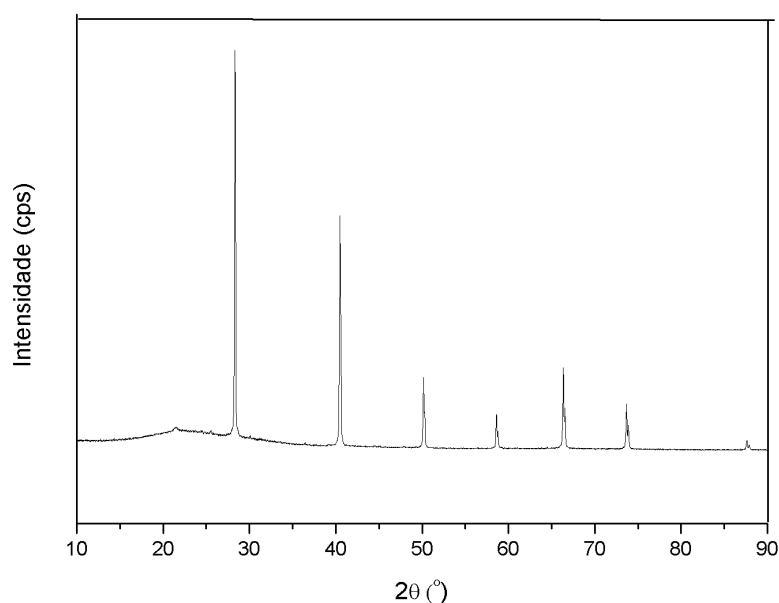


Fonte: acervo pessoal.

Difratometria de raios X (DRX)

O difratograma de raios X do material precipitado (Figura III.20) apresentou picos iguais aos do cloreto de potássio- KCl puro (picos 28, 41, 50, 59, 66 e 74) (LIN et al., 2012), indicando a presença desta substância que foi resultado da troca iônica do TPOAC com KOH.

Figura III.20: DRX: precipitado da troca iônica.



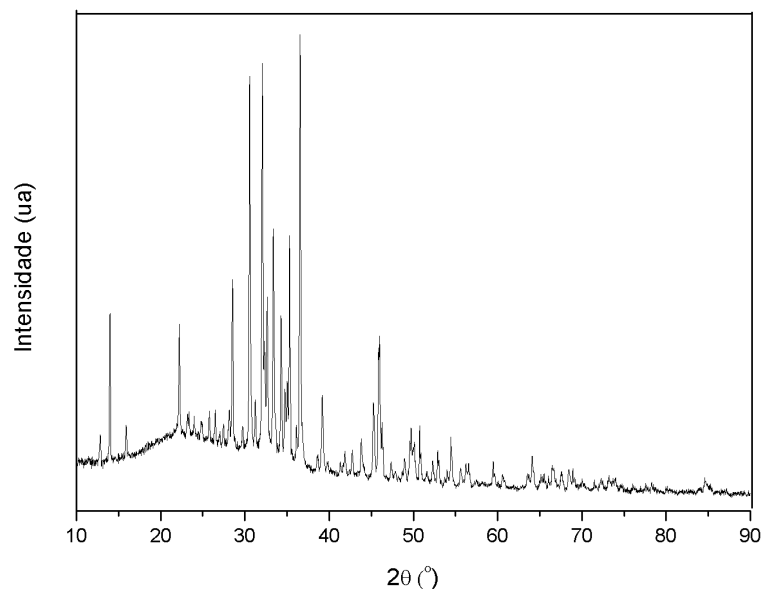
Fonte: acervo pessoal.

Também foi realizado o DRX do reagente KOH PA (Figura III.21), sendo que este apresentou picos diferentes dos encontrados para o material de fundo, indicando que esta substância não se precipitou durante a reação de troca iônica.

Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

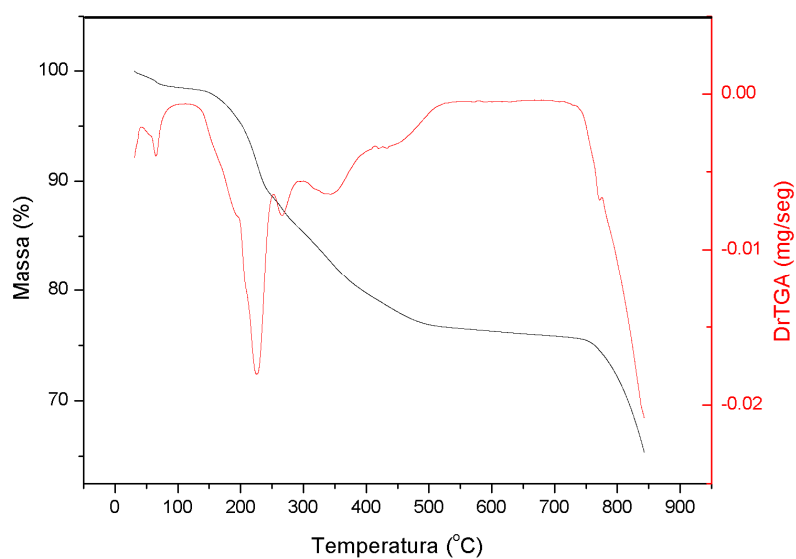
A termogravimetria do material precipitado durante a troca iônica de TPAOC com KOH (Figura III.22) apresentou banda acima de 750 °C, característica de KCl (BJÖRK et al., 2017), indicando a ocorrência da troca iônica. Também foi precipitado material orgânico característico na faixa de 200°C, indicando que houve hidrólise e condensação de uma fração do TPOAC durante o processo de reação com KOH, sendo a quantidade de material orgânico entre 125 e 600 °C de 22,1%.

Figura III. 21: DRX: KOH



Fonte: acervo pessoal.

Figura III.22: Termograma: precipitado da troca iônica de TPOAC.



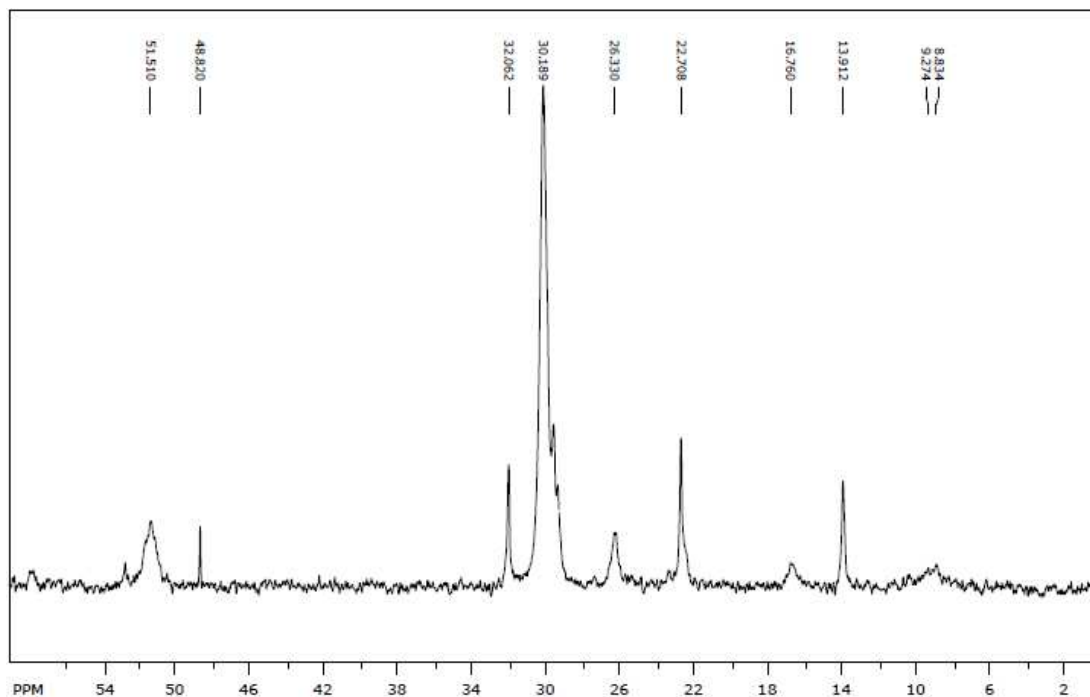
Fonte: acervo pessoal

Ressonância Magnética Nuclear de carbono (^{13}C -RMN)

Após remoção da fração do solvente metanol, o líquido iônico TPOAH foi caracterizado por ^{13}C -RMN (Figura III.23). A amostra apresentou picos de ressonância: 52, 48, 32, 30, 26, 23, 17, 14, 9 ppm, sendo estes dados coerentes aos obtidos por Fujii; Hayashi;

Kodama (2003) e Chenevieri et al. (2010) para TPOAC. As ressonâncias de 48 e 30 ppm correspondem à espécie CH_3O e cadeia alquílica, respectivamente.

Figura III.23: ^{13}C -RMN de TPOAOH.



Fonte: acervo pessoal.

Basicidade

A basicidade do TPOAOH em solução 30% de metanol foi determinada por titulação apresentando resultados de 0,333 mmol/g da solução. Diferentemente, o resultado da determinação de basicidade do TPOAC foi nulo, indicando que houve a troca iônica por hidroxila.

III.4.2 Catalisador de estrutura MCM-41 funcionalizada com TPOAOH por co-condensação (MCM-TPOAOH-xco)

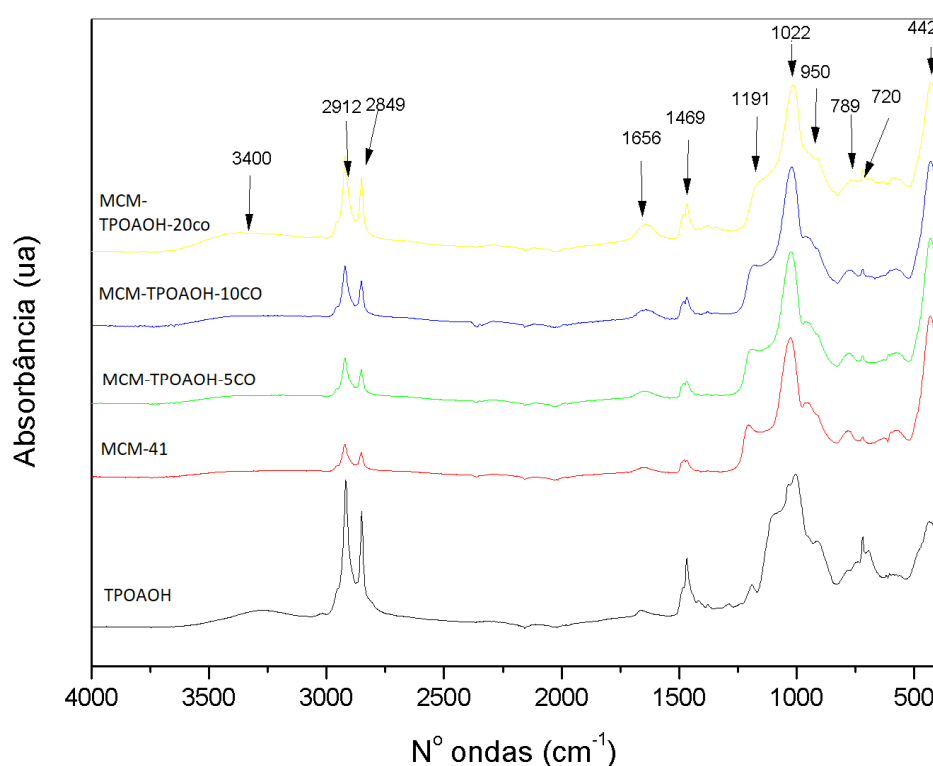
Os resultados das caracterizações e de atividade das sílicas funcionalizadas por co-condensação de TEOS e TPOAOH são apresentados nos itens a seguir.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

São apresentados os espectros de FTIR (Figura III.24) de amostras de TPOAOH e de catalisadores de estrutura MCM-41 com e sem funcionalização por co-condensação.

O espectrograma FTIR do TPOAOH indica semelhança com o determinado por Fuji et al. (2015). As bandas em 2912, 2849 e 1457 cm^{-1} foram relacionadas a C-H e bandas a 1191 e 1022 cm^{-1} a Si-O-CH₃.

Figura III. 24: FTIR: TPOAOH, MCM-41 e MCM-TPOAOH-xco.



Fonte: acervo pessoal.

Os picos 1191 e 1022 cm^{-1} são característicos de ligações Si-O assimétricos; a banda 789 cm^{-1} é referente a Si-O simétrico; a banda 950 cm^{-1} é característica da vibração Si-OH e a banda em 442 cm^{-1} é referente à vibração Si-O (MA et al., 2014; MIAO et al., 2011; XIE; QI, 2013; APPATURI et al., 2018). Cita-se também que há sobreposição de bandas de C-N entre os picos de 1000 a 1200 cm^{-1} (LIMA et al., 2014; NASAB; KIASAT, 2015).

Os picos 1469 e 720 cm^{-1} são relacionados à ligação C-N (AQUINO, 2014; DOUSTKHAH; ROSTAMNIA, 2016; XIE; FAN, 2014), sendo este proveniente do quaternário de amônio do TPAOH e do CTABr.

As bandas 2912 e 2849 cm^{-1} representam grupos CH_2 em todas as amostras, indicando presença de TPOAOH e template CTABr nos catalisadores funcionalizados e do template CTABr no catalisador MCM. Nos materiais obtidos por co-condensação a intensidade dos picos aumenta com o aumento da porcentagem com organosilano, indicando a presença deste material no sólido sintetizado.

Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

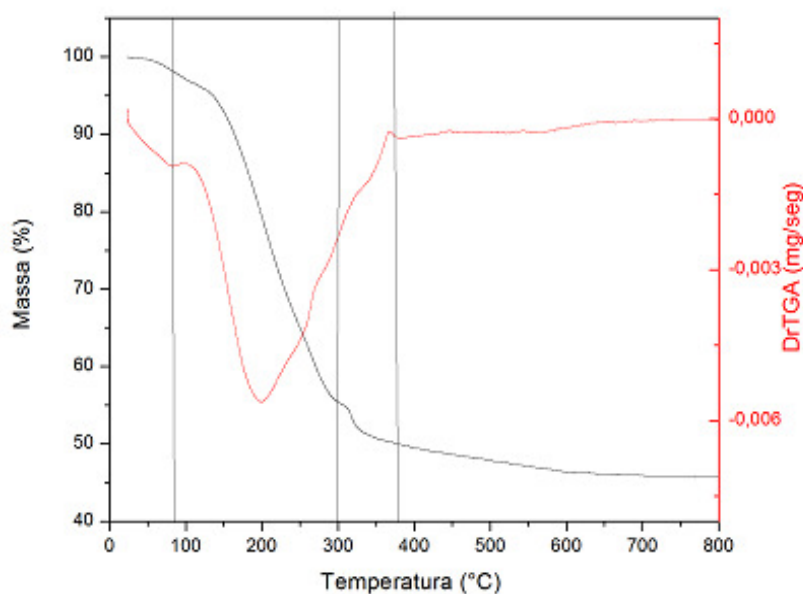
As análises termogravimétricas demonstram que os catalisadores apresentam quatro regiões de perda de massa, conforme verificado na Figura III.25. A primeira região é relacionada a água adsorvida, a segunda à oxidação parcial e eliminação de aminas, a terceira à decomposição adicional de orgânicos e a quarta à condensação de grupos silanóis (SiOH) (BORODINA et al., 2015; SILVA, 2014; ZHAO et al., 1997; FERREIRA, 2016). A perda de massa em cada região é apresentada na Tabela III.1.

A alta estabilidade térmica (acima de 240 $^{\circ}\text{C}$) evidencia ligação covalente entre a sílica e o agente silanizante TPOAOH (BALBINO et al., 2011).

A perda de massa total aumentou com a quantidade de TPOAOH usada na co-condensação, indicando que houve aumento da funcionalização da MCM, fato também verificado por Ferreira (2016).

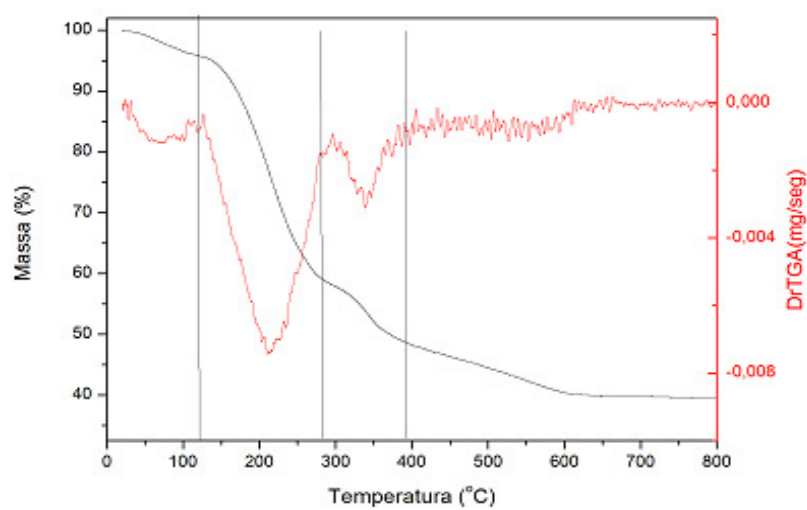
Figura III. 25: Termograma: MCM-41, TPOAOH-5co, TPOAOH-10co e TPOAOH-20co.

a)

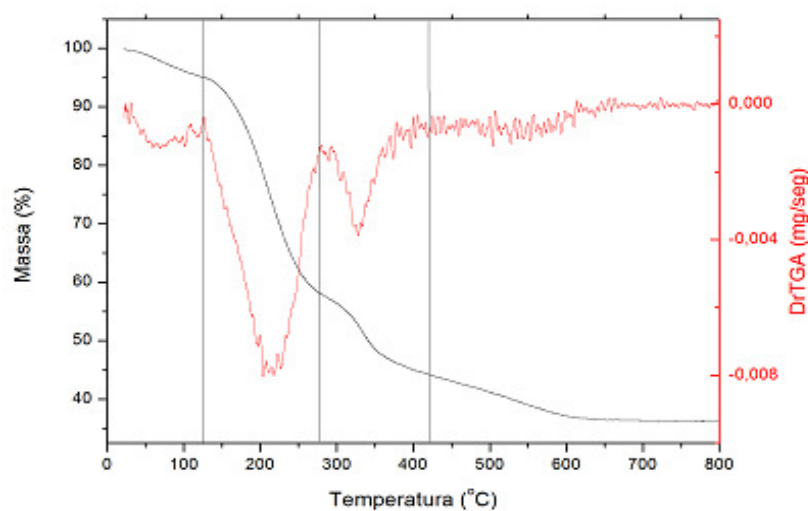


Continuação Figura III.25

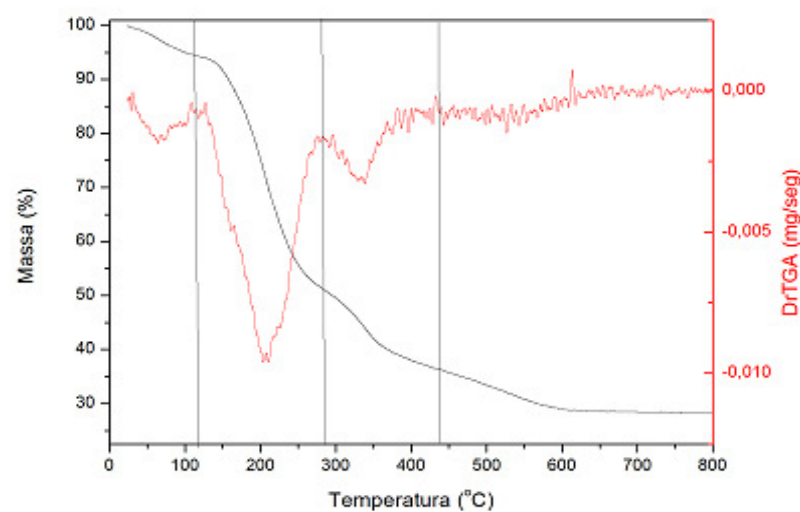
b)



c)



d)



Fonte: acervo pessoal.

Tabela III. 1: Perda de massa por região com diferentes quantidades de TPOAOH por co-condensação.

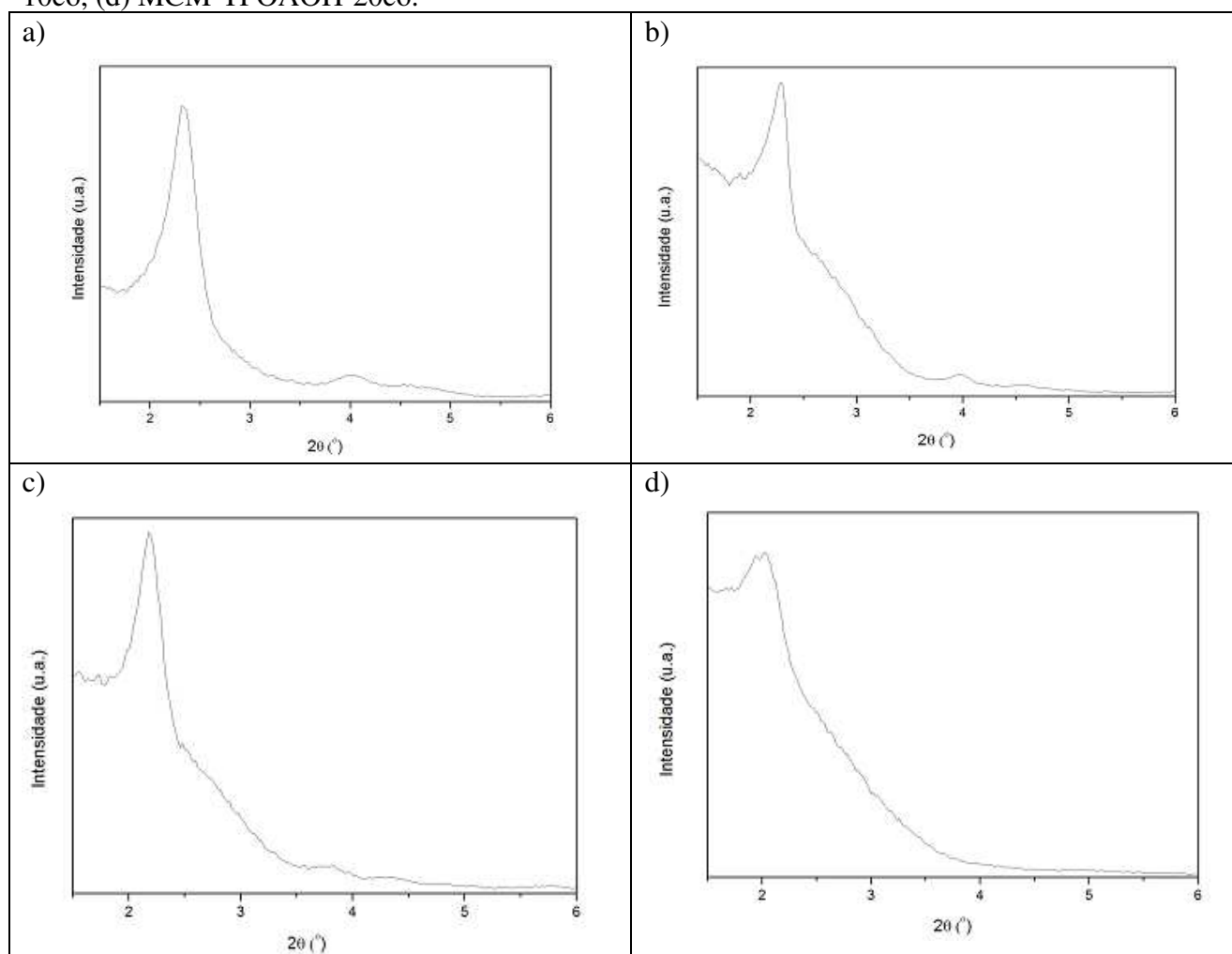
Amostra	Perda de massa por região (%)				Perda de massa total (%)
	I	II	III	IV	
MCM-41	3,7	41,0	5,4	4,1	54,2
MCM-TPAOH-5co	4,3	37,9	10,6	8,0	60,8
MCM-TPAOH-10co	5,0	38,0	13,4	7,3	63,7
MCM-TPAOH-20co	5,8	43,6	14,1	8,3	71,8

Fonte: acervo pessoal.

Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X a ângulos pequenos para as sílicas sintetizadas com a presença de organosilano confirmam a estrutura tipo MCM (Figura III.26). A estrutura MCM sem TPOAOH apresenta picos em 2,3°, 4,0°, 4,6°, 6,2° atribuídos aos planos de difração (100), (110), (200) e (210), respectivamente. O pico 100 é característico de plano espacial hexagonal de duas dimensões. A presença dos picos (110), (200) e (210) é atribuída à estrutura de poros bem distribuída (APPATURI, et al., 2018). Com o aumento do teor de organosilano, há relativa redução dos picos de reflexão indicando redução na ordem do mesoporo. Com aumento do teor de organosilano, no caso APTES, somente ocorre um pico amplo e difuso conforme foi verificado por Castruita-de León et al. (2015). A perda dos picos (110), (200) e (210) pela co-condensação indica redução na ordenação dos poros.

Figura III. 26: DRX: (a) MCM-41, (b) MCM-TPOAOH-5co, (c) MCM-TPOAOH-10co, (d) MCM-TPOAOH-20co.



Fonte: acervo pessoal.

Os resultados dos cálculos da distância interplanar hexagonal d_{100} usando Equação II.1 são apresentados na Tabela II.2: A diminuição do pico do plano 100 para os catalisadores com maior teores de TPOAOH indicam um aumento no diâmetro do poro, conforme foi verificado por Rác et al. (2006) para MCM-41 funcionalizada por co-condensação.

Tabela III. 2: Distância interplanar d_{100} (co-condensação).

Amostra	2θ (°)	d_{100} (nm)
MCM-41	2,35	3,76
MCM-TPOAOH-5co	2,30	3,84
MCM-TPOAOH-10co	2,18	4,05
MCM-TPOAOH-20co	2,03	4,35

Fonte: acervo pessoal.

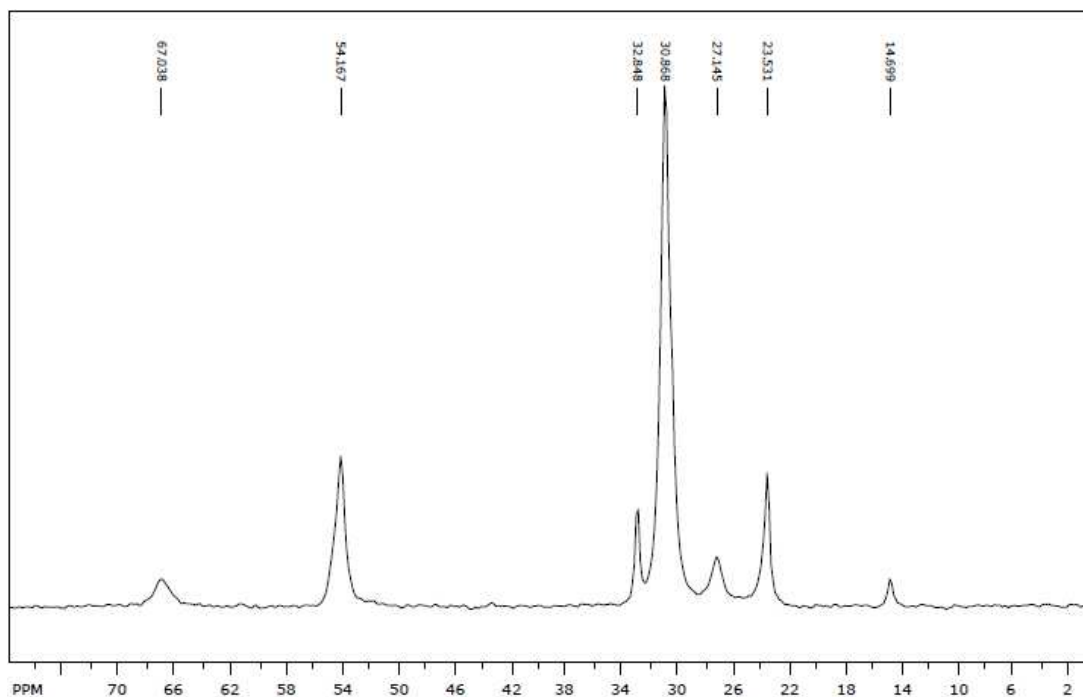
Ressonância Magnética Nuclear de carbono (^{13}C -RMN)

Foram realizadas análises dos catalisadores MCM-41, MCM-TPOAOH-5co, MCM-TPOAOH-10co e MCM-TPOAOH-20co (Figura III.27).

Os resultados mostram ressonâncias relativas a picos do direcionador orgânico CTABr e do TPOAOH em todas as amostras funcionalizadas. Nota-se também a ausência da ressonância 48 ppm, indicando que o grupo metoxi foi hidrolisado e condensado na sílica, conforme também foi constatado por Fujii; Hayashi; Kodama (2003).

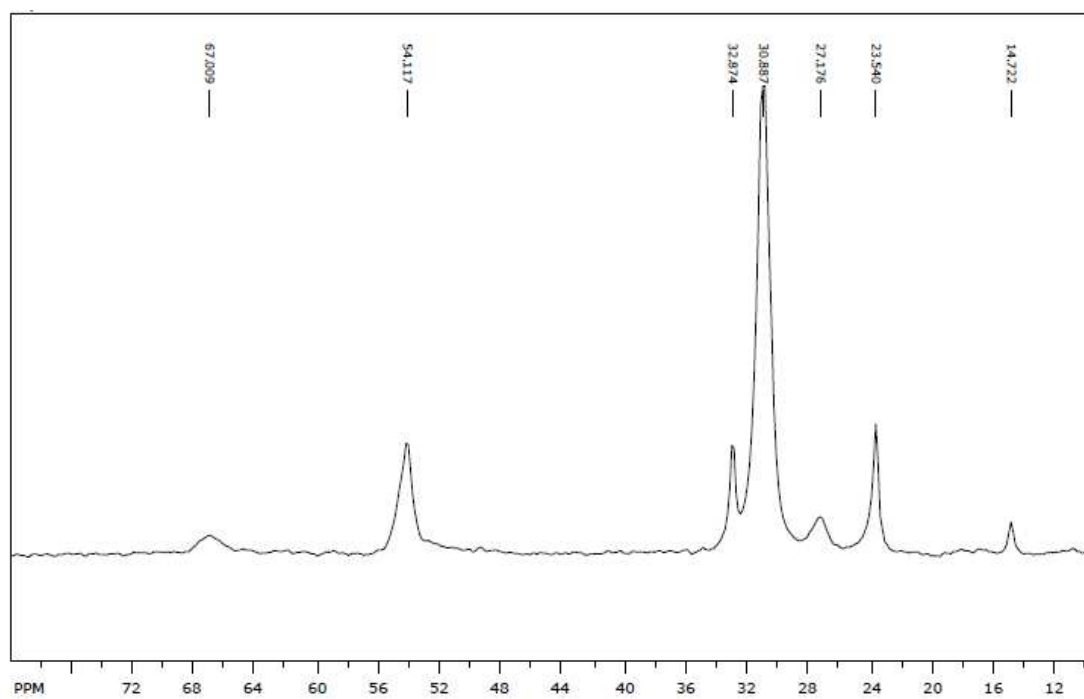
Figura III.27: ^{13}C -RMN: a) MCM-41, b) MCM-TPOAOH-5co, c) MCM-TPOAOH-10co e d) MCM-TPOAOH-20co.

a)

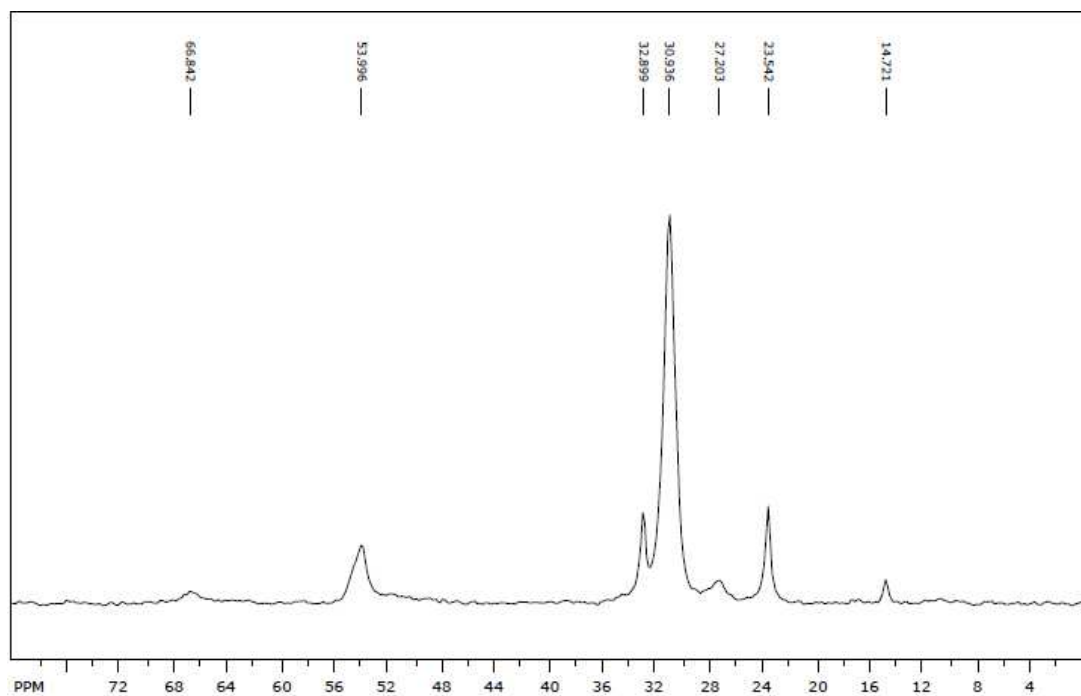


Continuação da Figura III.27

b)

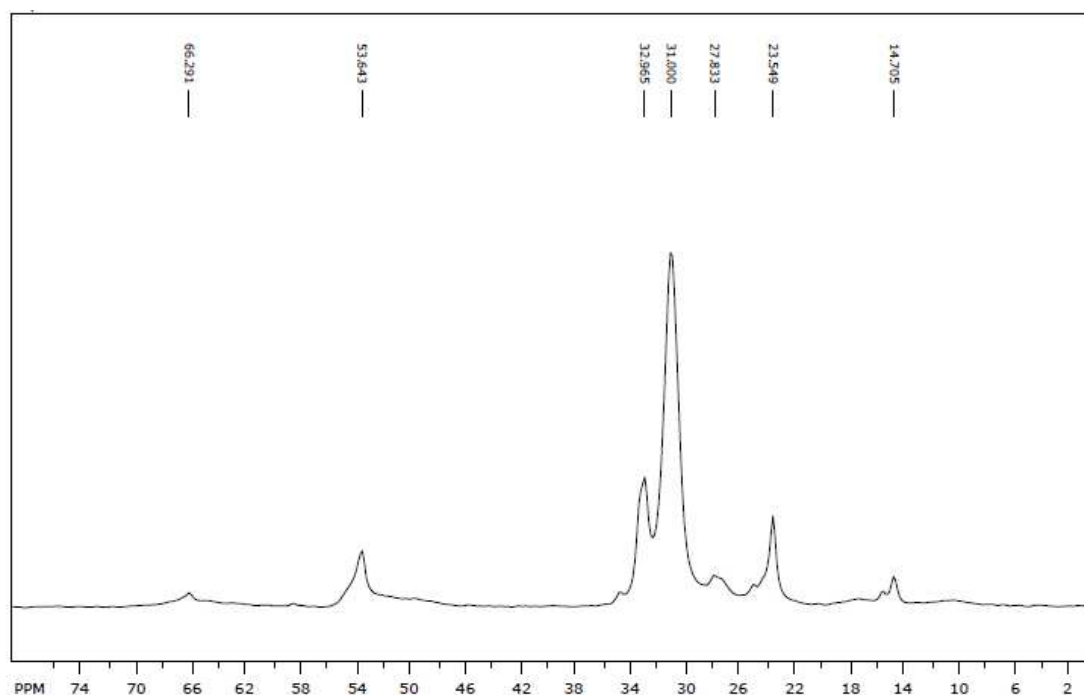


c



Continuação da Figura III.27

d)



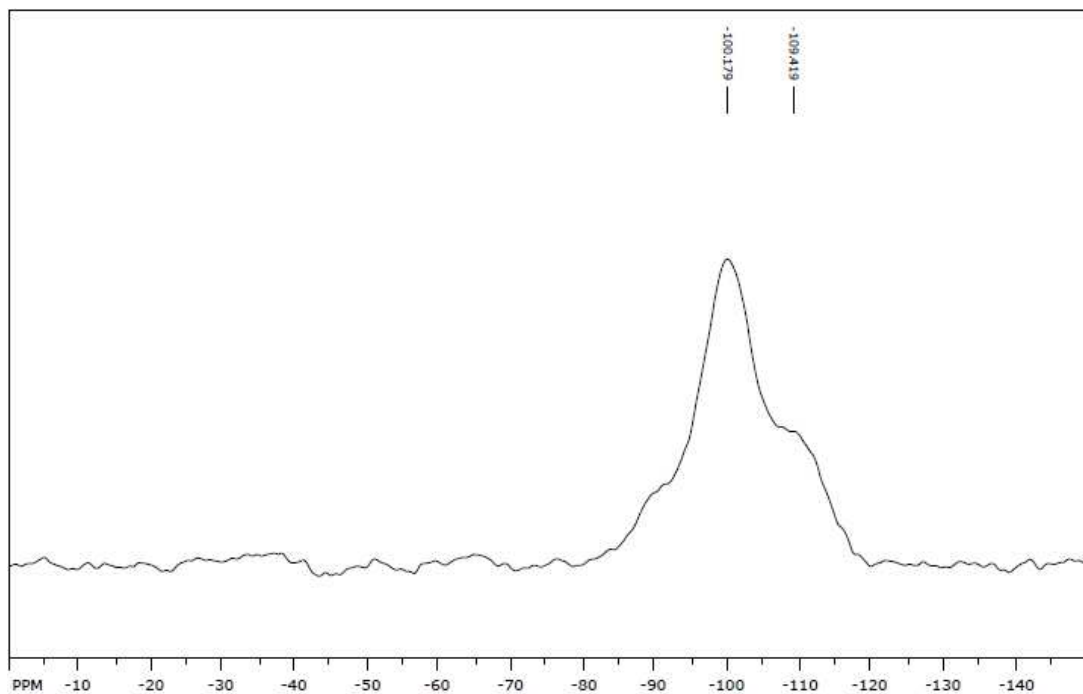
Fonte: acervo pessoal.

Ressonância Magnética Nuclear de Silício (^{29}Si -RMN)

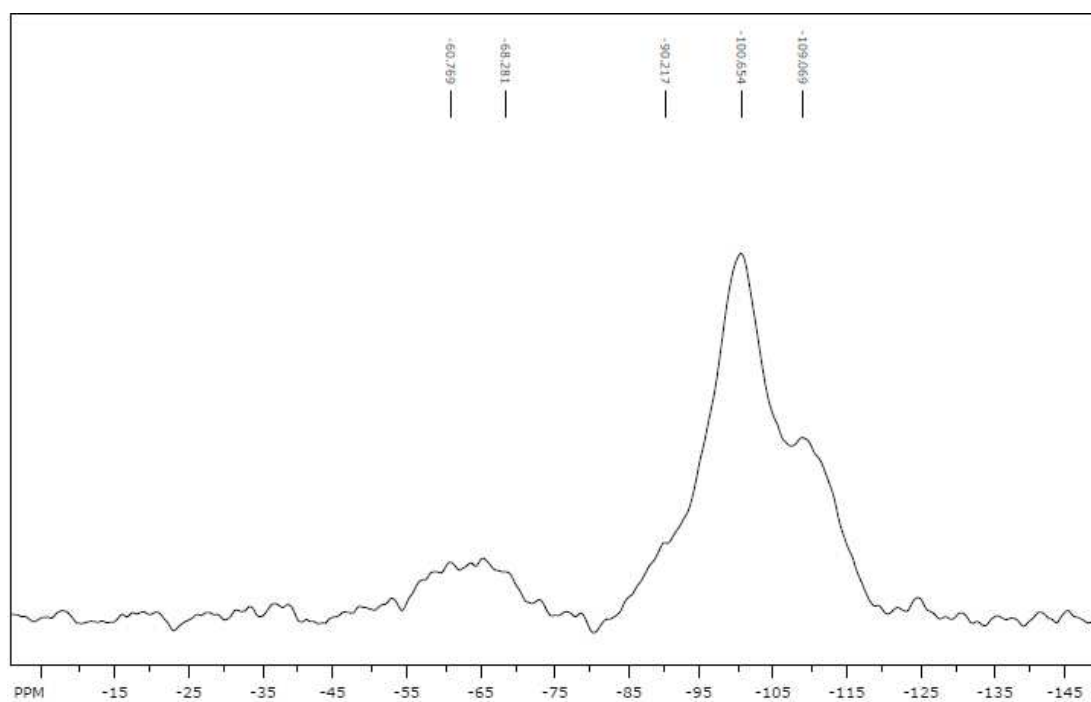
Foi realizada análise ^{29}Si -RMN dos catalisadores MCM, TPOAH-5co, TPOAH-10co e TPOAH-20co (Figura III.28). São encontradas ressonâncias em duas regiões, sendo uma em torno de -100 ppm indicando sílica inorgânica e outro em torno de -60 ppm confirmando a presença de ligações Si-C (FERREIRA, 2016; AQUINO, 2014). Os resultados mostram aumento da ressonância em -60 ppm com o aumento do teor de TPOAH na amostra, indicando maior quantidade incorporada deste composto, semelhante ao encontrado por Ferreira (2016). As porcentagens de átomos de silício ligados a átomos de carbono calculados pela equação II.3 são 11,4%, 24,6% e 32,2 % para os catalisadores MCM-TPOAH-5co, MCM-TPOAH-10co e MCM-TPOAH-20co, respectivamente.

Figura III.28: ^{29}Si -RMN: a) MCM-41, b) MCM-TPOAOH-5co, c) MCM-TPOAOH-10co e d) MCM-TPOAOH-20co.

a)

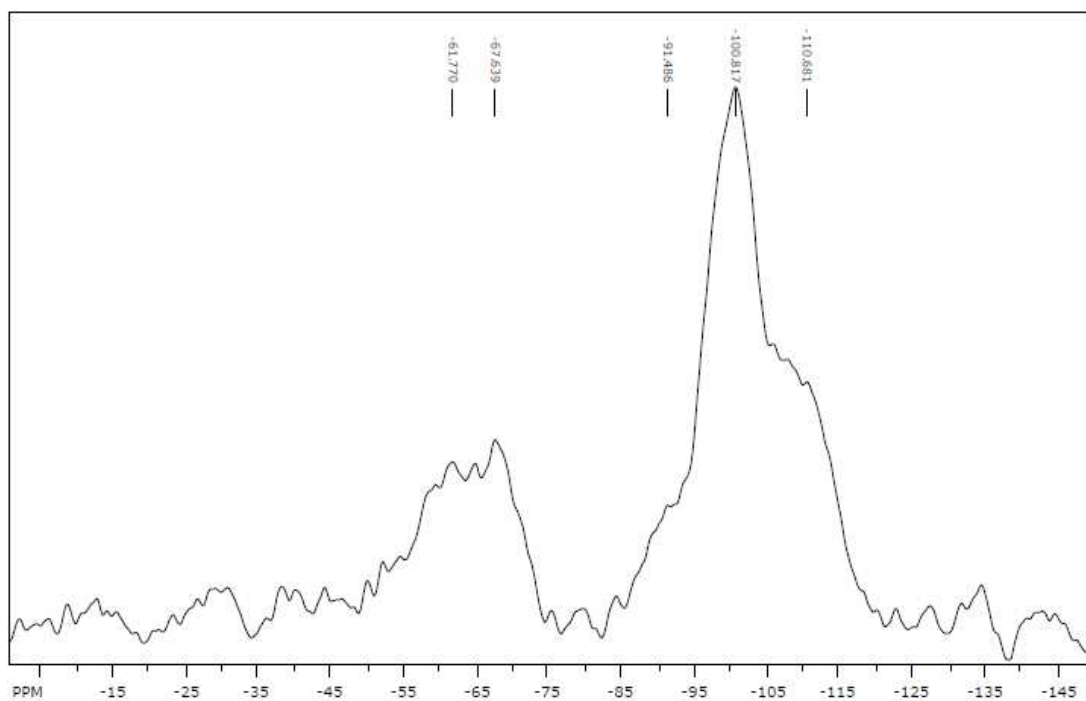


b)

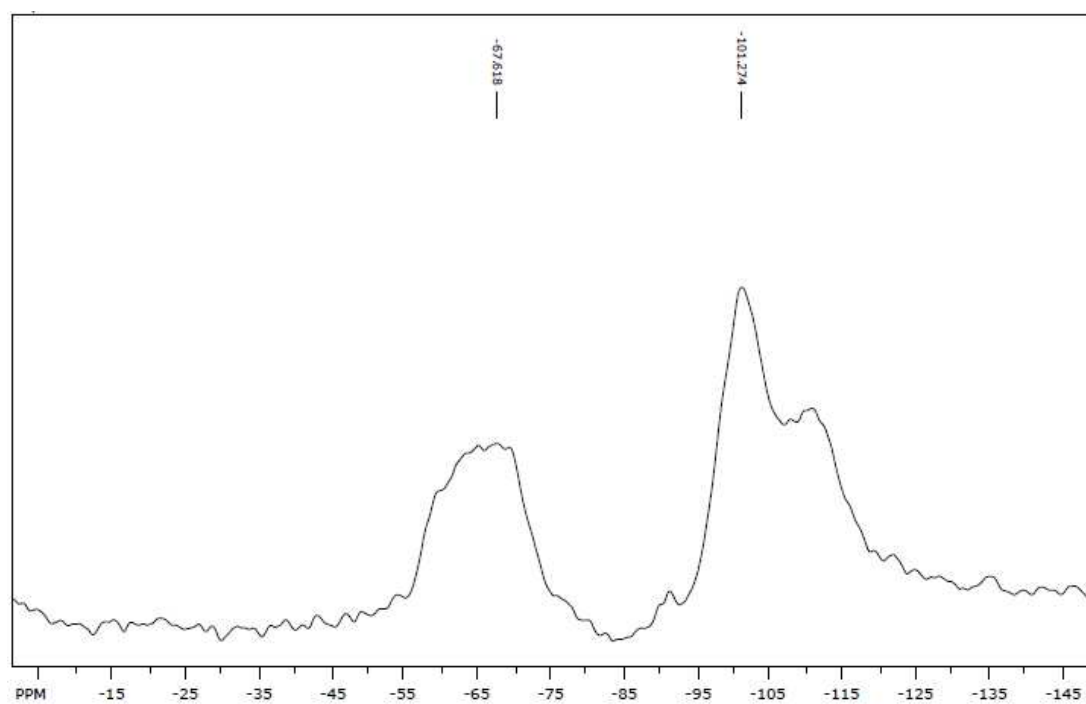


Continuação Figura III.28

c)



d)



Fonte: acervo pessoal.

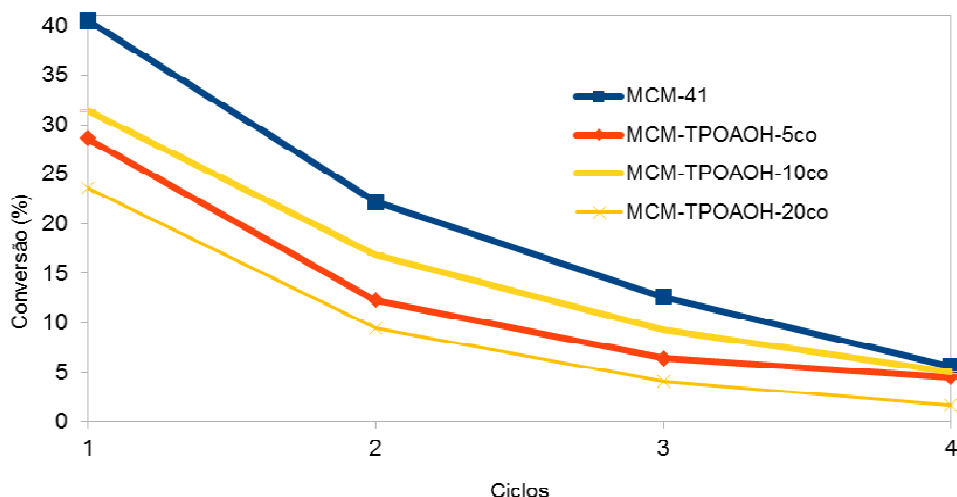
Basicidade

Os testes de basicidade dos catalisadores sintetizados por co-condensação de TPOAOH apresentaram valores de 1,56; 1,02, 1,19 e 1,20 mmol/g, para os catalisadores MCM-41, MCM-TPOAOH-5co, MCM-TPOAOH-10co e MCM-TPOAOH-20co, respectivamente. O catalisador com maior basicidade foi a MCM-41 devido à presença dos sítios soloxi (SiO^-) na superfície do catalisador (MARTINS, 2008). O resultado de basicidade do catalisador MCM-41 é próximo ao encontrado por Kubota et al. (2004) para quantidade de ânion CTA^- (1,65 mmol/g).

Avaliação catalítica

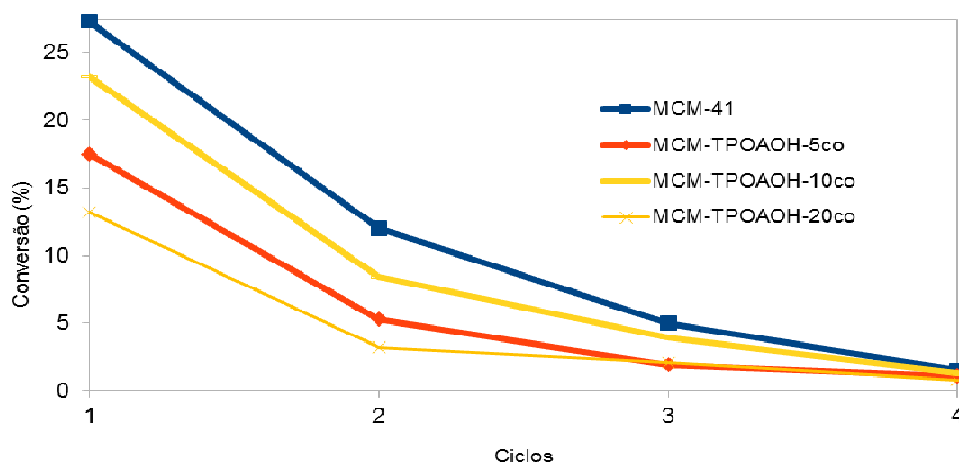
Os ensaios foram realizados na reação de transesterificação de acetato de metila com metanol, em 4 ciclos consecutivos, com os catalisadores sintetizados por co-condensação de TEOS e TPOAOH com 5, 10, e 20 % e com o catalisador MCM-41 como sintetizado. Foram feitos testes com 2 e 5% de massa de catalisador. Os resultados são mostrados nas Figuras III.29 e III.30.

Figura III. 29: Conversão x ciclos- 5% de catalisador.



Fonte: acervo pessoal

Figura III. 30: Conversão x ciclos- 2% de catalisador.



Fonte: acervo pessoal

O catalisador MCM-41 foi o que apresentou maior conversão. Todos os catalisadores apresentaram redução de atividade nos ciclos, provavelmente devido à dessorção do catalisador, também verificado por Ferreira (2016).

A perda de ordenamento dos poros com o aumento do teor de organosilanos foi verificada por Sujandi; Prasetyanto e Park (2008). Estrutura MCM-41 funcionalizada com grupos amina apresentou redução da área e poros do tipo “frasco de tinta” (*ink bottle*) sugerindo que os grupos funcionais não são homogeneamente distribuídos na superfície dos poros (ILIADE et al., 2012). Em relação aos catalisadores contendo TPOAOH co-condensados, o material com quantidade intermediária (MCM-TPOAOH-10co) também foi o que apresentou melhor atividade, isto devido ao catalisador MCM-TPOAOH-5co possuir menor basicidade e o catalisador MCM-TPOAOH-20co ter apresentado perda da estrutura como demonstrado no DRX.

Para verificar se a catálise ocorre em fase homogênea ou heterogênea foi realizado teste de lixiviação misturando o sólido catalítico com etanol, sendo o sólido posteriormente separado o etanol. Este extrato de etanol obtido foi misturado com acetato de metila e agitado a 50 °C por 30 minutos. A conversão do acetato de metila com etanol extraído do sólido MCM-TPOAOH-5co apresentou baixa conversão, apenas 0,8%, indicando que o catalisador na fase líquida apresenta baixa atividade, sendo que a reação ocorra provavelmente catalisada pelo sítio siloxi na superfície, conforme demonstrado por Martins (2008).

III.4.3 Catalisadores mesoporosos funcionalizados com TPOAOH por ancoragem (*grafting*)

As caracterizações e avaliação da atividade catalítica dos compostos funcionalizados com TPOAOH por ancoragem são mostrados nos itens abaixo.

Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

A termogravimetria (Figura III.31) dos catalisadores MCM-TPOAOH-100pos e SBA-TPOAOH-100-pos mostra a alta estabilidade térmica dos catalisadores.

A presença de matéria orgânica nas sílicas foi verificada nas regiões II e III (tabela III.3), apresentando quantidades de 13,4 e 34,3 %, respectivamente, para catalisadores de MCM e de SBA.

Tabela III.3: Perda de massa por região de TPOAOH por ancoragem.

Amostra	Perda de massa por região (%)				Perda de massa total (%)
	I	II	III	IV	
MCM-TPOAOH-100pos	8,4	8,8	4,6	0,9	22,7
SBA-TPOAOH-100pos	1,1	10,9	23,4	4,5	39,9

Fonte: acervo pessoal.

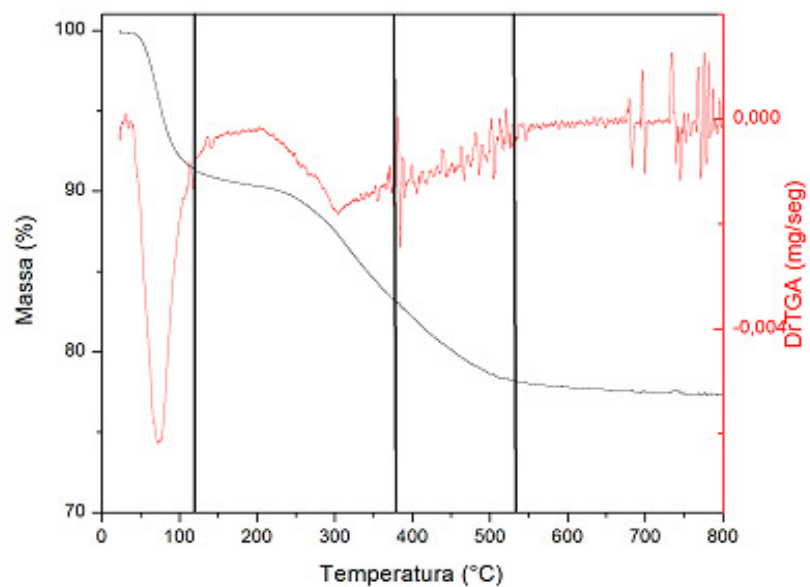
É observado que a quantidade de TPOAOH inserido em estruturas do tipo SBA-15 é maior, isto devido ao maior diâmetro de poro deste material ser mais acessível a modificação por líquido iônico, conforme foi observado por Onishchenko et al. (2013).

Difratometria de raios X (DRX)

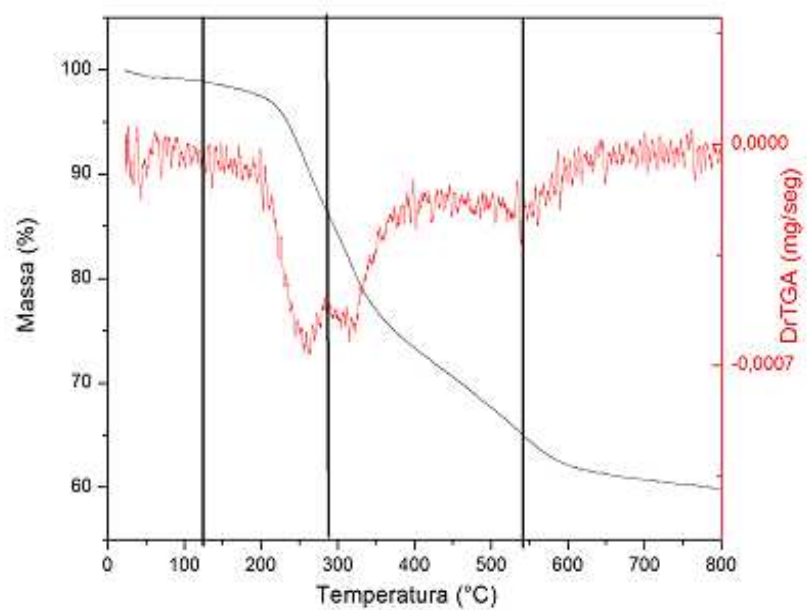
Os difratogramas (Figura III.32) dos catalisadores MCM-TPOAOH-75pos e MCM-100pos apresentaram somente reflexão referente ao plano (100), o que é indicativo da redução do contraste da dispersão entre os poros e as paredes causado pela inclusão de grupos funcionais dentro dos poros (ILIADE et al., 2012).

Figura III.31: Termograma: (a) MCM-TPOAOH-100pos e (b) SBA-TPOAOH-100pos.

(a)

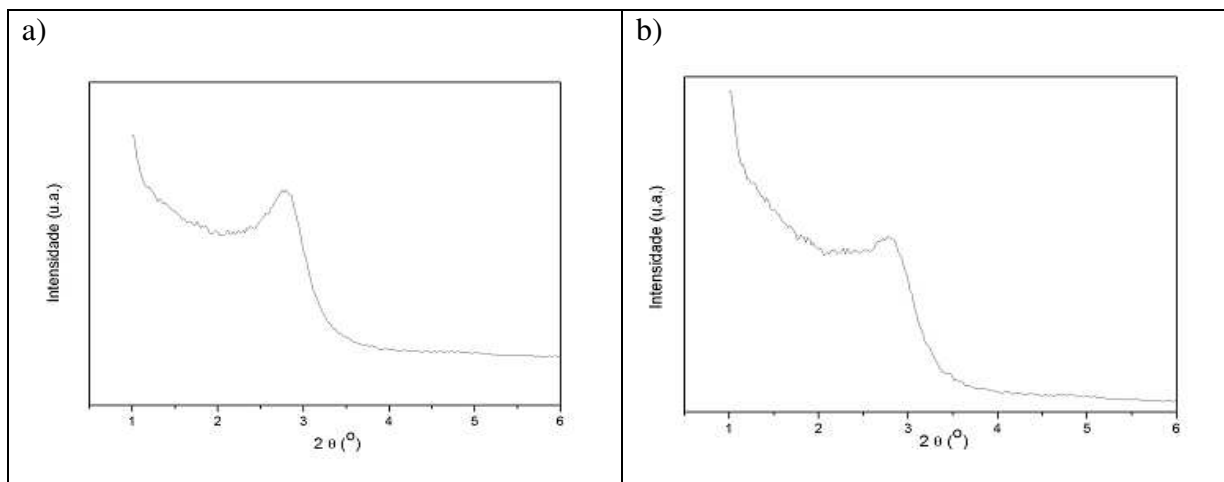


(b)



Fonte: acervo pessoal.

Figura III.32: DRX: a) MCM-TPOAOH-75pos e b) MCM-TPOAOH-100pos



Fonte: acervo pessoal.

Ocorre um aumento dos valores de 2θ dos catalisadores funcionalizados em relação ao suporte MCM-41, o que indica redução do tamanho de poro por causa da funcionalização por *grafting*.

Os valores da distância interplanar do plano (100) (Tabela III.4) foram calculados com a Equação II.1.

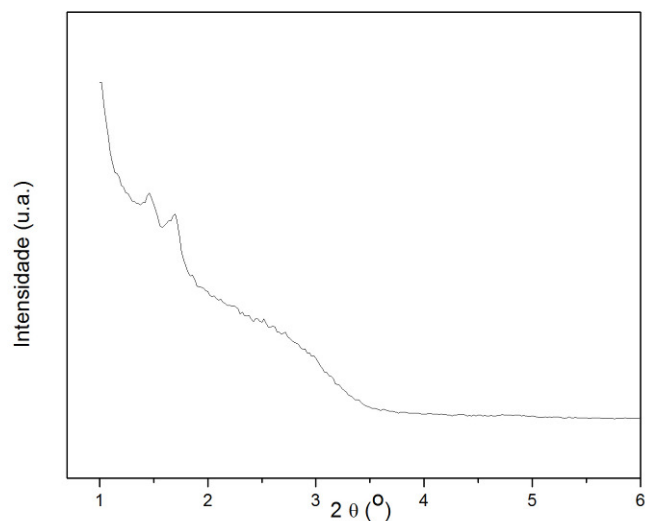
Tabela III.4: Distância interplanar d_{100} (*grafting*).

Catalisador	2θ (°)	d_{100} (nm)
MCM_TPOAOH-75pos	2,79	3,17
MCM_TPOAOH-100pos	2,81	3,15

Fonte: acervo pessoal

Para o catalisador SBA-TPOAOH-100pos, o DRX (Figura III.33) indica que a estrutura mesoporosa foi mantida na funcionalização por *grafting*, com picos de difração em $1,47^\circ$ e $1,69^\circ$ que correspondem a reflexões dos planos (110) e (200), respectivamente, fato também encontrado por Miranda (2015) e Xie e Fan (2014).

Figura III.33: DRX: SBA-TPOAOH-100pos.



Fonte: acervo pessoal.

Basicidade

O procedimento de primeiramente realizar a troca iônica do TPOAC com KOH e após ancorar em suportes mesoporosos MCM-41 e SBA-15 não resultou em aumento da basicidade em comparação ao valor destes suportes sem calcinação (Tabela III.5). Quando Xie e Fan (2014) fizeram a ancoragem de TPOAC em SBA seguida de troca iônica com hidróxido de tetrametilamônio, os catalisadores apresentaram maiores valores de basicidade medida pelo método de Hammett (entre 0,57 e 1,26 mmol/g). Catalisadores derivados de 3-aminopropilsilica usados na transesterificação de óleo de soja apresentaram maior valor de basicidade obtido por método de titulação do excesso de HCl (0,706 mmol/g).

Tabela III.5: Basicidade dos catalisadores por ancoragem (*grafting*).

Catalisador	Basicidade (mmol/g)
MCM-41 calcinada)	0,14
SBA-15 (calcinada)	0,17
MCM-TPOAOH-75pos	0,17
MCM-TPOAOH-100pos	0,15
SBA-TPOAOH-100pos	0,19

Fonte: acervo pessoal.

Avaliação catalítica

Os catalisadores MCM-TPOAOH-75pos, MCM-TPOAOH-100pos e SBA-TPOAOH-100pos foram avaliados na transesterificação de acetato de metila com etanol na temperatura de 50 °C por 30 minutos. Estes catalisadores não apresentaram atividade nesta reação.

Foi realizada reação de transesterificação também na temperatura de 65 °C para os catalisadores MCM-TPOAOH-100pos e SBA-TPOAOH-100pos e os mesmos não apresentaram atividade.

A baixa atividade é relacionada à pouca basicidade. Observa-se na literatura valores maiores de basicidade de catalisadores usados nas reações de transesterificação, por exemplo, 0,706 mmol/g (XIE e ZHAO, 2013), entre 2,09 e 1,92 mmol/g (XIE; YANG; FAN, 2015), 0,81 mmol/g (BALBINO et al., 2011) e entre 0,57 a 1,13 mmol/g (XIE; FAN, 2014).

III.5 CONCLUSÕES

A troca iônica produziu o KCl, indicando a formação de TPOAOH e este permaneceu em fase líquida. Porém, também houve precipitação de organossilano na etapa de troca iônica.

O TPOAOH foi co-condensado com orosilicato tetraetila (TEOS), conforme demonstrado pelas análises de TG, DRX, FTIR e ^{13}C -RMN e ^{29}Si -RMN.

A basicidade do catalisador sintetizado na ausência de organossilano- MCM-41 foi a maior dentre os catalisadores estudados neste capítulo. Este catalisador apresentou a melhor atividade na reação de transesterificação, com conversões acima de 40%.

Os catalisadores MCM-TPOAOH-10co e MCM-TPOAOH-20co apresentaram basicidade semelhante. O primeiro apresentou a melhor atividade dos catalisadores com TPOAOH e o segundo apresentou significativa redução na atividade, provavelmente causado por redução dos poros e da dispersão dos sítios catalíticos.

Foi verificada inserção nas sílicas de grupos funcionais TPOAOH por ancoragem, conforme verificado por TG, DRX e FT-IR. Porém, os catalisadores formados apresentaram pequenas basicidade e atividade catalítica para reação de transesterificação.

CAPÍTULO IV

CATALISADOR HETEROGÊNEO DE IMIDAZOL E 1,4-PROPANOSULTONA

IV.1 INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos de função específica têm atraído atenção para reações catalíticas e pela introdução de grupos funcionais ácidos de Brønsted em cátions ou ânions dos líquidos iônicos, especialmente grupos funcionais SO_3H e HSO_4^- , aumentando a acidez (KHALINGH, 2015).

Líquidos iônicos funcionalizados por grupos de ácidos sulfônicos são usados em várias reações catalisadas por ácidos, por exemplo, esterificação, acetalização e alquilação (MA et al., 2014).

O grupo funcional SO_3H aumenta a acidez de Brønsted de líquidos iônicos (LI et al., 2014).

O líquido iônico ácido de Brønsted de base imidazol pode ser sintetizado e usado na transesterificação de óleos. Foi observada alta atividade e estabilidade na reação entre óleo de canola e metanol a 130 °C (FAN et al., 2017).

Líquidos iônicos funcionalizados de SO_3H com ânion hidrogenossulfato têm sido estudados devido à constatação que a existência conjunta destes pode aumentar a acidez. Estes LI ácidos fortes têm sido explorados como catalisadores de muitas reações orgânicas e geralmente têm apresentado rendimento e seletividade muito altos em relação a catalisadores ácidos tradicionais (ZHANG; LUO; WEI, 2010).

Vários autores (ZHANG; LOU; WEI, 2010; ZHANG et al., 2012; MIAO et al., 2011; WAN et al., 2015) sintetizaram líquidos iônicos com agente de ligação (CPTMS ou CPTES), imidazol, sultona (propil ou butil), e ácido sulfúrico. Catalisadores sólidos podem ser produzidos com os líquidos iônicos citados acima pelos métodos de ancoragem (*grafting*) (ZHANG et al., 2012; WAN et al., 2015) ou por co-condensação (MIAO et al., 2011).

A síntese de catalisadores sólidos usando os mesmos elementos químicos (agente de ligação, imidazol, sultona e ácido) pode ser realizada adicionando sequencialmente cada componente ao sólido (KOTADIA; SONI, 2013; FAN; LIU; ZHANG, 2018; WU; LI; XIA, 2016).

O objetivo da etapa do projeto apresentado neste capítulo foi sintetizar e caracterizar catalisadores ácidos derivados de imidazol com grupo funcional sulfônico (SO_3H) e ânion hidrogenossulfato (HSO_4^-). Estes catalisadores foram avaliados na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol.

IV.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄) pela reação sequencial de imidazol, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 1,4-butanossulfona e ácido sulfúrico.
- Avaliar a síntese de sólidos funcionalizados por co-condensação do LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄) com TEOS em meio ácido com direcionador de estrutura Pluronic P-123.
- Avaliar a funcionalização por ancoragem (*grafting*) do sólido mesoporoso de estrutura SBA-15 com LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄).
- Avaliar a ancoragem (*grafting*) sequencial 3-cloropropiltrimetoxisilano, imidazol, 1,4-butanossulfona e ácido sulfúrico em sólido mesoporoso de estrutura SBA-15.
- Caracterizar as sílicas funcionalizadas.
- Avaliar atividade das sílicas funcionalizadas ácidas na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol.

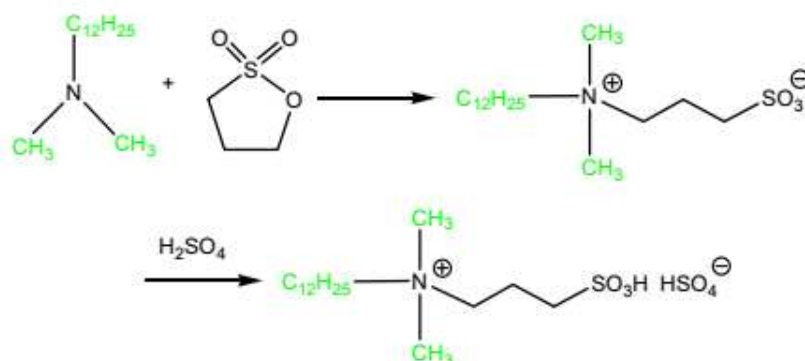
IV.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

IV. 3.1 Síntese de líquidos iônicos de imidazol e/ou sulfona

Líquidos iônicos de ácidos de Brønsted foram usados na esterificação de ácidos alifáticos com álcoois. Os resultados mostraram que catalisadores funcionalizados com grupos sulfônicos SO₃H apresentaram atividade, enquanto, líquidos iônicos convencionais apresentaram-se pouco ativos. Verificou-se também que a acidez do catalisador determinada pelo método de Hammett e a atividade catalítica são geralmente relacionadas (ZHAO et al., 2009).

O líquido iônico funcionalizado por SO₃H hidrogenossulfato de N-(3-sulfopropil)-N,N-dimetildodecilamônio foi sintetizado com 1,3-propanossulfona, dimetildodecilamina e ácido sulfúrico por DONG, ZHENGHAO e ZULIANG (2009) (Figura IV.1). Este LI ácido de Brønsted na reação de Mannich apresentou vantagens como bom rendimento, simplicidade operacional e compatibilidade ambiental.

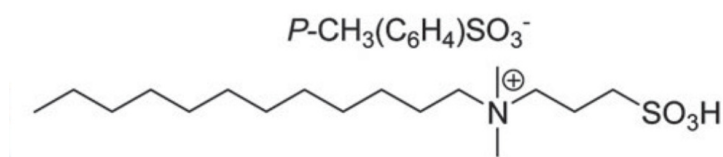
Figura IV.1: LI hidrogenossulfato de N-(3-sulfopropil)-N,N-dimetildodecilamônio.



Fonte: DONG, ZHENGHAO, ZULIANG (2009).

A literatura apresenta também a síntese de líquido iônico de ácido de Brønsted de cadeia longa usando 1,3-propamossultona com N,N-dimetildodecilamina, porém com ácido p-toluenossulfônico, formando tosilato de N-(3-sulfopropil)-N,N-dimetildodecilamônio (Figura IV.2). Este LI catalisou a reação de esterificação de ácido oleico com metanol apresentando nas condições otimizadas (razão ácido/álcool 1,5:1, 10% molar de catalisador, 60 °C e 3 horas) conversão de 96,5%, além estabilidade no reuso (HE et al., 2013).

Figura IV.2: LI tosilato de N-(3-sulfopropil)-N,N-dimetildodecilamônio.

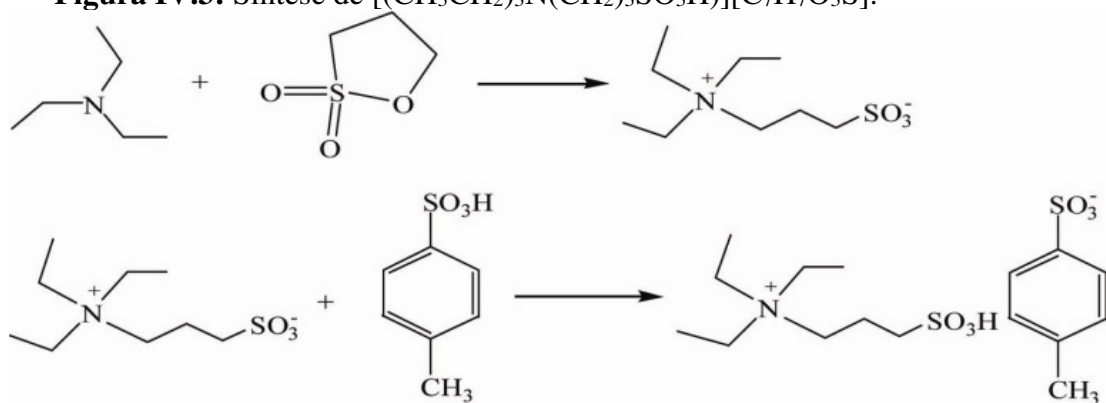


Fonte: HE et al., 2013.

Outros líquidos iônicos de Brønsted com base quaternário de amônio e sultona foram sintetizados, visando a redução de custos. Qi, Lin e Fu (2016) produziram LI a partir de trietilamina, 1,3-propanossultona e ácido p-toluenossulfônico (Figura IV.3). Este catalisador apresentou conversão de óleo usado de cozinha superior a 95% nas condições otimizadas (razão molar metanol/óleo/LI 10 : 1 : 0,063, 120 °C e 1 hora).

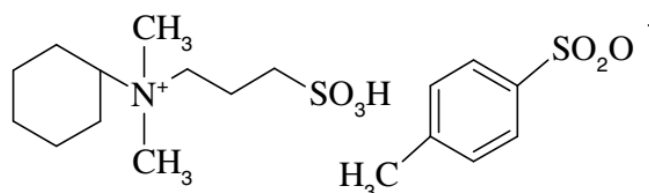
Também com este objetivo, Qiu et al. (2016) realizaram estudos de catalisadores com base de quaternário de amônio e sultona. O catalisador que apresentou melhor resultado foi o tosilato de N,N-dimetil-ciclohexano-N-(3-propilsultona)amônio (Figura IV.4) com conversão de 98,7 % de óleo de coco à temperatura de 110 °C e demais condições otimizadas.

Figura IV.3: Síntese de $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}][\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]$.



Fonte: QI, LIN, FU (2016).

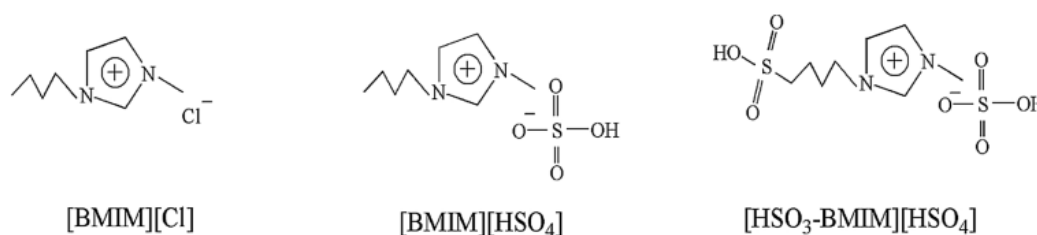
Figura IV. 4: Tosilato de N,N-dimetil-ciclohexano-N-(3-propilsultona)amônio.



Fonte: QIU et al. (2016).

Outra reação catalisada por líquidos iônicos ácidos de Brønsted é a liquefação de biomassa. Guan et al. (2018) compararam líquidos iônicos de imidazol para liquefação de biomassa ligno-celulósica. Os líquidos iônicos (Figura IV.5) cloreto de 1-metil-3-butilimidazólio ($[\text{BMIM}][\text{Cl}]$), bissulfato de 1-metil-3-butilimidazólio ($[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$) e bissulfato de 1-metil-3(4-sulfobutil)imidazólio ($[\text{HSO}_3\text{-BMIM}][\text{HSO}_4]$) apresentaram conversões de 22,0, 36,7 e 85,8%, respectivamente, o que corrobora com a eficiência do grupo sulfônico como catalisador.

Figura IV.5: LI derivados de imidazol.



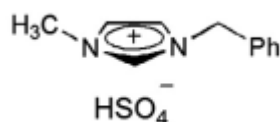
Fonte: GUAN et al. (2018).

O cátion piridina pode ser usado na síntese de catalisadores ácidos de Brønsted com 1,4-butanossulfona e ácido sulfúrico. Na transesterificação de óleo usado observou-se que a conversão e acidez são baixas em temperaturas reduzidas, mas com temperatura de 170 °C são obtidas conversões em ésteres de 93,5% (razão molar metanol:óleo:catalisador de 12:1:0,06 e tempo de 4 horas). O LI é facilmente separado do biodiesel por decantação simples, sendo reutilizado por nove ciclos com pequena queda de atividade (HAN et al., 2009).

Outro cátion usado na síntese de catalisadores ácidos é o pirazólio, sendo este reagido com alcanossilano. Estes catalisadores foram empregados na transesterificação de óleo de maçã amarga a 170 °C. Foi observado que o catalisador com 1,4-butanossulfona apresentou maior atividade comparado ao catalisador com 1,3-propanossulfona (ELSHEIKL, 2014).

Com cátion imidazol, o LI 1-benzil-3-metil-imidazólio ([BnMIm]HSO₄) (Figura IV.6) foi sintetizado por Vafaezadeh e Hashemi (2014) e usado na forma homogênea ou impregnado em sílica gel ativada usando solvente etanol. Ambos foram empregados na esterificação de Fischer de ácidos graxos com etanol na temperatura de 70°C por 12 horas. A atividade catalítica do LI suportado foi superior ao líquido iônico homogêneo. No teste de reciclagem o catalisador heterogêneo apresentou estabilidade, sendo verificada somente pequena perda de atividade em quatro ciclos de reação (VAFAEZADEH e HASHEMI, 2014).

Figura IV. 6: Líquidos iônicos ([BnMIm]HSO₄).

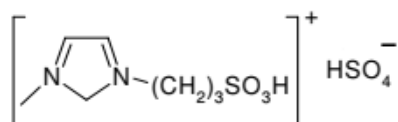


Fonte: Adaptado de VAFAEZADEH, HASHEMI (2014).

A transesterificação na temperatura supercrítica de 255 °C apresentou aumento da taxa de reação com líquido iônico hidrogenossulfato de metilimidazólio, o qual foi estável nas condições de temperatura e pressão estudadas (CALDAS et al., 2016). No entanto, este LI de hidrogenossulfato de metilimidazol não apresentou atividade na transesterificação de óleo de dendê utilizando micro-ondas devido à pequena habilidade de HSO₄⁻ em ionizar íon hidrogênio. Porém, catalisadores de imidazólio com grupos sulfônicos (-SO₃H) apresentaram excelente atividade (DING et al., 2018).

A melhor eficiência dos líquidos iônicos de ácidos de Brønsted com grupos sulfônicos (SO_3H) também foi verificada por Liu et al. (2013). O estudo de sólidos iônicos derivados de metilimidazol, metilbutilimidazol e sulfopropilimidazol na produção de biodiesel de óleos usados indicou que a maior conversão (acima de 96%) a 120 °C por 8 horas foi obtida com hidrogenossulfato de 1-(3-sulfobutil)-1-metilimidazólio (Figura IV.7).

Figura IV.7: LI hidrogenossulfato de 1-(3-sulfobutil)-1-metilimidazólio.



Fonte: Adaptado de LIU et al. (2013).

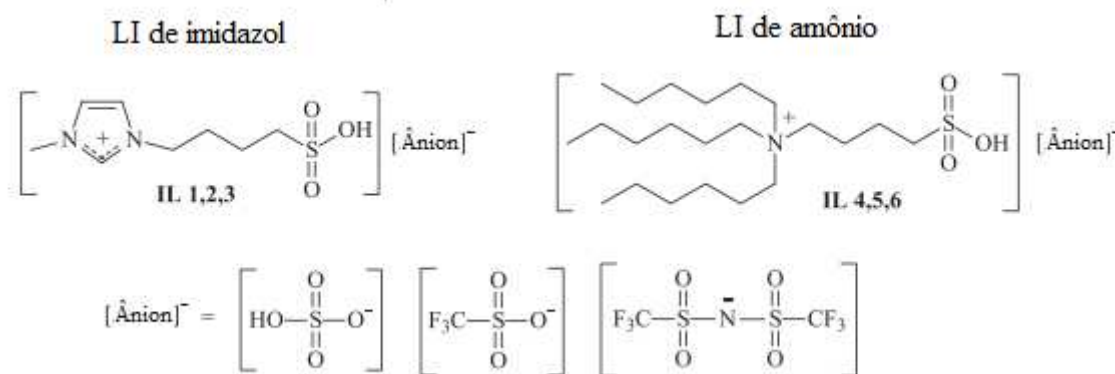
Líquidos iônicos ácido de Brønsted de imidazólio sem grupo SO_3H foram avaliados na produção de biodiesel em duas etapas (esterificação seguida de transesterificação). O melhor resultado foi com hidrogenossulfato de 1-butil-3-metil-imidazólio com 4,5% de catalisador, razão metano/óleo 12:1 e temperatura de 160°C (ELSHEIKL et al., 2011).

Também foi testado o líquido iônico imidazólio com grupo sulfônico na transesterificação de óleo cru de *Citrullus colocynthis* em duas etapas. Foi obtida uma conversão de 96,7% usando na primeira etapa de reação LI de hidrogenossulfato de 1-metil-3-(4-sulfobutil)imidazólio a 130°C por 2 horas (ELSHEIKL, 2013).

O mesmo catalisador hidrogenossulfato de 1-metil-3-(4-sulfobutil)imidazólio catalisou a esterificação de ácidos carboxílicos por álcoois em condições brandas, apresentando conversão de 92,3% de ácido acético com etanol na temperatura de 60°C, tempo de 4 horas e razão LI/substrato de 1:5 (GUI et al., 2004).

OLKIEWICZ et al. (2016) estudaram a síntese de seis diferentes líquidos iônicos de ácidos de Brønsted com grupo ácido alcanossulfônico, sendo três derivados de íon imidazólio e três de íon amônio de cadeia longa (Figura IV.8). Estes foram usados na produção de biodiesel de óleo de lodo de esgoto, sendo que o melhor catalisador foi o triflorometanossulfonato de 3-(4-sulfobutil)-1-metilimidazólio $[\text{mimC}_4\text{SO}_3\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$, apresentando conversão de 90% com razão molar metanol/lipídeos saponificáveis, 7% de catalisador, 100 °C por 5 horas.

Figura IV.8: LI de imidazol e amônio.



Fonte: Adaptado de OLKIEWICZ et al. (2016).

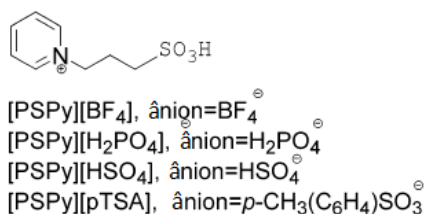
Fan et al. (2017) avaliaram a estrutura de líquidos iônicos na esterificação de óleo de colza com metanol. A atividade catalítica foi atribuída ao grupo sulfônico $\text{-SO}_3\text{H}$ no cátion e não ao ânion hidrogenossulfato HSO_4^- . Também foi citado o efeito deletério da água, no caso presente na matéria-prima, que destrói a estrutura do líquido iônico e causa desativação na formação de ésteres.

LI et al. (2014) verificaram que a introdução no líquido iônico de grupos SO_3H aumenta a acidez de Brønsted. O catalisador hidrogenossulfato de 3-(4sulfobutil)-1-metilimidazólio usado na reação de esterificação de ácido oleico com metanol apresentou conversão de 97,7% nas condições otimizadas (razão ácido/álcool 4:1, 105 catalisador, temperatura de 130 °C e tempo de 4 horas) (LI et al., 2014).

Mudando o ânion para Cl^- , o LI cloreto de 3-metil-1-(4-sulfobutil)imidazólio foi usado como catalisador de esterificação na síntese de biodiesel de óleo de *Jatropha curcas* em dois estágios (esterificação seguida de transesterificação) por DAS, THAKUR e DEKA (2014). A conversão máxima de ácidos graxos livres na esterificação foi 93,9% com razão molar óleo/metanol 12:1, 10% de catalisador LI, 70°C por 6 horas.

Xing et al. (2005) sintetizaram N-sulfopropilpiridina combinado com quatro ácidos fortes (HBF_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 e PTSA) (Figura IV.9). Estes foram usados na esterificação de ácido benzoico com diferentes álcoois. O LI com $[\text{HSO}_4^-]$ apresentou maior acidez de Brønsted e melhor conversão de ácido benzoico.

Figura IV.9: Líquidos iônicos derivado de N-sulfopropilpiridina.



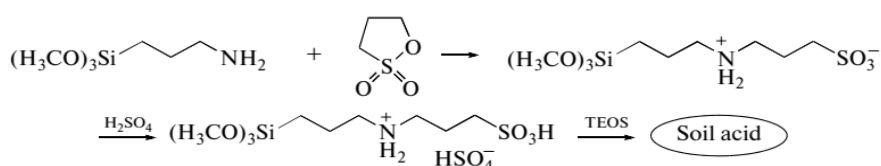
Fonte: adaptado de XING et al. (2005).

LI de cátion derivado de imidazólio e diferentes ânions apresentaram a seguinte ordem de atividade na transesterificação de óleo de soja com metanol: $[HSO_4^-] > [PTSA] > [H_2PO_4^-] > [CF_3COO^-]$. Os resultados apontam rendimento de 94,7% na temperatura de 120 °C, razão óleo/metanol 1:13, tempo de 8,5 horas e 4% de catalisador com ânion hidrogenossulfato (DU et al., 2014).

IV.3.2 Síntese de catalisador por co-condensação

A mistura de 3-aminopropiltrimetoxissilano com 1,3-propanosulfona na temperatura de 60 °C por 12 horas resultou em um sólido branco que foi tratado com quantidade equimolar de ácido sulfúrico resultando no LI hidrogenossulfato de N-(3-propiltrimetoxisil)-N-(3-sulfopropil)amônio (Figura IV.10). Este precursor foi hidrolisado com ortossilicato de tetraetila (TEOS), variando a razão LI/TEOS de 1:1 até 1:3, gerando um catalisador sólido ácido de estrutura SBA-15. A reação de transesterificação de óleo de colza, apresentou conversão de 99% na temperatura de 70 °C em 9 horas com este catalisador. Após a reação, o catalisador foi separado da mistura reacional por filtração. Na reciclagem o catalisador apresentou estabilidade, especialmente nos maiores teores de sílica, porém catalisadores com maiores razões de TEOS apresentam menores valores de acidez e de atividade catalítica (MA et al, 2014).

Figura IV.10: Síntese de catalisador sólido derivado de 3-aminopropiltrimetoxissilano e TEOS.

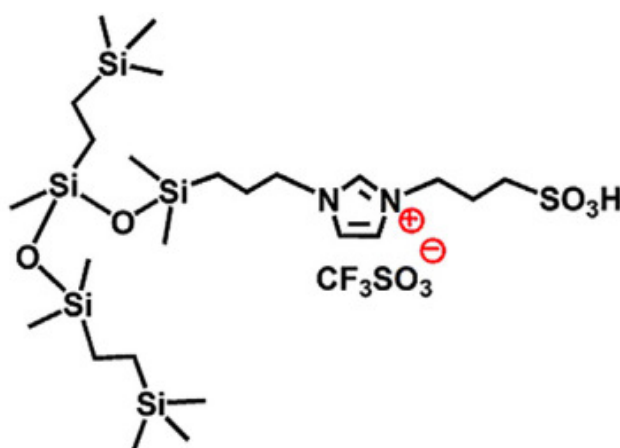


Fonte: adaptado de MA et al. (2014).

Catalisadores ácidos com base em sílicas mesoporosas (MCM-41, HMS e SBA-15) e grupos ácidos de propanossulfônico ou benzenossulfônico foram sintetizados por métodos de pós síntese (grafting) ou co-condensação. Estes catalisadores foram testados em reações de alquilação de Friedel-Crafts, dimerização de 2-fenilpropeno e rearranjo-aromatização de cetoisoforona. O catalisador no qual se introduziu o grupo ácido benzenossulfônico por co-condensação foi o que apresentou melhor conversão e seletividade (RÁC et al., 2006).

A co-condensação foi usada no preparo de nanoesferas de organossilica oca usando 3-cloropropiltrietoxissilano. Sucessivamente estas esferas foram funcionalizadas por imidazol, 1,3-propanossultona e ácido trifluorometanossulfônico (Figura IV.11). Este apresenta excelente performance catalítica na esterificação de ácido acético e álcool benzílico (ZHANG et al., 2018).

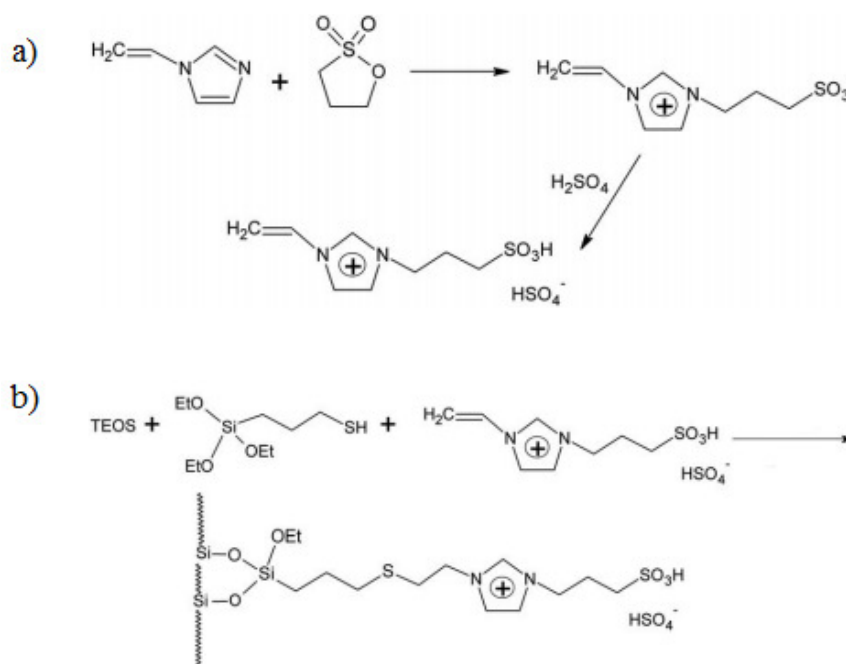
Figura IV.11: Sólido sintetizado por co-condensação derivado de imidazol, 1,3-propanossultona e ácido trifluorometanossulfônico.



Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2018).

O LI foi sintetizado a partir de vinilimidazol, 1,3-propanossultona e ácido sulfúrico (Figura IV.12-a)). Este foi adicionado à mistura reacional formada por Pluronic P123, água, ácido clorídrico, ortossilicato de tetraetila (TEOS) e mercaptopropiltrimetossilano (MPTMS), formando um sólido, o qual após remoção do template, resultou no líquido iônico de Brønsted imobilizado em sílica gel (Figura IV.12-b)). Este foi usado na esterificação de vários ácidos com álcoois, apresentando conversões entre 84,1 e 99,4% nas condições otimizadas. No teste de estabilidade o catalisador foi estável por 7 ciclos, porém com uma pequena diminuição de atividade atribuída à perda de LI (MIAO, WAN e GUAN, 2011).

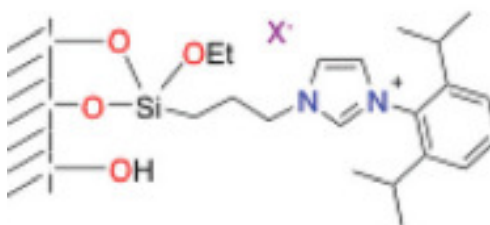
Figura IV.12: Síntese do LI derivado de vinilimidazol (a) e imobilizado (b).



Fonte: adaptado de MIAO, WAN, GUAN (2011).

Estrutura mesoporosa do tipo SBA foi funcionalizada por co-condensação entre TEOS e iodeto de 1-(2,3-diisopropilfenil)-3-[3-(trietoxisilil)propil]imidazólio na presença de direcionador de estrutura não iônico Pluronic P123 e solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) (Figura IV.13). Foi comprovado que o imidazol foi co-condensado com TEOS, formando um sólido mesoporoso ordenado e com boa distribuição de sítios catiônicos (ROCQUIN et al., 2014).

Figura IV.13: Catalisador derivado de 1-(2,3-diisopropilfenil)-3-[3-(trietoxisilil)propil]imidazólio.

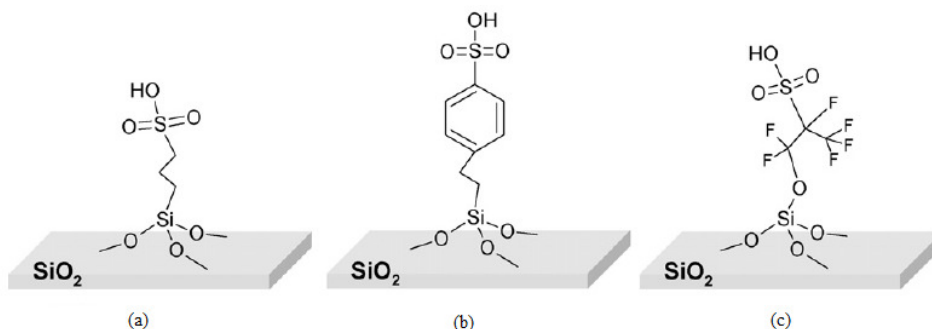


Fonte: Adaptado de ROCQUIN et al. (2014).

A co-condensação de TEOS com 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) formando estrutura mesoporosa funcionalizada de SBA-15 foi estudada por Nasb e Kiasat (2015). Primeiramente, foi realizada a pré-hidrólise de TEOS e, em seguida, adicionou-se CPTMS na temperatura de 40 °C. Após a fase de agitação, a mistura permaneceu em autoclave a 95 °C por 24 horas.

Foi realizado por Melero et al. (2010) a modificação de SBA-15 usando ácidos sulfônicos, sendo sintetizados dois materiais por co-condensação de organossilanos (3-mercaptopropiltrimetoxissilano e 2-(4-clorossulfofenil)etiltrimetoxissilano) e um por impregnação (ácido perfluorossulfônico) – (Figura IV.14 (a), (b), e (c) respectivamente). Estes materiais foram usados na produção de biodiesel de óleo de palma cru por 4 horas a 140°C, apresentando atividades maiores que resinas de troca iônicas convencionais Amberlist-36 e SAC-13. Os catalisadores que continham ácido perfluorossulfônico apresentaram instabilidade, já a ligação Si-C presente nos outros catalisadores apresentou estabilidade.

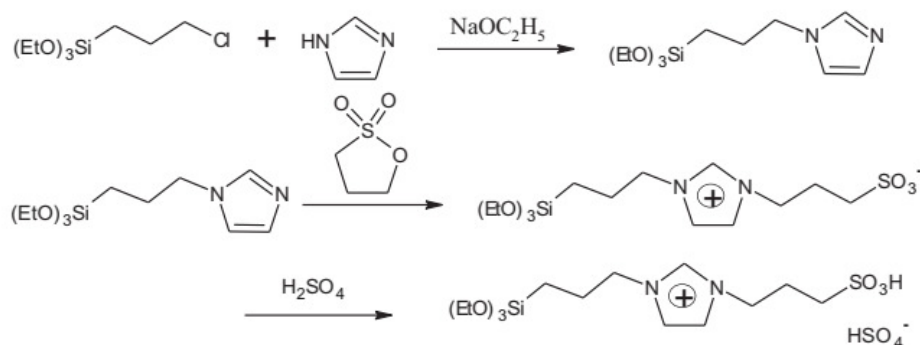
Figura IV.14: SBA funcionalizada com ácido sulfônico.



Fonte: MELERO et al. (2010).

O LI contendo silano foi produzido em etapas, sendo a primeira a mistura de imidazol, etóxido de sódio e 3-cloropropiltriethoxissilano em solução de etanol. A segunda etapa é a adição de 1,3-propanossultona. A última etapa foi a adição de ácido sulfúrico (Figura IV.15) (MIAO et al., 2011). Este LI foi imobilizado por co-condensação com TEOS pré-hidrolisado usando Pluronic P123 em solução de água e ácido clorídrico (Figura IV.16), tendo este sólido apresentado alta atividade catalítica e estabilidade na reação de acetalização de grupos carbonila com álcoois (MIAO et al., 2011).

Figura IV.15: Preparo de LI de imidazol e silano



Fonte: MIAO et al. (2011).

Figura IV.16: Imobilização LI de imidazol e silano com TEOS.



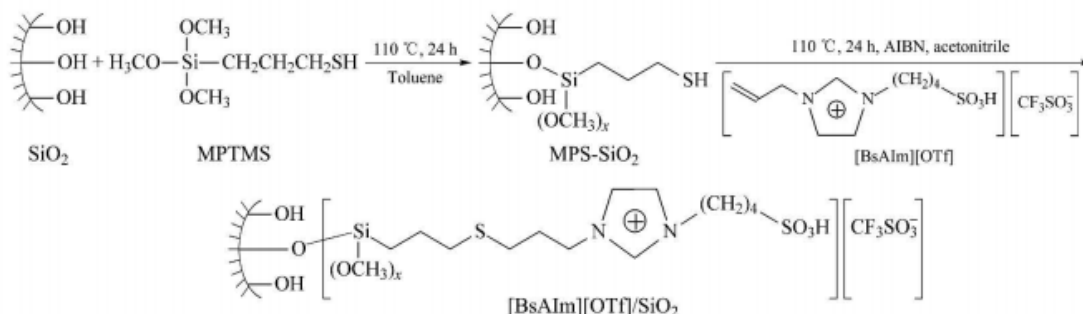
Fonte: MIAO et al. (2011).

IV.3.3 Síntese de catalisador por ancoramento (*grafting*)

Vários líquidos iônicos suportados em sílica gel foram sintetizados por ligação covalente usando 3-cloropropiltriétoxissilano. O solvente utilizado nas sínteses foi o etanol. Estes catalisadores apresentaram diferentes valores de acidez, relacionados à presença ou ausência de grupos funcionais SO_3H e ânions HSO_4^- . O catalisador que apresentou a maior acidez e maior atividade na desidratação de biomassa foi a sílica funcionalizada com hidrogenossulfato de 3-(4-sulfobutil)-1-(3-propiltriétoxissilano)imidazólio (XU et al., 2015).

O agente sililante 3-mercaptopropil-trimétoxissilano (MPTS) foi ancorado em sílica SiO_2 usando tolueno como solvente em autoclave rotativa a 110°C por 24 horas. Foi adicionado líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-alil-3-(4-sulfobutil)imidazólio [BsAIm][OTf] por adição de radical livre do grupo alil (Figura IV.17). Observou-se que o aumento do teor de LI no catalisador gerou estreitamento no volume de poro e redução da área superficial. Na esterificação de ácido oleico, verificou-se aumento da conversão com aumento do teor de LI na sílica. Já para a transesterificação de glicerol trioleato há uma redução na conversão com o aumento do teor de LI imobilizado devido estreitamento de poro e da forte interação de LI e o triglicerídeos (ZHEN et al., 2014).

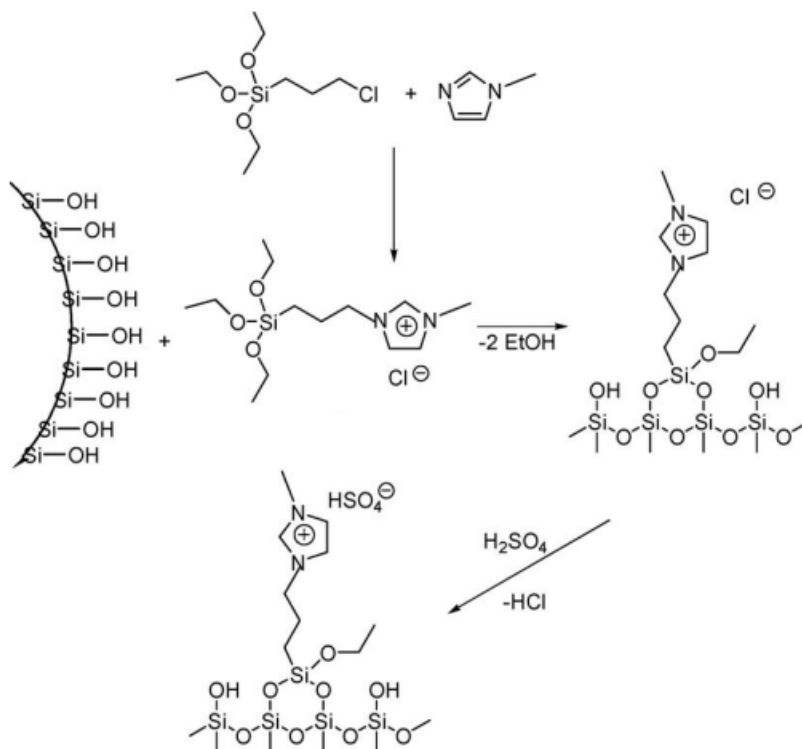
Figura IV.17: Síntese de sólido de 1-alil-3-(4-sulfobutil)imidazólio.



Fonte: ZHEN et al. (2014).

A mistura de metilimidazol e 3-cloropropiltrietoxissilano, resultou em um LI que foi ancorado em composto de sílica com sistema de meso e macroporos. Após, este material foi dissolvido em diclorometano e tratado com ácido sulfúrico, resultando no LI hidrogenossulfato de 1-metil-3-(trietoxissililpropil)imidazólio imobilizado em sílica (Figura IV.18). Este sólido catalisou a reação de Baeyer-Villiger de oxidação de cetonas cíclicas (CHROBOK et al., 2009).

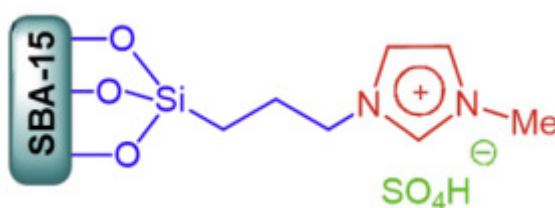
Figura IV.18: Imobilização de LI hidrogenossulfato de 1-metil-3-(trietoxissililpropil)imidazólio em sílica.



Fonte: CHROBOK et al. (2009).

Rostammia et al. (2014) também utilizaram líquido iônico de ácido de Brønsted hidrogenossulfato e base metilimidazol, porém este foi imobilizado em estrutura SBA-15 (Figura IV.19). Este diminuiu o tempo de reação para ciclização de Knoevenagel-Michaels em meio aquoso. Acredita-se que a natureza hidrofóbica do líquido iônico proporciona uma transferência de massa eficiente dos substratos para os sítios ativos imobilizados dentro dos poros SBA-15 e, ao mesmo tempo, pode também aumentar a força do ácido de Brønsted.

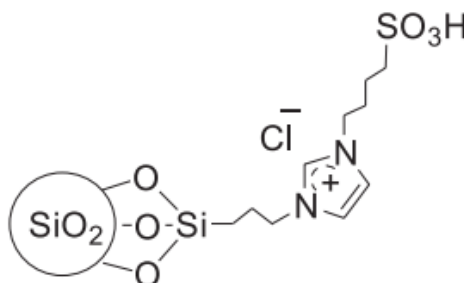
Figura IV.19: LI de ácido de de Brønsted hidrogenossulfato e base metilimidazol imobilizado em SBA-15.



Fonte: ROSTAMMIA et al. (2014).

Foram preparados três sólidos com sílica gel funcionalizados por ancoragem, sendo um derivado de imidazol, outro de ácido n-propilsulfônico e o terceiro de ácido sulfônico. O catalisador que apresentou melhor atividade na hidrólise de biomassa em água foi o imobilizado por ancoragem de imidazol em 3-cloropropilsilica e após 1,4-butanossulfona (Figura IV.20). Este catalisador derivado de imidazol também apresentou pequena queda de atividade mesmo após 4 ciclos (WIREDU, AMARASEKARA, 2014).

Figura IV.20: Sílica funcionalizada por imidazol e 1,4-butanossulfona.

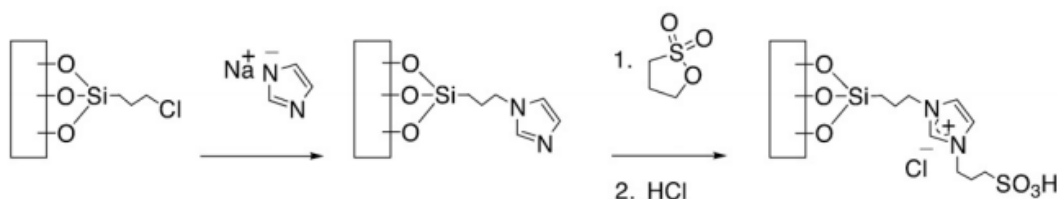


Fonte: Adaptado de WIREDU, AMARASEKARA (2014).

A funcionalização de sílica gel foi realizada em etapas, sendo inicialmente ancorado 3-cloropropiltrietoxissilano na superfície da sílica gel. Seguindo o processo, ocorreu a

substituição nucleofílica de cloro por ânion imidazólio, a condensação com 1,3-propanossultona e a acidificação com ácido clorídrico (HCl) (Figura IV.21) (AMARASEKARA; OWEREH, 2010).

Figura IV.21: Síntese de catalisador de sílica modificada de LI funcionalizado de ácido sulfônico.



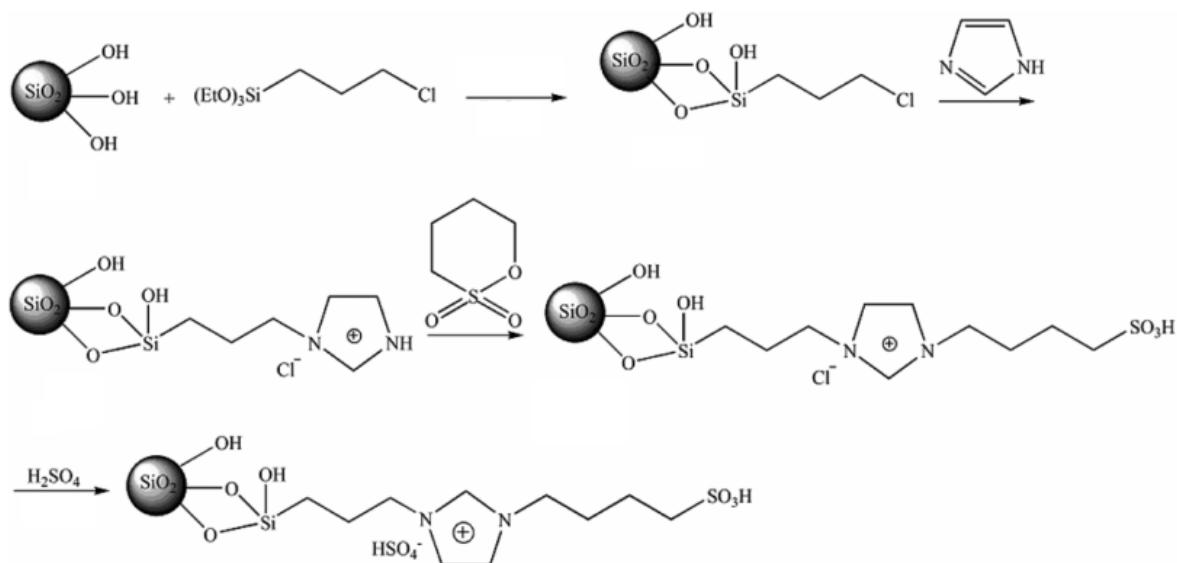
Fonte: Adaptado de AMARASEKARA, OWEREH (2010).

Li et al. (2018) também funcionalizaram suportes de estrutura SBA-15 e de sílica gel com líquido iônico ácido de Brønsted em etapas. Na síntese os suportes reagiram sequencialmente com 3-cloropropiltriethoxissilano, imidazol, 1,4-butanossultona e ácido sulfúrico. Os catalisadores foram usados na cetalação de ciclohexanona com glicol, sendo a atividade do catalisador LI suportado em SBA-15 maior que do suportado em sílica gel.

Líquidos iônicos de duplo ácido foram imobilizados em sílicas de diferentes tipos e tamanhos de poro (sílica gel e SBA-15) pelo método de ligação química. Nestas sínteses também foi realizada reação sequencial de sílica com 3-clopropiltriethoxissilano, imidazol, 1,4-butanossultona e ácido sulfúrico (Figura IV.22). Estes catalisadores foram aplicados na síntese de éster dimetílicos de polioximetileno, apresentando melhor atividade catalítica que o respectivo LI homogêneo (hidrogenossulfato de 3-(4-sulfobutil)-1-metilimidazólio). O catalisador sólido apresentou queda na atividade devido à lixiviação do ânion HSO_4^- (WU, LI e XIA, 2016).

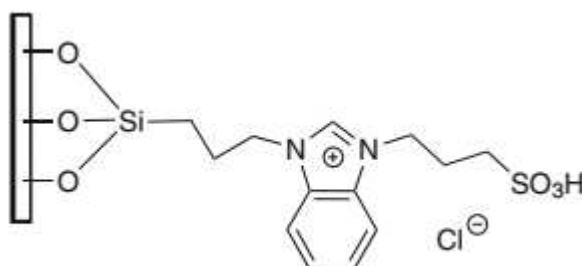
Foi sintetizado sólido de sílica gel e base benzilimidazol com ligação covalente de 3-cloropropiltriethoxissilano (CPTES). Neste sólido houve a condensação de 1,3-propanossultona e após tratamento com quantidade equimolar de ácido clorídrico, gerando catalisador sólido de ácido sulfônico e base benzilimidazol (Figura IV.23). Os grupos de ácidos sulfônicos são dotados com sítios catalíticos ativos. Este catalisador na reação de transesterificação com razão molar óleo/metanol 12:1, massa de catalisador de 3%, 7 horas e temperatura de 70 °C para óleos de mamona, *jatropha* e nim, apresentou conversão respectivamente de 94,9, 95,7 e 94,4% (KOTADIA; SONI, 2013).

Figura IV.22: Síntese de LI de duplo ácido imobilizado em sílica pelo método de ancoramento (*grafting*).



Fonte: Adaptado de WU, LI, XIA (2016).

Figura IV.23: Catalisador sólido de ácido sulfônico e benzilimidazol.



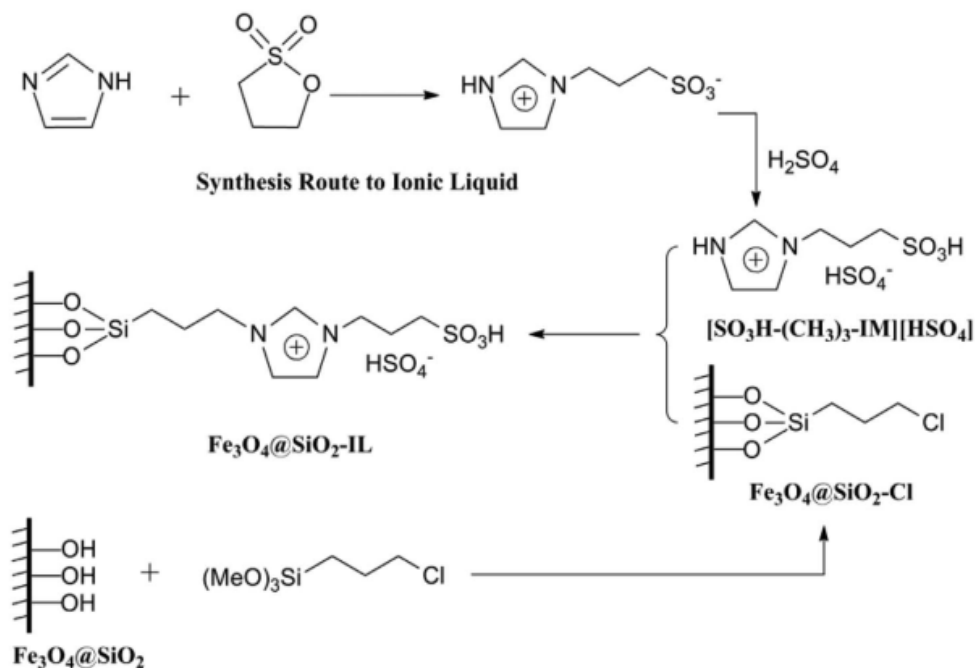
Fonte: KOTADIA, SONI (2013).

O sólido mesoporoso de sílica-zircônia sulfatada realizou ligação química de CPTES, sendo após, realizada funcionalização com imidazol, 1,3-propanossultona e ácido sulfúrico. O catalisador apresenta sítios ácidos de Brønsted do líquido iônico e sítios ácidos de Brønsted e Lewis provenientes do suporte, aumentando a eficiência da reação. Este catalisador apresentou rendimento de 96,77 % de biodiesel na temperatura otimizada de 150 °C e 52,72% na menor temperatura estudada de 120°C (FAN; LIU; ZHANG, 2018).

O líquido iônico de duplo ácidos hidrogenossulfato de (3-sulfopropil)imidazólio foi preparado pela reação entre imidazol e 1,3-propanossultona, e em seguida, com ácido sulfúrico. No preparo do catalisador sólido ácido, primeiramente o suporte magnético de

$\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foi funcionalizado por hidrólise com 3-cloropropiltriethoxissilano, e após, o líquido iônico foi ancorado ao suporte funcionalizado através de ligação covalente (Figura IV.24) (XIE e ZHANG, 2018).

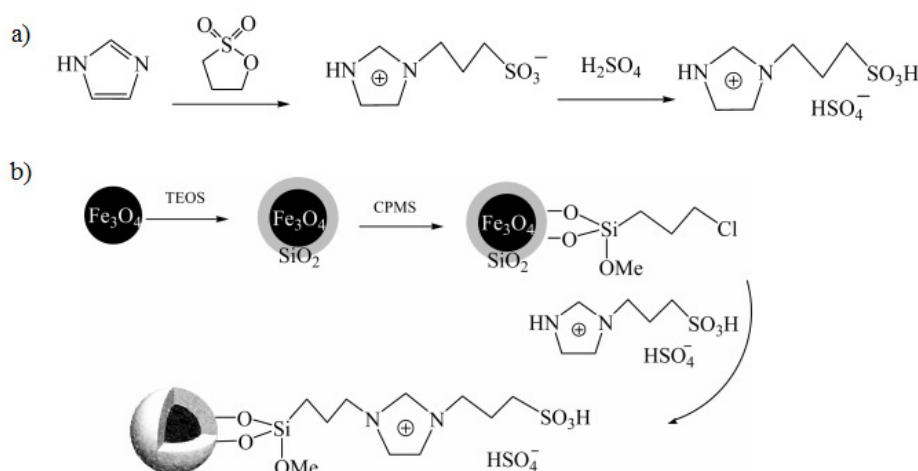
Figura IV.24: Preparo do LI hidrogenossulfato de (3-sulfopropil)imidazólio e preparo do sólido catalítico.



Fonte: Adaptado de XIE, ZHANG (2018).

O líquido iônico ácido de Brønsted foi preparado pela reação de imidazol com 1,3-popropanosultona, e após, com ácido sulfúrico. Já as nanopartículas magnéticas foram preparadas com Fe_2O_3 envoltas com TEOS, sendo após ancorado com 3-cloropropiltrimetoxissilano por refluxo com tolueno por 48 horas em atmosfera de nitrogênio. O ancoramento do líquido iônico de ácido de hidrogenossulfato de (3-sulfopropil)imidazólio à partícula magnética (Figura IV.25) foi realizada em solução etanol anidro, primeiramente com aplicação de micro-ondas por 0,5 horas, após aquecimento a 65°C por 24 horas. Este catalisador foi testado na esterificação de ácido oleico e na transesterificação de óleo de soja e apresentou rendimento de 92,9% na esterificação de ácido oleico com temperatura de 110°C , razão etanol/ácido oleico 1:6, massa de catalisador 10,8% e tempo de 4 horas. Na transesterificação de óleo de soja foi alcançado rendimento de 90,1% em 6 horas, com razão etanol/óleo 12:1, e temperatura de 160°C (WU et al., 2014).

Figura IV.25: Síntese de hidrogenossulfato de (3-sulfopropil)imidazólio (a) e ancoragem em sílica magnética (b).

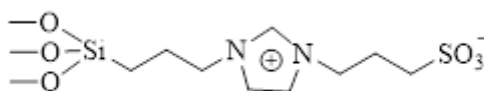


Fonte: WU et al., 2014.

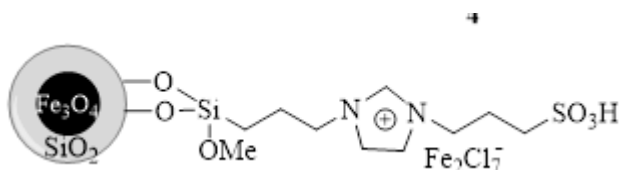
Foi sintetizado zwitterion com 3-cloropropiltrimetoxisilano, imidazol e 1,4-butanossulfona conforme Figura IV.26-a). Este foi ancorado em suporte magnético gerando um catalisador bifuncional de líquido iônico ácido de Brønsted e Lewis (Figura IV.26-b). Este catalisador foi usado na catálise simultânea por transesterificação e esterificação de óleo cru de *Koelreuteria integrifoliola*, apresentando conversão de biodiesel de 12,3% e 93,7% nas temperaturas de 100 e 160 °C, respectivamente (ZHANG et al., 2017).

Figura IV.26: (a) zwitterion de CPTMS-IM-BS e (b) catalisador suportado de ácido de Brønsted-Lewis.

a)



b)

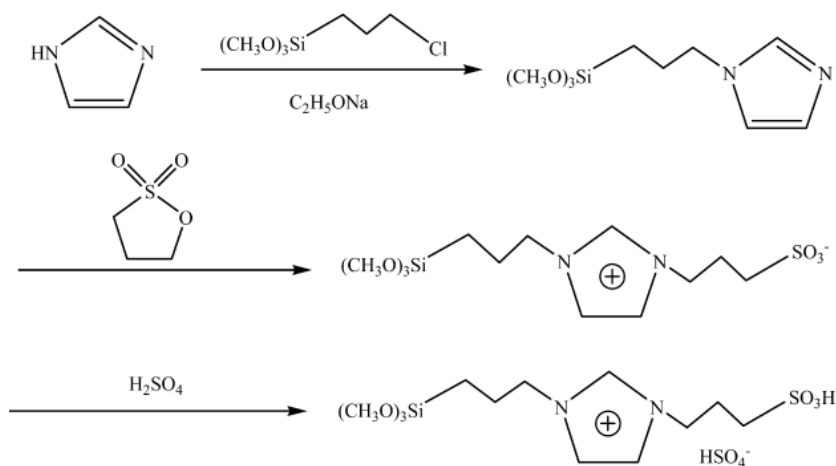


Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2017).

O líquido iônico de ácido duplo hydrogenossulfato de 3-(4-sulfobutil-1-(3-propiltrietoxissilano)imidazólio foi sintetizado, após ancorado por ligação química em sílica mesoporosa MCM-22. A estrutura da sílica permaneceu e houve aumento da quantidade de sítios ácidos (JIN et al., 2015).

O líquido iônico de ácido de Brønsted hydrogenossulfato de 1-(3-sulfopropil)-3-(3-trimetoxissilpropil)imidazólio foi sintetizado em etapas (Figura IV.27). A primeira etapa foi a reação em etanol de imidazol com etilato de sódio. Em seguida, realizou-se a adição gota a gota de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) e filtragem para remoção de cloreto de sódio. A terceira etapa foi a adição equimolar de 1,3-propanossultona, seguida de quantidade equimolar de ácido sulfúrico. Este líquido iônico de ácido de Brønsted foi ligado covalentemente à superfície de Fe-SBA-15 com sítios catalíticos de Lewis, o qual manteve a ordem estrutural dos poros após a ancoragem do LI. A esterificação de ácido oleico apresentou conversão de 87,7% nas condições otimizadas (90°C, razão metanol/ácido 6:1, massa de catalisador 5% e tempo de 3 horas). O catalisador também foi estável no reuso (ZHANG; LOU; WEI, 2010)

Figura IV.27: Síntese de LI hydrogenossulfato de 1-(3-sulfopropil)-3-(3-trimetoxissilpropil)imidazólio.



Fonte: ZHANG; LOU; WEI (2010).

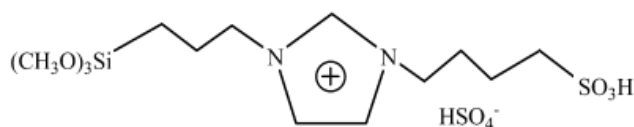
Wan et al. (2015) também sintetizaram o LI Brønsted hydrogenossulfato de 1-(3-sulfopropil)-3-(3-trimetoxissilpropil)imidazólio, e depois, ancoraram este em nanopartículas de sílica mesoporosa modificada de Fe₂O₃. Este sólido magnético foi usado na esterificação de ácido oleico com conversão de 93,5% nas condições otimizadas a 110 °C, 4 horas, razão álcool/ácido 6:1 e 10,6% de catalisador.

IV.4 MATERIAIS E MÉTODOS

IV.4.1- Síntese de hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-propiltrimetoxissilano)imidazólio (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄)

Foi sintetizado o líquido iônico de dois grupos ácidos (Figura IV.28) hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-propiltrimetoxissilano)imidazólio (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄).

Figura IV.28: LI hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-propiltrimetoxissilano)imidazólio (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄).



rFonte: acervo pessoal.

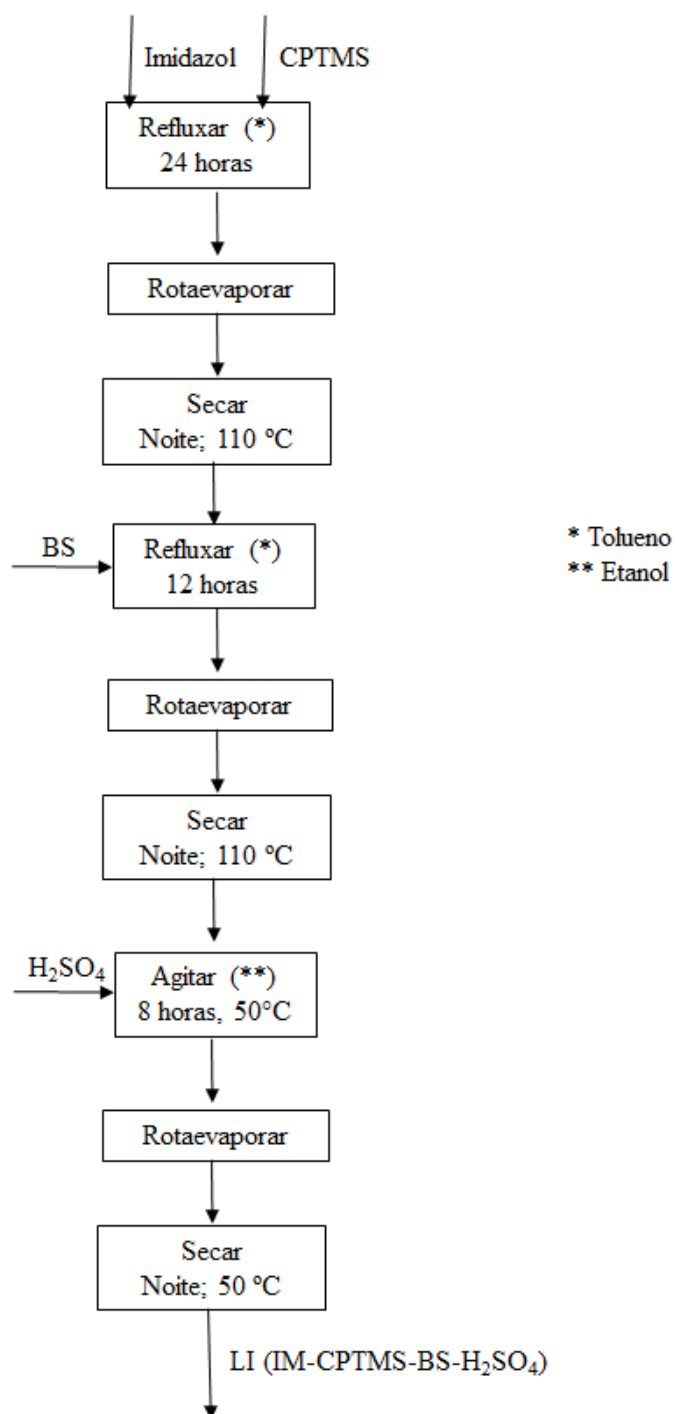
O processo de síntese (Figura IV.29) iniciou-se com o preparo de solução com imidazol (3,4 g; 50 mmol) com 50 mL tolueno. Adicionou-se lentamente solução 3-cloropropil-trimetoxissilano (CPTMS) (9,1 mL: 50 mmol) e refluxou-se por 24 horas. Removeu-se o tolueno usando rotaevaporador a vácuo e secagem em estufa a 110°C por uma noite, resultando no composto 1.

O composto 1 foi diluído em 75 mL de tolueno e adicionado a 1,4-butanossulfona por 15 minutos, sendo então a mistura agitada por 12 horas em refluxo. O tolueno foi evaporado em rotaevaporador e seco em estufa a 110°C por uma noite, obtendo-se o composto 2.

O ácido sulfúrico foi adicionado gota a gota por 30 minutos ao composto 2 diluído em 30 mL de etanol e agitado na temperatura de 50°C durante 8 horas. Foi realizada a remoção do etanol em rotaevaporador por uma noite a 50°C, formando o LI hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-(propiltrimetoxissilano) (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄).

Foram realizadas análises do líquido iônico IM-CPTMS-BS-H₂SO₄ por FTIR, TG, análise elementar e acidez.

Figura IV.29: Fluxograma de síntese de LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄).



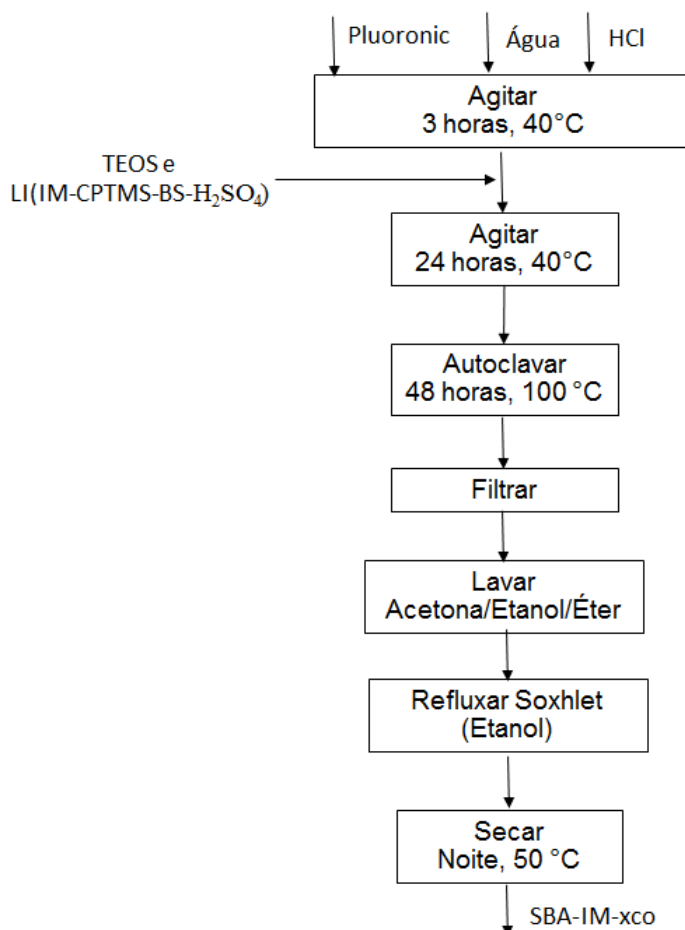
Fonte: acervo pessoal.

IV.4.2- Síntese de catalisador derivado de imidazol por co-condensação

A síntese dos catalisadores por co-condensação usando LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄) é representada no fluxograma a seguir (Figura IV.30).

O direcionador de estrutura Pluoronic P-123 foi dissolvido em água e solução aquosa de 2 N de ácido clorídrico por 3 horas a 40 °C. Acrescentou-se ortossilicato de tetraetila (TEOS) nas proporções adequadas considerando o LI e agitou-se por 30 minutos. Na próxima etapa, foi acrescentado o LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄) nas proporções de x% em relação ao TEOS e o material foi mantido agitado por 24 horas. A mistura foi colocada em autoclave de teflon e passou por tratamento hidrotérmico estático na temperatura de 100 °C por 48 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com acetona, éter etílico e etanol. A remoção do template Pluoronic P-123 foi feita por refluxo em Soxhlet com etanol por 24 horas. O sólido foi seco em estufa por uma noite a 50 °C para remoção do solvente etanol.

Figura IV.30: Fluxograma de síntese SBA-IM-xco.



Fonte: acervo pessoal.

As frações molares de LI estudadas foram x= 10%, 15% e 20%, resultando os catalisadores SBA-IM-10co, SBA-IM-15co e SBA-IM-20co, respectivamente.

A composição dos reagentes na mistura reacional de síntese foi: (1-x) TEOS: x LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄): 0,015 TEOS: 185 H₂O: 5,5 HCl: 7x Etanol do LI.

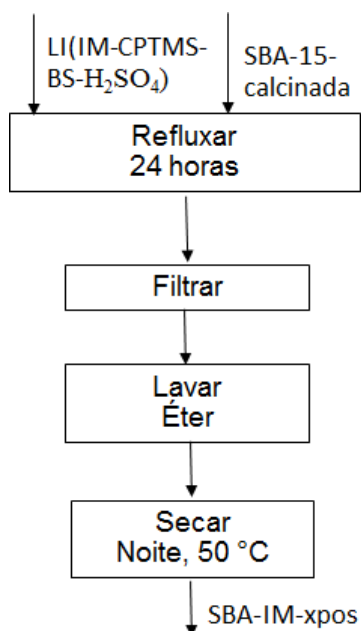
Para avaliar especificamente a etapa de extração do template por refluxo em etanol, foi separada uma fração da amostra com 10% de LI antes da extração, sendo esta amostra denominada SBA-IM-10co-template.

IV.4.3- Síntese de catalisador derivado de imidazol por ancoramento (*grafting*)

O fluxograma da síntese do catalisador SBA funcionalizado com LI (IM-CPTMA-BS-H₂SO₄) por ancoragem (*grafting*) é apresentado na Figura IV.31.

Foi adicionado ao balão de fundo redondo 30 mL de tolueno, SBA-15 calcinada e LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄) em diferentes proporções, sendo a amostra agitada por 24 horas em refluxo. O sólido formado foi filtrado, lavado com éter e seco em estufa na temperatura de 50°C pela noite. A massa de LI usada em relação a SBA-15 foi de 100%, 75%, 50% e 25%, resultando nos catalisadores SBA-IM-100pos, SBA-IM-75pos, SBA-IM-50pos e SBA-IM-25pos, respectivamente.

Figura IV.31: Fluxograma de síntese de SBA-IM-xpos.

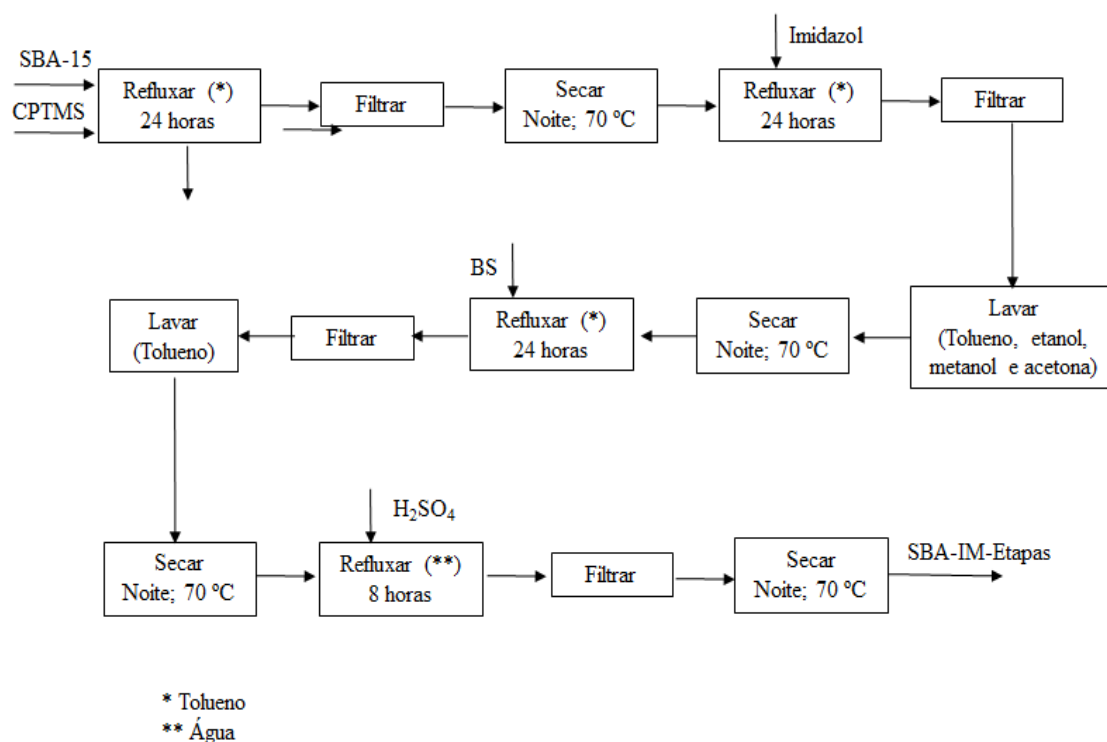


Fonte: acervo pessoal.

Também foi sintetizada uma amostra com 50% LI pelo mesmo método, somente realizando a troca do solvente de tolueno para etanol, sendo esta denominada SBA-IM-50pos-etanol.

Foi também sintetizado catalisador a partir da reação de suporte SBA-15 sequencialmente cada componente (Figura IV.32) usando processo descrito por Wu, Li e Xia (2016). A primeira etapa consistiu na mistura de SBA-15 calcinada e 3-cloro-propiltrimetoxissilano (CPTMS) em tolueno e refluxo com agitação por 24 horas, filtração do sólido e secagem em estufa a 70 °C pela noite. Na segunda etapa, o sólido foi dissolvido em tolueno e foi adicionada quantidade de imidazol equimolar ao CPTMS, sendo refluxado por 24 horas, filtrado e lavado sequencialmente com tolueno, etanol, metanol e acetona. Na terceira etapa adicionou-se 1,4-butanosultona (BS) em tolueno que foi levado a agitação com refluxo por 24 horas, filtrado, lavado com tolueno e seco a 70 °C pela noite. A quarta etapa consistiu na reação com ácido sulfúrico tendo água com solvente, agitação a 80 °C por 8 horas, filtragem e secagem pela noite a 70 °C, obtendo o catalisador denominado SBA-IM-Etapas.

Figura IV.32: Fluxograma de síntese de SBA-IM-Etapas.



Fonte: acervo pessoal.

Como o catalisador SBA-IM-Etapas apresentou baixa atividade na transesterificação de acetato de metila, decidiu-se sintetizar este catalisador novamente separando parte do sólido após cada primeiras etapas do processo, gerando os catalisadores denominados SI-1, SI-2 e SI-3 (igual ao SBA-IM-Etapas).

IV.4.4 Caracterizações

Os métodos de caracterizações por DRX, TG, análise elementar e FTIR foram detalhados no capítulo II.3.4.

As caracterizações de cada catalisador de imidazol são citadas na Tabela IV.1:

Tabela IV.1: Caracterizações dos catalisadores.

Catalisador	Caracterizações
SBA-IM-10co	FTIR; Acidez
SBA-IM-10co-template	FTIR; TG; Acidez e Análise Elementar
SBA-IM-15co	TG; DRX; Acidez
SBA-IM-20co	TG; DRX; Acidez
SBA-IM-25pos	TG; DRX; Acidez
SBA-IM-50pos	FTIR; DRX; TG; Acidez e Análise Elementar
SBA-IM-50pos-etanol	TG; Acidez
SBA-IM-75pos	TG; DRX; Acidez
SBA-IM-100pos	TG; DRX; Acidez
SBA-IM-Etapas	TG; DRX; Acidez
SBA-IM-S1	Análise Elementar
SBA-IM-S2	Análise Elementar
SBA-IM-S3	Análise Elementar

IV.4 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os resultados da síntese, caracterização e atividade catalítica de líquido iônico de imidazol e das sílicas formadas com estes.

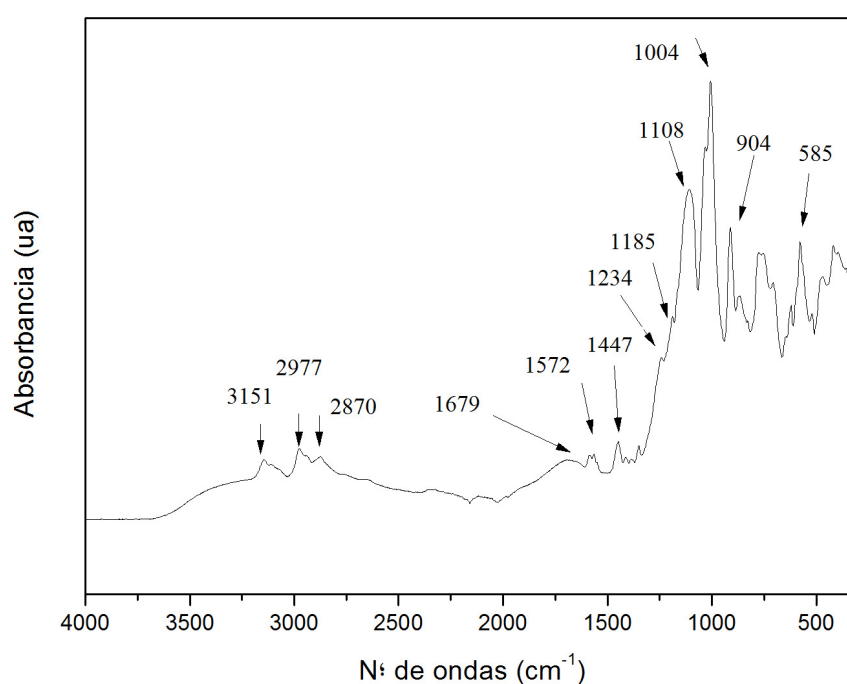
IV.4.1 Síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-propiltrimetoxisilano)imidazólio (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄)

O líquido iônico de imidazol sintetizado foi caracterizado por:

a) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄) foi caracterizado por FTIR (Figura IV.33) apresentando picos característicos de sílica (1108, 1679, 478), cadeia alquílica (2977, 2870, 1447), anel imidazol (3152, 1572) e compostos de enxofre (1234, 1185) (ZHANG; LOU; WEI, 2010; XU et al., 2015; LI et al., 2018 e FAN; LIU; ZHANG, 2018). Isto comprova a presença do anel imidazólio e de compostos de enxofre ligados alcoxisilanos.

Figura IV.33: FTIR-LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄).

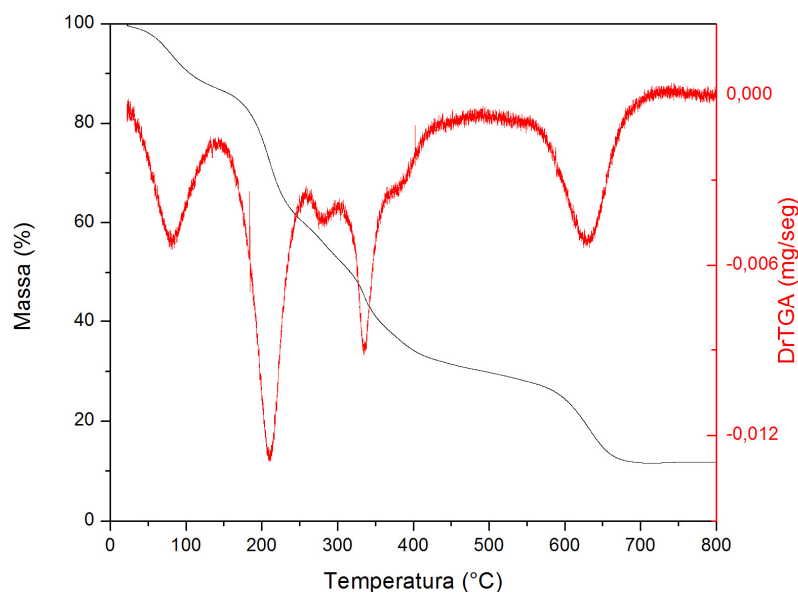


Fonte: acervo pessoal.

b) Análise termogravimétrica

Na análise termogravimétrica do LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄), o primeiro pico, próximo de 100 °C, é relativo à parcela restante de etanol. A fração orgânica apresentou picos nas temperaturas de 212, 333 e 627 °C. O LI apresenta estabilidade até a temperatura de 140 °C. O teor de matéria orgânica calculada por termogravimetria é 75,8 %.

Figura IV.34: Termograma: LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄)



Fonte: acervo pessoal.

c) Análise elementar

A análise elementar apresentou teores de nitrogênio e enxofre de 5,68% e 14,69%, respectivamente, evidenciando a presença de grupos imidazol e de enxofre (SO₃H e HSO₄⁻) no líquido iônico.

d) Acidez

A acidez do LI (CPTMS-IM-BS-H₂SO₄) foi de 3,28 mmol/g. A presença de grupos SO₃H e SO₄⁻ são as responsáveis do valor de acidez do LI derivado de imidazol.

IV.4.2 Catalisador derivado de imidazol por co-condensação

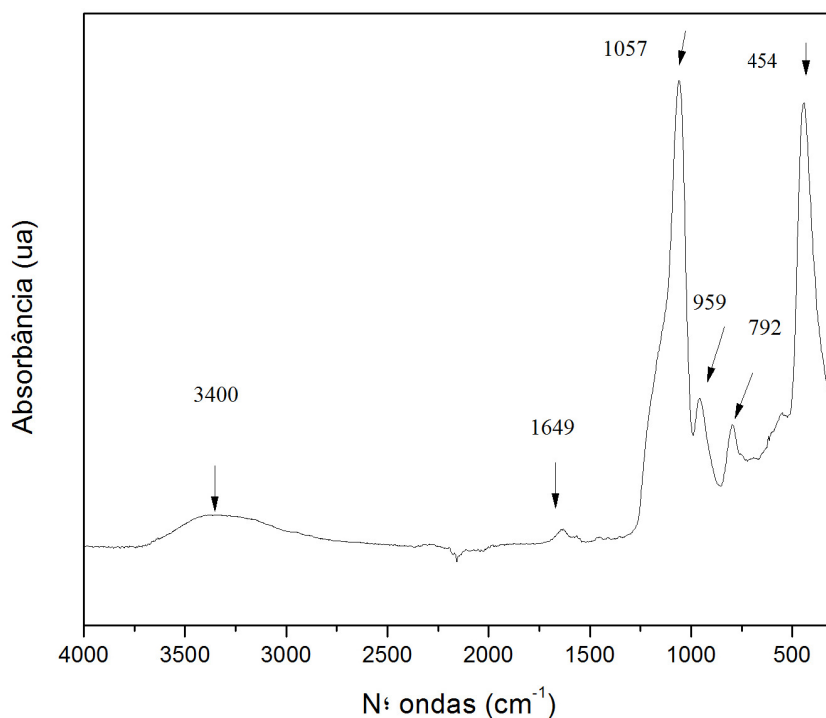
Os catalisadores derivado de imidazol e SBA-15 sintetizados foi caracterizado por:

a) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR do catalisador SBA-IM-10co (Figura IV.35) apresenta picos referentes a sílica (picos 3400, 1639, 1057, 792,454) e pico em 1649 referente à ligação C=N

do anel imidazol, não apresentando indicação de pico de enxofre, indicando perda dos sítios de SO_3H e HSO_4^- .

Figura IV.35: FT-IR: SBA-IM-10co.



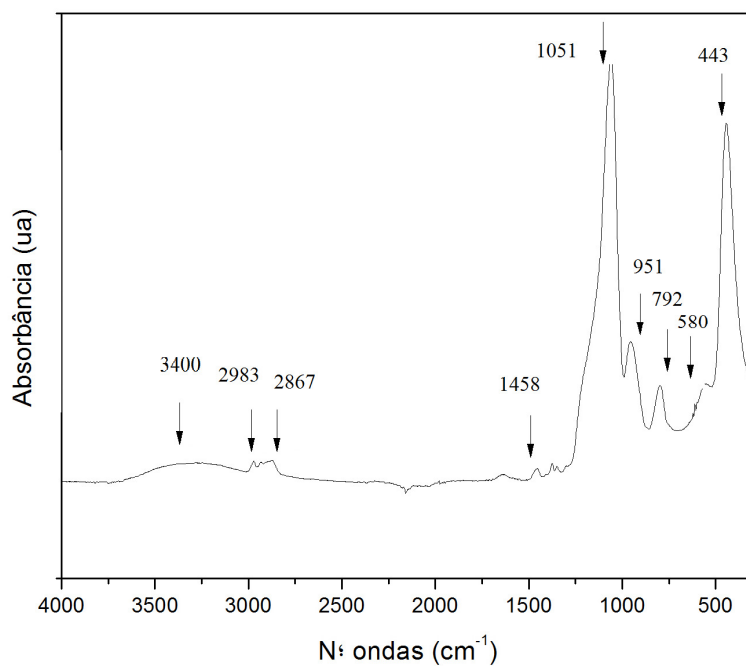
Fonte: acervo pessoal.

Para verificar se o LI foi removido juntamente com o template durante a extração com etanol por Soxhlet, realizou-se análise por FTIR (Figura IV.36) antes desta etapa do sólido SBA-IM-10co-template. Os resultados mostram picos de silício (3400, 951, 792 e 443), picos de cadeia alquílica (2983, 2867, 1448 e 580) e pico em 1649 da ligação C-N, porém não há indício de picos de enxofre. Isto indica que o LI ou alguns dos seus componentes não foram ancorados ou foram removidos na etapa de lavagem após a síntese.

b) Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

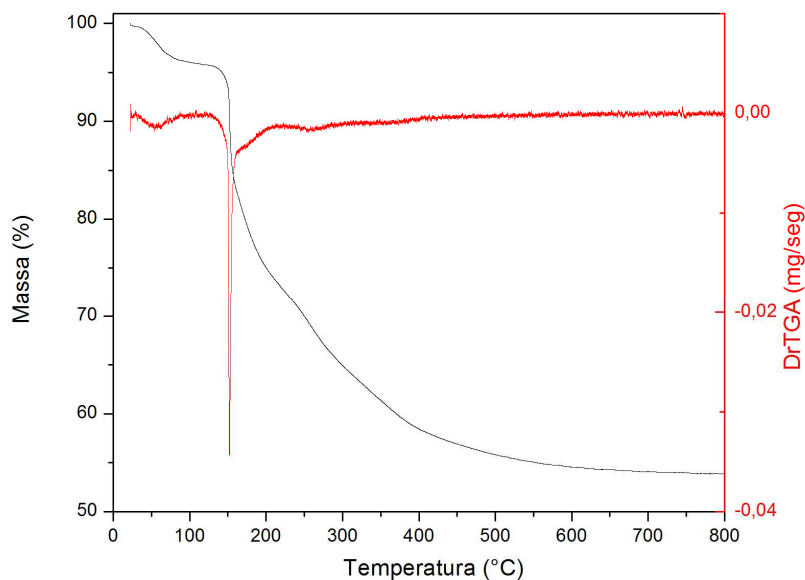
A análise termogravimétrica aplicada ao catalisador SBA-IM-10 co-template (Figura IV.37) revelou teor de matéria orgânica de 41,2%. A grande perda de massa se inicia em torno de 150 °C, indicando maior perda de massa que de fração orgânica do direcionador Pluronic P123 e da fração que não se ligou à superfície da sílica.

Figura IV.36: FTIR de SBA-IM-10co-template.



Fonte: acervo pessoal.

Figura IV.37: Termograma: SBA-IM-10co-template.



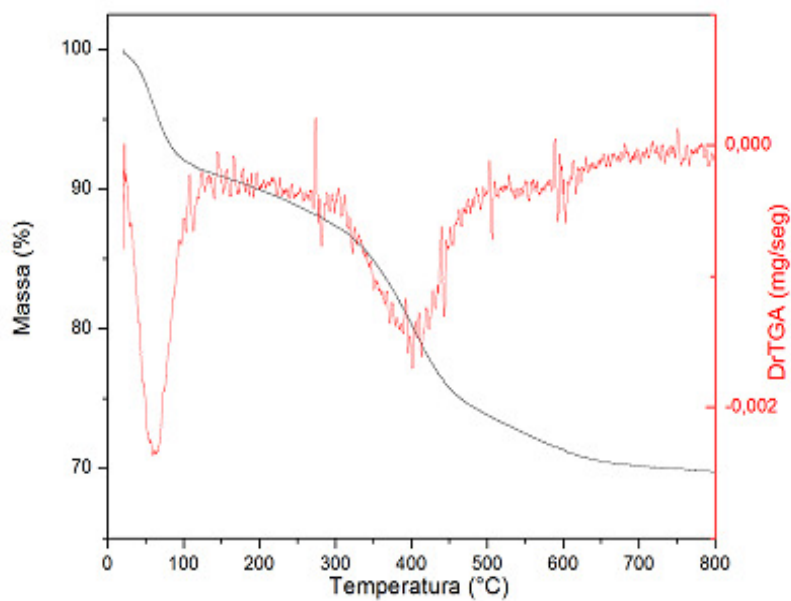
Fonte: acervo pessoal.

Também se realizou a termogravimetria dos catalisadores SBA-IM-15co e SBA-IM-20co (Figura IV.38) sendo as quantidades de matéria orgânica nos sólidos de 21,7 e 21,9, respectivamente. Há indicação de duas regiões de perda de massa de compostos orgânicos,

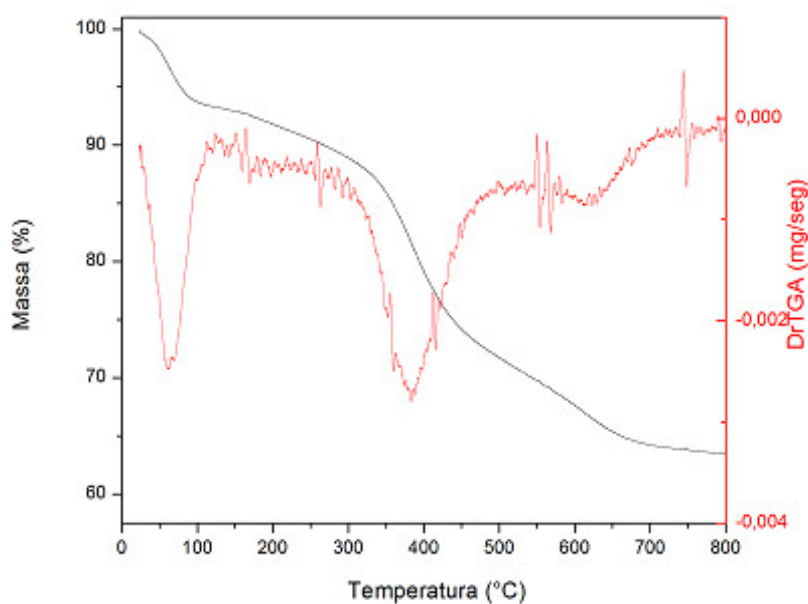
sendo uma entre 150 e 350 °C referente ao teor residual de Pluoronic P123 e outra a partir de 350 °C indicando ter ocorrido ligação de orgânicos com a estrutura da sílica (Zhang et al., 2018).

Figura IV.38: Termograma: (a) SBA-IM-15co, (b) SBA-IM-20co.

a)



b)



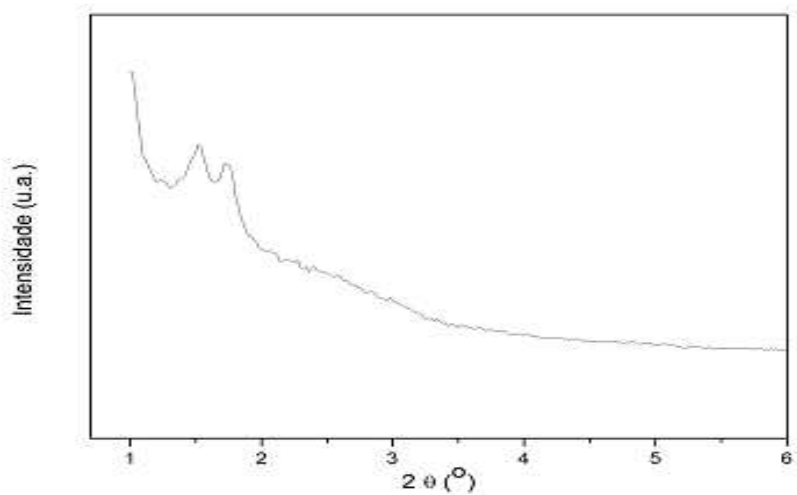
Fonte: acervo pessoal.

c) Difratometria de raios X (DRX)

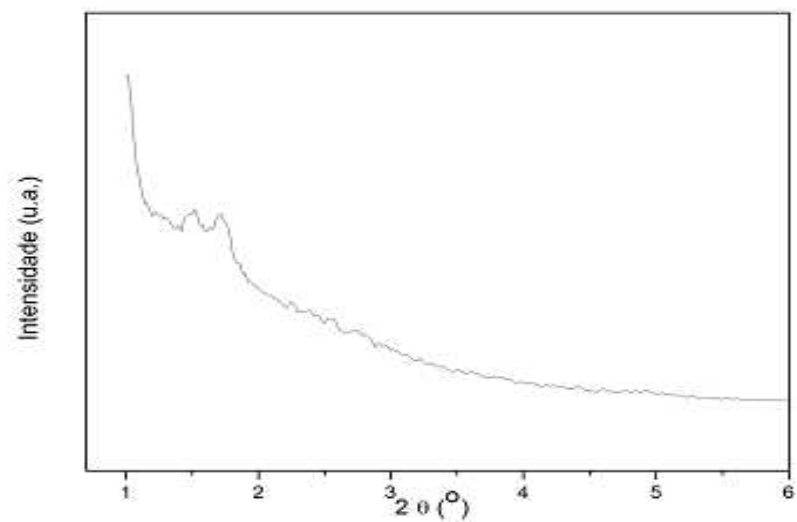
Os difratogramas de raios-X foram realizados para avaliar a estrutura dos materiais sintetizados SBA-IM-15co e SBA-IM-20co são apresentados na Figura IV.39. A estrutura SBA-15 foi obtida na co-condensação e os valores das distâncias interplanares no plano 100 (d_{100}) obtidos pelas equações II.1 e II.2 são 9,91 e 10,19, respectivamente para SBA-IM-15co e SBA-IM-20co. Estes valores indicam aumento do poro com o aumento do teor de organosilano na co-condensação (Rác et al., 2006).

Figura IV.39: DRX: a) SBA-IM-15co e b) SBA-IM-20co.

a)



b)



Fonte: acervo pessoal.

d) Acidez

As análises de acidez dos materiais sintetizados por co-condensação com LI IM-CPTMS-BS- H_2SO_4 apresentaram valores de 0,15, 0,14 e 0,09 mmol/g para os catalisadores SBA-IM-10co, SBA-IM-15co e SBA-IM-20co. Mesmo o catalisador que não houve a extração do direcionador Pluoronic-123 por refluxo de etanol em Soxhlet (SBA-IM-10co-template) apresentou baixos valores de acidez (0,17 mmol/g). Estes valores são baixos se comparados aos encontrados para nanotubos com imidazol e 1,3-propanossultona sintetizados por Zhang et al. (2018) aplicado na esterificação de ácido acético cuja acidez calculada por titulação com n-butanoamida esteve entre 0,54 e 1,06 mmol/g.

e) Análise elementar

O teor de nitrogênio no catalisador SBA-IM-10co-template foi de 1,12%, indicando que o imidazol está presente na amostra. Porém, o teor de enxofre foi igual a zero, indicando ausência do SO_3H proveniente do 1,4-butanossultona e do HSO_4^- proveniente do ácido sulfúrico. A ausência de grupos sulfônicos e ânions hidrogenossulfônicos comprova a baixa acidez determinada no catalisador.

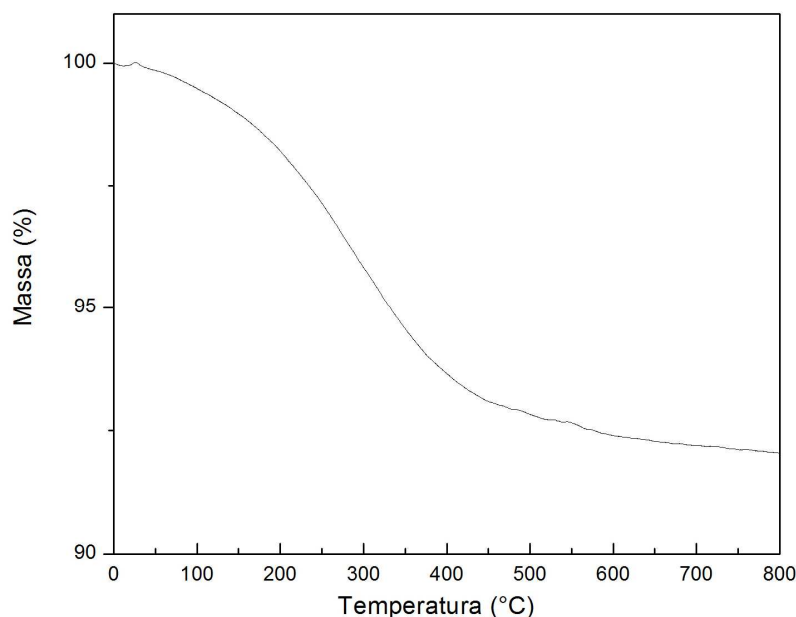
f) Avaliação catalítica

Todos os catalisadores sintetizados por co-condensação de líquido iônico derivado de imidazol (SBA-IM-10co-template, SBA-IM-15co e SBA-IM-20co) apresentaram atividade próxima de zero na reação de transesterificação de acetato de metila com etanol na temperatura de 50°C. Este fato é explicado pela baixa acidez dos compostos e ausência de átomo de enxofre na molécula como verificado pelas análises de FT-IR e elementar.

Também foi avaliado o catalisador SBA-IM-10co-template na esterificação a 65°C. Este catalisador também apresentou conversão de acetato de metila próximo a zero.

Mesmo apresentando conversões nulas, foi realizada análise térmica do catalisador SBA-IM-10co-template após a reação de transesterificação (Figura IV.40) na temperatura de 50°C. Os resultados mostram a maior parte orgânica, mesmo sem apresentar atividade catalítica, é removida do suporte, restando somente 8,0%.

Figura IV.40: TG: SBA-IM-10co-template-usado



Fonte: acervo pessoal

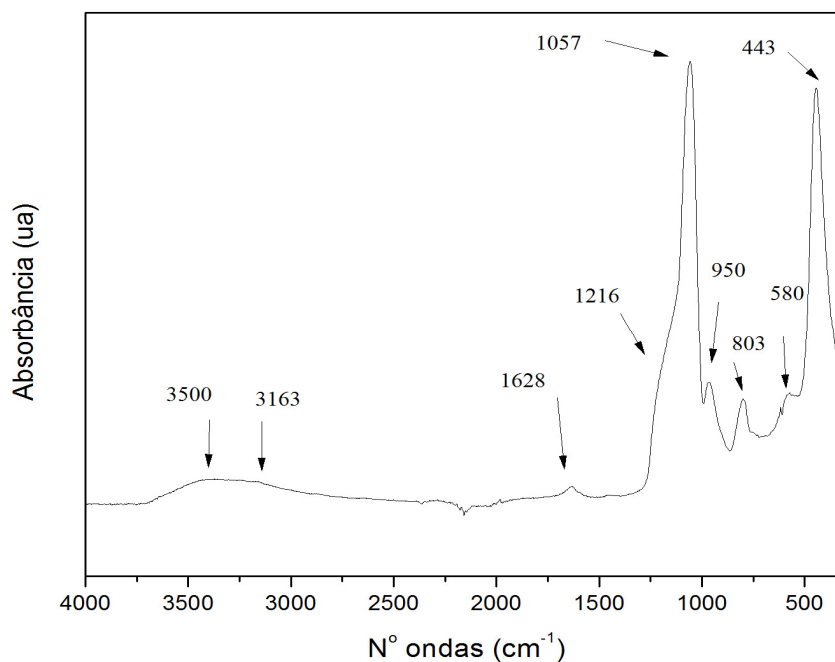
IV.4.3 Catalisador derivado de imidazol por ancoragem (grafting)

Foi sintetizada sílica mesoporosa de estrutura SBA-15 e posteriormente funcionalizada com diferentes quantidades de líquido iônico IM-CPTMS-BS- H_2SO_4 . As caracterizações destes catalisadores são apresentadas a seguir.

a) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi obtido o espectrograma de FT-IR do catalisador SBA-IM-50pos (Figura IV.41). São visualizadas bandas relacionadas à sílica (3500, 1057, 803 e 443), ao imidazol e cadeia carbônica (3163, 1628 e 580) e ao enxofre (1216 e 950). Estes dados indicam que o LI foi incorporado ao suporte (ZHANG; LOU; WEI, 2010; ZHANG et al., 2012; MIAO et al., 2011; WU; LI; XIA, 2016; ROSTAMMIA et al., 2016).

Figura IV.41: FTIR: SBA-IM-50pos



Fonte: acervo pessoal

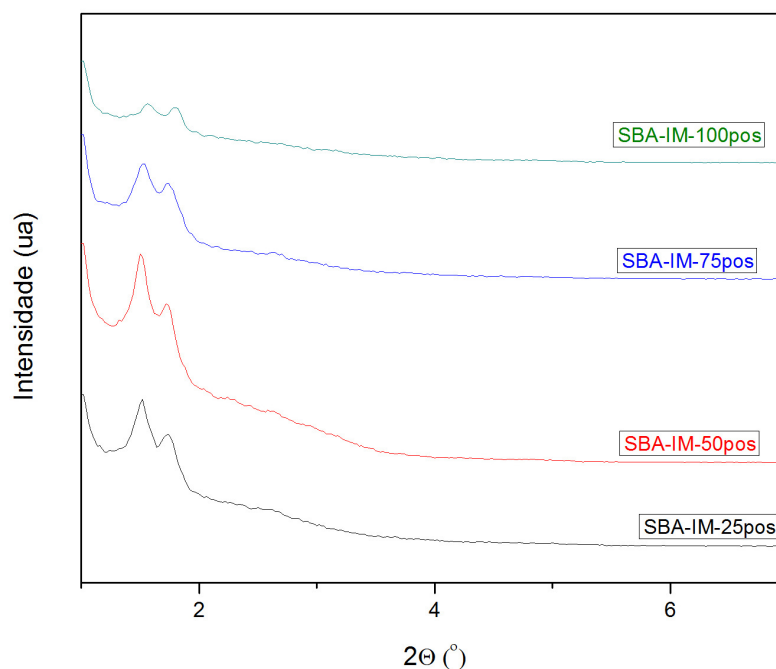
b) Difratometria de raios X (DRX)

Foram obtidos difratogramas de raios X a baixos ângulos para os catalisadores sintetizados por ancoragem de LI em estrutura SBA-15 (Figura IV.42).

Os picos dos planos (110) e (200) foram obtidos do difratograma. Usando a Equação II.1 foram calculadas as distâncias interplanares considerando os planos (110) e (200). Usando o valor teórico de 1,73 para a razão d_{100}/d_{110} , conforme citado por Zapellini et al. (2018), foi obtido o valor da distância interplanar do plano (100) - d_{100} . Usando novamente a Equação II.1, foi obtido o pico do plano (100) (Tabela IV.2).

O difratograma do catalisador SBA-IM-Etapas (Figura IV.43) indica que o mesmo manteve a estrutura hexagonal de poros da SBA-15 (TALHA et al., 2017), sendo os valores dos picos de difração e as distâncias interplanares dos planos (100), (110) e (200) apresentados nas Tabela IV.3.

Figura IV.42: DRX: SBA-IM-xpos



Fonte: acervo pessoal.

Tabela IV.2: Picos de difração nos planos e distâncias interplanares- SBA-IM-xpos.

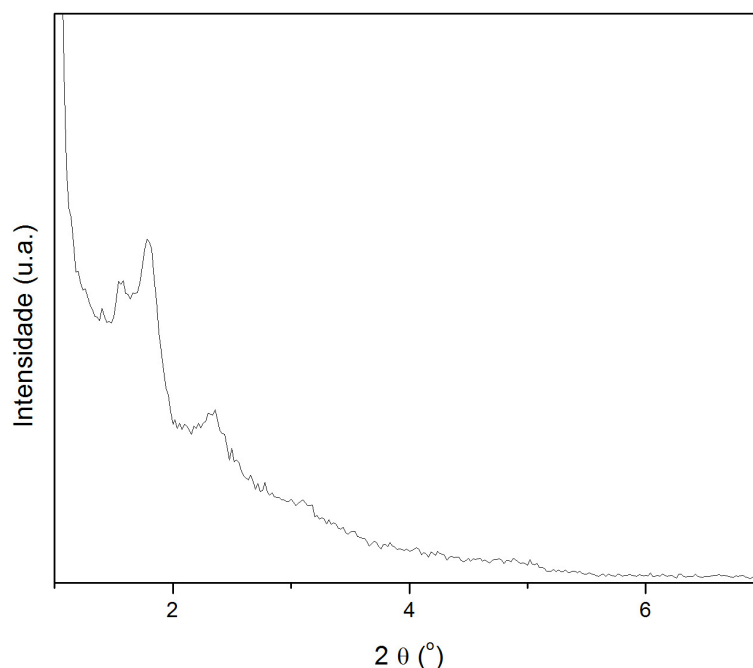
	Picos ($2\theta(^{\circ})$)			Distância interplanares (nm)		
	100	110	200	d100	d110	d200
SBA-IM-25pos	0,86	1,49	1,73	10,26	5,93	5,10
SBA-IM-50pos	0,86	1,49	1,73	10,26	5,93	5,10
SBA-IM-75pos	0,88	1,51	1,75	10,00	5,78	5,05
SBA-IM-100pos	0,91	1,58	1,80	9,67	5,59	4,91

Fonte: acervo pessoal.

c) Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

As análises por termogravimetria dos catalisadores SBA-IM-25pos, SBA-IM-50pos, SBA-IM-75pos e SBA-IM-100pos são apresentadas na Figuras IV.44 a IV.47. Os catalisadores apresentaram pico de perda na temperatura próxima a 400 °C, como foi também observado por Wu, Li e Xia (2016) indicando estabilidade térmica. As perdas de massa na faixa de temperatura entre 150 a 700 °C para os catalisadores SBA-IM-25pos, SBA-IM-50pos, SBA-IM-75pos e SBA-IM-100pos foram de 14,1%, 16,3%, 20,2% e 31,2%, respectivamente.

Figura IV.43: DRX SBA-IM-Etapas



Fonte: acervo pessoal.

Tabela IV.3: Picos de difração nos planos e distâncias interplanares- SBA-IM-Etapas

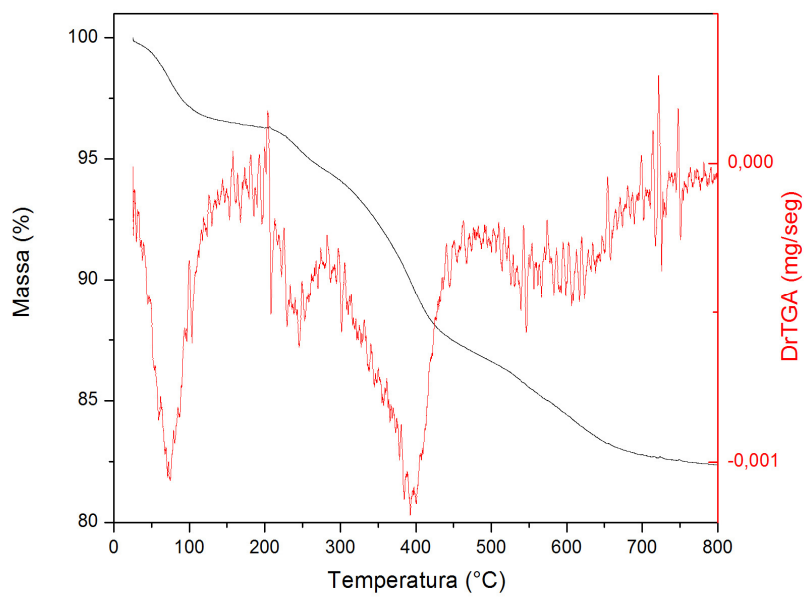
Catalisador	Picos (2 θ (°))			Distancia interplanar (nm)		
	100	110	200	d100	d110	d200
SBA-IM-Etapas	0,88	1,53	1,78	10,00	5,78	4,97

Fonte: acervo pessoal.

Também foi analisado por termogravimetria o catalisador SBA-IM-50pos-etanol (Figura IV.48). Este apresentou menor perda de massa de fração orgânica (9,1%) que o catalisador sintetizado usando tolueno como solvente, indicando haver perda de parte da estrutura do LI ou não ancoragem do mesmo à estrutura da sílica.

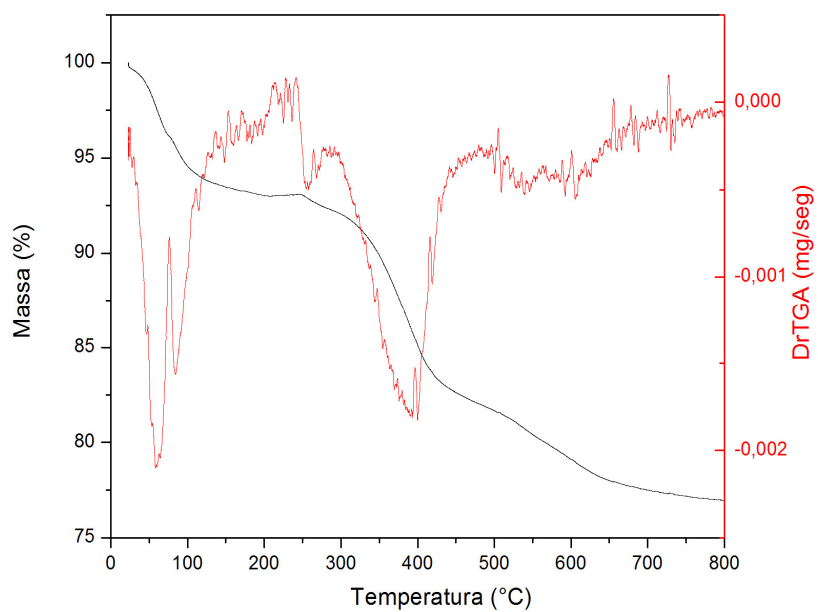
O catalisador SBA-IM-Etapas na análise termogravimétrica (Figura IV.49) apresentou perda de massa na faixa de 330 a 500 °C, conforme também verificado por Wu, Li e Xia (2016), demonstrando estabilidade térmica. A fração orgânica do catalisador foi de 30,6%.

Figura IV.44: Termograma: SBA-IM-25pos.



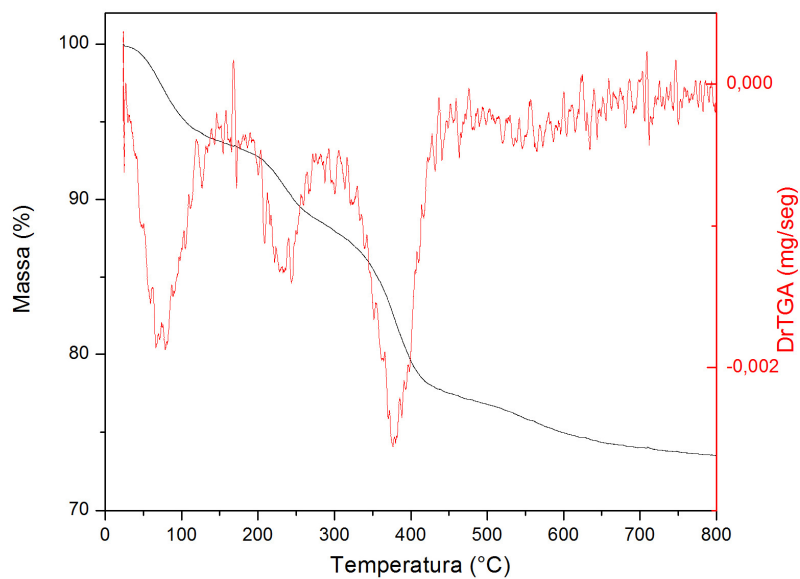
Fonte: acervo pessoal.

Figura IV.45: Termograma: SBA-IM-50pos.



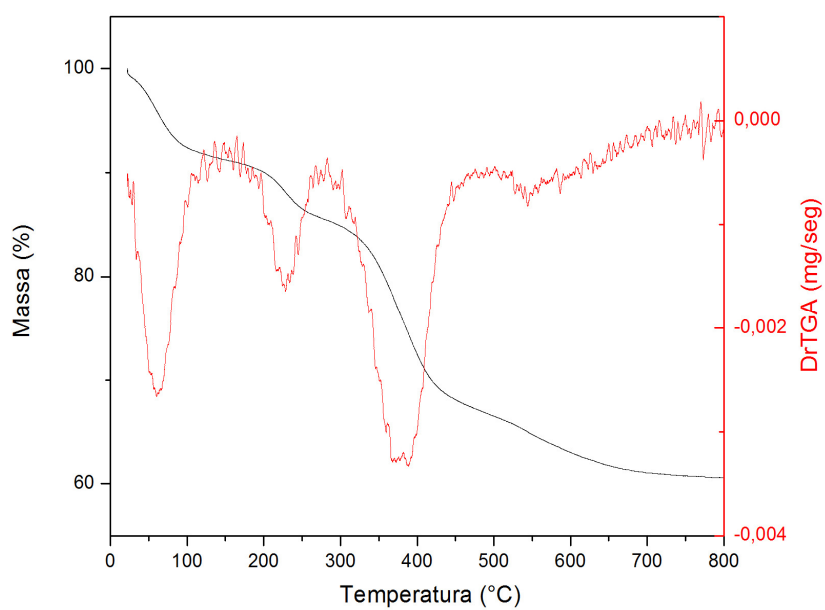
Fonte: acervo pessoal.

Figura IV.46: Termograma: SBA-IM-75pos.



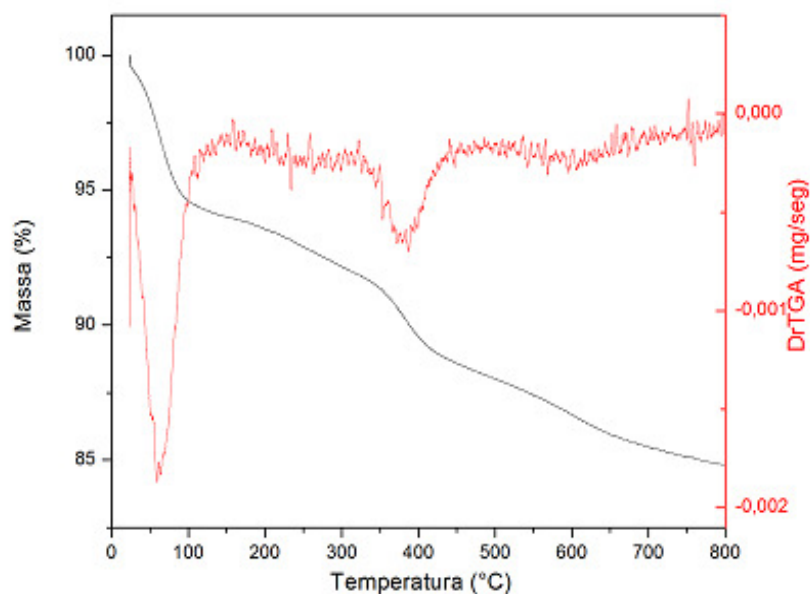
Fonte: acervo pessoal.

Figura IV.47: Termograma: SBA-IM-100pos.



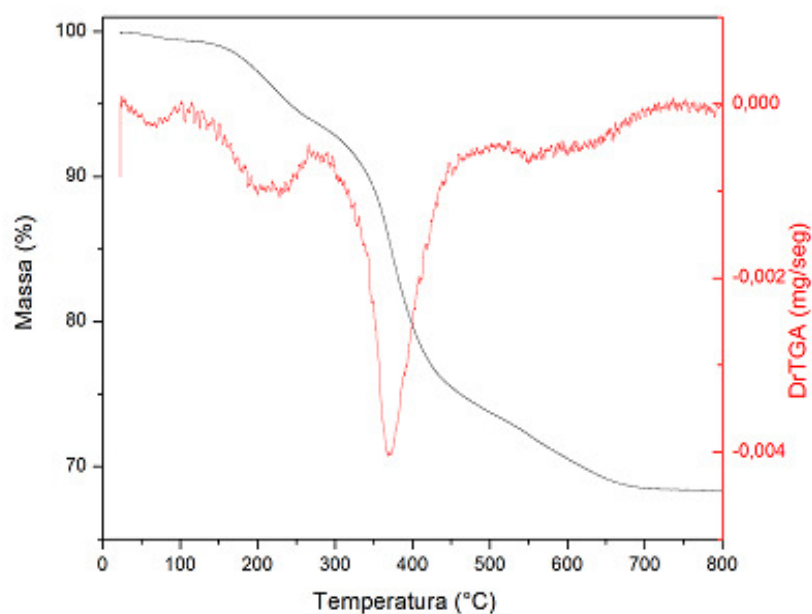
Fonte: acervo pessoal.

Figura IV.48: Termograma: SBA-IM-50pos-etanol.



Fonte: acervo pessoal.

Figura IV.49: Termograma: SBA-IM-50Etapas.



Fonte: acervo pessoal.

d) Análise elementar

Foi realizada análise elementar do catalisador SBA-IM-50pos para verificar a presença de grupo imidazol e de grupos sulfônicos e hidrogenossulfônicos. Este catalisador apresentou

2,30 % de nitrogênio e 5,26 % de enxofre, estas proporções indicam a ancoragem do LI com imidazol e os grupos sulfônicos e hidrogenossulfato.

Também se realizou a análise elementar dos sólidos de cada processo da síntese do catalisador SBA-IM-Etapas. O sólido SI1 (SBA-15 e CPTMS) apresentou porcentagem de carbono de 10,48% e de hidrogênio de 2,63%. Com a incorporação de imidazol (SI2) aparece o nitrogênio na porcentagem de 5,02%. O próximo sólido (SI3) com adição de 1,4-butanossultona resultou em porcentagem de nitrogênio e enxofre de 4,39% e 5,13%, respectivamente. Estes resultados indicam que o catalisador de SBA-IM-Etapas apresenta composição compatível com a fórmula molecular prevista.

e) Acidez

Os resultados da determinação de acidez dos catalisadores de imidazol por ancoragem são apresentados na Tabela IV.4.

Tabela IV.4: Acidez: SBA-IM-xpos; SBA-IM-Etapas; SBA-IM-50pos-etanol.

Catalisador	Acidez (mmol/g)
SBA-IM-25pos	0,74
SBA-IM-50pos	1,07
SBA-IM-75pos	1,39
SBA-IM-100pos	1,60
SBA-IM-50pos-etanol	0,29
SBA-IM-etapas	0,36

Fonte: acervo pessoal.

Observa-se que catalisadores obtidos por ancoragem do LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄) apresentam aumento da acidez com o aumento da quantidade de LI adicionado ao suporte.

Catalisador de LI ancorado usando etanol (SBA-IM-50pos-etanol) não apresentou acidez menor que o material que foi sintetizado com tolueno como solvente de ancoragem, podendo ter ocorrido perda da estrutura do líquido iônico neste solvente.

Catalisador SBA-IM-Etapas também apresentou pequena acidez comparado aos demais obtidos por ancoragem do LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄). As análises elementares dos sólidos obtidos em cada etapa de síntese deste catalisador indicaram a presença de líquidos

imidazol e grupos de enxofre até a etapa de adição de ácido sulfúrico. Neste catalisador a adição de ácido sulfúrico foi realizada utilizando água como solvente, o que pode ter acarretado perda da fração da molécula contendo enxofre, fato que poderá ser verificado com análise elementar do sólido desta última etapa.

f) Avaliação catalítica

Os catalisadores de SBA obtidos por ancoragem com imidazol foram usados na reação de transesterificação entre acetato de metila com etanol.

Catalisador SBA-IM-Etapas não apresentou conversão de acetato de metila na temperatura de 50 °C. Este catalisador também foi avaliado na temperatura de 65 °C, resultando em uma conversão desprezível. Estes valores são coerentes com a baixa acidez apresentada por este material.

O catalisador SBA-IM-50pos-etanol também não apresentou atividade na transesterificação de acetato de metila. Este fato se relaciona a baixa acidez (0,29 mmol/g) apresentada por este catalisador.

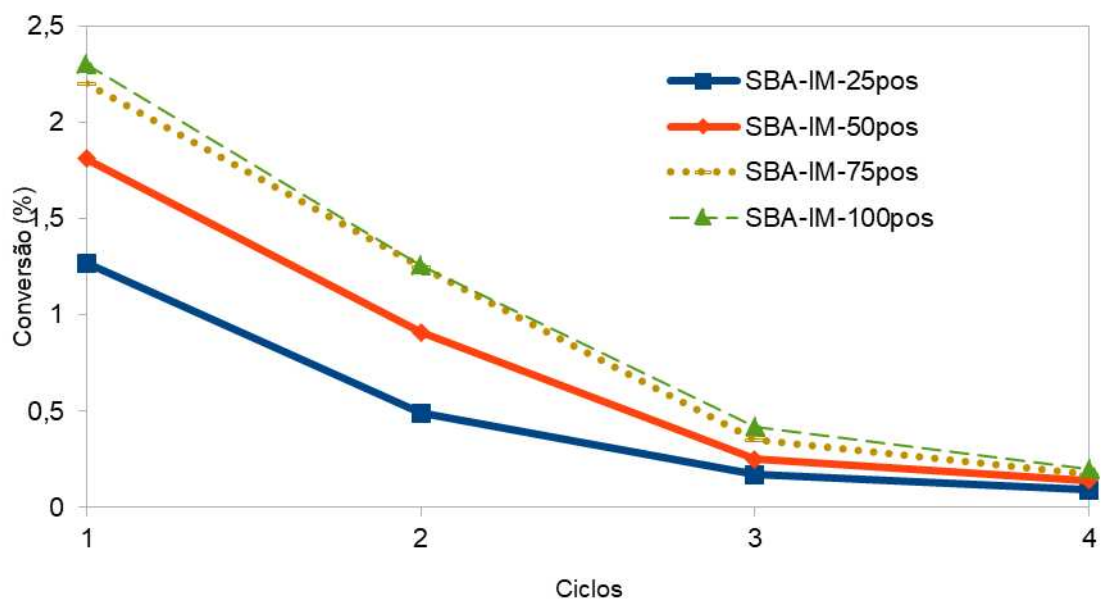
A análise dos catalisadores SBA-IM-xpos (temperatura de 50 °C e 2% de catalisador), apresentaram atividade no primeiro ciclo entre 1,3 e 2,3 %. A Figura (IV.50) mostra os resultados de conversão obtidos para 4 ciclos reacionais destes catalisadores. Houve redução da atividade entre os ciclos.

O aumento da massa de catalisador para 5% na temperatura de 50 °C para os catalisadores SBA-IM-xpos (Figura IV.51) mostra aumento da conversão em relação a massa de catalisador de 2%. Os resultados mostram que os catalisadores sintetizados por ancoragem com maiores teores de LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄) apresentaram maior atividade catalítica, conforme previsto pela acidez destes.

Com base nestes resultados, foi realizada transesterificação na temperatura de 65 °C com 5% de massa dos catalisadores SBA-IM-25pos, SBA-50pos, SBA-IM-75pos e SBA-IM-100pos (Figura IV.52). Os resultados mostram que a temperatura é outro fator importante, pois houve aumento significativo na conversão de acetato de metila com etanol com aumento da temperatura da reação de 50 para 65 °C. Estas temperaturas, entretanto, são inferiores a temperatura de 160 °C utilizada por Zhang et al. (2017) para o mesmo catalisador. Como observado para todos catalisadores derivados de imidazol sintetizados por ancoragem, este

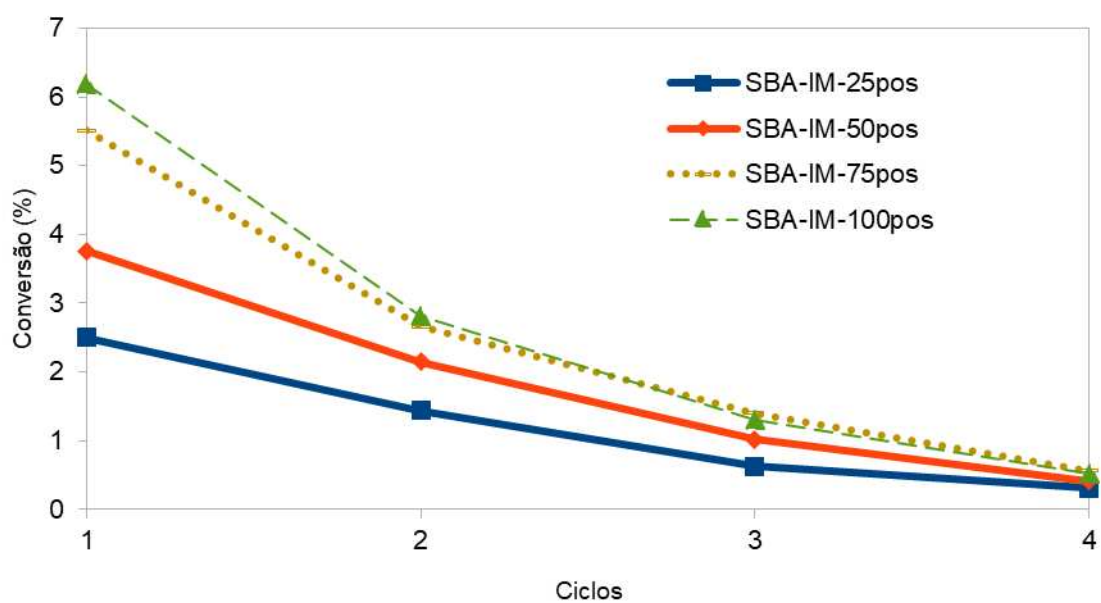
também apresentou queda na atividade entre os ciclos para reação com mistura reacional acetato de metila e etanol.

Figura IV.50: Conversão T=50 °C, 2% catalisador



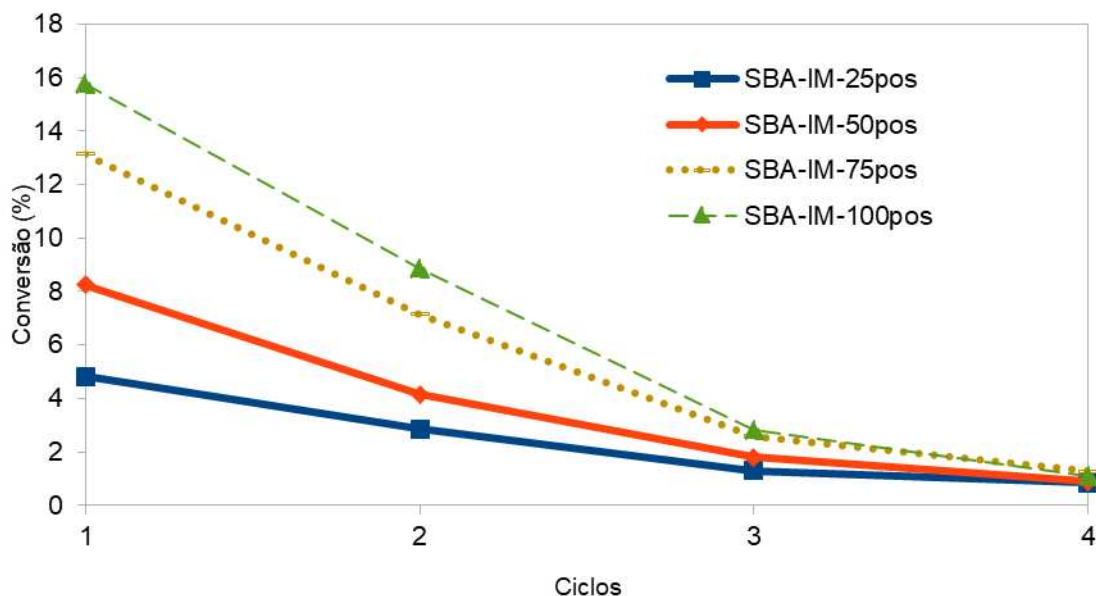
Fonte: acervo pessoal.

Figura IV.51: Conversão T=50 °C, 5% catalisador.



Fonte: acervo pessoal.

Figura IV.52: Conversão T=65°C, 5% catalisador.



Fonte: acervo pessoal

IV.4 CONCLUSÕES

Foi verificada a síntese de líquidos iônicos com imidazol, 3-cloropropiltrimetoxissilano, 1,4-butanosultona e ácido sulfúrico. Confirmou-se a presença de anel imidazol e de grupos de enxofre por FTIR e análise elementar. Este também apresentou elevada acidez.

Na síntese de catalisadores de estrutura por co-condensação observou-se presença de compostos orgânicos na sílica por TG e DRX, porém as análises de FTIR, elementar e de acidez não indicaram presença de grupos sulfônicos ou de ânions hidrogenosulfato, mesmo no catalisador que não passou pelo processo de remoção do direcionamento de estrutura Pluronic P-123 com extração por etanol em Soxhlet. Estes catalisadores, por não apresentarem acidez, não foram ativos na transesterificação.

Catalisadores sintetizados por ancoragem em etapas não apresentaram acidez nem atividade catalítica na transesterificação. Avaliando as etapas de síntese observou-se presença de nitrogênio e enxofre no catalisador na penúltima etapa de síntese, indicando possível perda de enxofre na etapa de adição de ácido sulfúrico que ocorreu usando água como solvente, fato que será confirmado por análise elementar e FTIR deste catalisador.

O catalisador usando etanol como solvente na síntese por ancoragem não apresentou acidez e nem atividade catalítica.

Catalisadores sintetizados por ancoragem usando tolueno como solvente demonstram presença do LI (IM-CPTMS-BS-H₂SO₄). Os compostos de enxofre presentes na estrutura geram a acidez destes sólidos. Estes catalisadores apresentaram atividade catalítica na transesterificação. A temperatura é uma variável significativa na taxa de conversão de acetato de metila, conforme verificado nos testes a 50 e 65 °C.

Os catalisadores derivados de cloreto de colina e de imidazol suportados apresentaram atividade na transesterificação de acetato de metila com etanol. Porém, estes catalisadores apresentaram perda de atividade no reuso.

Estes catalisadores devem ser investigados com outros meios reacionais, por exemplo, ácidos graxos de maior peso molecular. As condições operacionais (temperatura, massa de catalisador, razão de álcool e tempo de reação) devem ser avaliadas.

REFERÊNCIAS

ALHASSAN, Y.; KUMAR, N. Single Step Biodiesel Production from *Pongamia pinnata* (Karanja) Seed Oil Using Deep Eutectic Solvent (DESs) Catalysts. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 5, p. 1055–1065, 2016.

ALROUH, F; KARAM A.; ALSHAGHEL, A.; EL-KADRI, S. Direct esterification of olive-pomace oil using mesoporous silica supported sulfonic acids. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S281–S286, 2017.

AMARASEKARA, A. S.; OWEREK, O. S. Synthesis of a sulfonic acid functionalized acidic ionic liquid modified silica catalyst and applications in the hydrolysis of cellulose. **Catalysis Communications**, v. 11, (2010), p. 1072–1075.

ANP- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 30 agosto 2018.

ANP- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/component/content/article/63-dados-estatisticos/789-producao-de-biodiesel>. Acesso em: 21 fevereiro 2017.

ANP- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução RANP N° 45, de 25 de agosto de 2014 - DOU 26.08.2014.

APPATURI, J. N.; SELVARAJ, M. HAMID, S. B. A. Synthesis of 3-(2-furylmethylene)-2,4-pentanedione using DL-Alanine functionalized MCM-41 catalyst via Knoevenagel condensation reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, (2018), p. 260-269.

AQUINO, A. S. **Imobilização de líquidos iônicos formados pelo cátion po1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em MCM-41 por ancoragem e em xerogel para uso em captura e conversão de CO₂**. 2014. Doutorado em tecnologia de materiais (PUC-RS) e Química sustentável (UNL). Porto Alegre e Lisboa. 2014. 135f.

ARAÚJO, J. A. **Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilatos e seu**

emprego na transesterificação de monoésteres. Doutorado em Engenharia química. UFSCAR. São Carlos. 2013. 167f.

ARDILA, Y. C.; MACHADO, A. B.; PINTO, G. M. F.; MACIEL F^o, R; MACIEL, M. R. W. Liquid–Liquid Equilibrium in Ternary Systems Present in Biodiesel Purification from Soybean Oil and Castor Oil at (298.2 and 333.2) K. **J. Chem. Eng. Data**, 2013, n. 58, p. 605–610.

BALBINO, J. M.; de MENEZES, E. W.; BENVENUTTI, E. V.; CATALUNA, R.; EBELING, G.; DUPON, J. **Green Chemistry**. Silica-supported guanidine catalyst for continuous flow biodiesel production. 2011. v. 13, n. 11, p. 3111-3116.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; CULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **J. Am. Chem. Soc.**, 1992, v. 114, p. 10834-10843.

BESSA, A. M. M. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura utilizando o líquido iônico hidróxido de colina como catalisador.** 2015. Dissertação em engenharia química, UFCE. Fortaleza. 2015. 82 f. .

BJÖRK, E. M.; MILITELLO, M. P.; TAMBORINI, L. H.; RODRIGUES, R. C.; PLANES, G. A., ACEVEDO, D. F.; MORENO, M. S.; ODÉN, M; BARBERO, C. A. Mesoporous silica and carbon based catalysts for esterification and biodiesel fabrication—The effect of matrix surface composition and porosity. **Applied Catalysis A: General**, 2017, v. 533, p. 49–58

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

BORODINA, E.; KARPOV, S. I.; SELEMENEV, V. F.; SCHWIEGER, W; MARACKE, S.; FRÖBA, M.; RÖßNER, F. Surface and texture properties of mesoporous silica materials modified by silicon-organic compounds containing quaternary amino groups for their application in base-catalyzed reactions. **Microporous and mesoporous Materials**, 2015, v. 203, p. 224–231.

CALDAS, B. S.; NUNES, C. S.; SOUSA, P. R.; ROSA, F. A., VISENTAINER, J. V.; JÚNIOR, O. O. S.; MUNIZ, E. C. Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oilwaste using ionic liquid [HMim][HSO₄] as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, (2016), p. 289–297.

CAO, Y.; ZHOU, H.; LI, J. Preparation of a supported acidic ionic liquid on silica-gel and its application to the synthesis of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016, v. 58, p. 871–875.

CARVALHO, A. P. Z. **Desenvolvimento de silica gel organicamente modificada com líquido iônico (ORMOSIL) e sua utilização em dispersões de resina epoxídica**. 2015. Mestrado em ciência e tecnologia de de polímeros. UFRJ. Rio de Janeiro. 2015. 103 f.

CASTRO, C. S. **Óxidos mistos de magnésio e alumínio contendo lítio e cálcio como catalisadores para transesterificação etílica**. Doutorado em Engenharia química. UFSCAR. São Carlos. 2013. 108f.

CASTRUITA-de LEÓN, G.; PERERA-MERCADO, Y.; GARCÍA-CERDA, L. A.; MERCADO-SILVA, J. A.; MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I., OLIVARES-MALDONADO, Y.; ALVAREZ-CONTRERAS, L. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of amino-functionalized MCM-48 silica via direct co-condensation at room temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2015. v. 204, p. 156–162.

CECRLE, E.; DEPCIK, C.; DUNCAN, A.; GUO, J.; MANGUS, M.; PELTIER, E.; STAGG-WILLIAMS, S.; ZHONG, Y. Investigation of the Effects of Biodiesel Feedstock on the Performance and Emissions of a Single-Cylinder Diesel Engine. **Energy Fuels**, 2012, n. 26, p. 2331–2341.

CHROBOK, A.; BAJ, S.; PUDLO, W.; JARZEBSKI, A. Supported hydrogensulfate ionic liquid catalysis in Baeyer–Villiger reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, (2009), p. 22–28.

D' AGOSTO, M. A.; DA SILVA, M. A. V., DE OLIVEIRA, C. M.; FRANÇA, L. S.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; DE FREITAS, M. A. V. Evaluating the potential of

the use of biodiesel for power generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 43, 2015, p. 807–817.

DAS, S.; THAKUR, A. J.; DEKA, D. Two-Stage Conversion of High Free Fatty Acid Jatropha curcas Oil to Biodiesel Using Brønsted Acidic Ionic Liquid and KOH as Catalysts. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1-9, 2014.

DE SANTI, V.; CARDELLINI, F.; BRINCHI, L.; GERMANI, R. Novel Brønsted acidic deep eutectic solvent as reaction media for esterification of carboxylic acid with alcohols. **Tetrahedron Letters**, 2012. v. 53, n. 38, p. 5151–5155.

DE SOUSA, L. S.; DE MOURA, C. V. R.; DE OLIVEIRA, J. E.; DE MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, n. 134, 2014, p. 420–428.

DING, H.; YE, W.; WANG, Y.; WANG, Z.; LI, L.; LIU, D.; GUI, J.; SONG, C.; JI, N. Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids. **Energy**, 144, (2018), p. 957-967.

DONG, F.; ZHENGHAO, F.; ZULIANG, L. Functionalized ionic liquid as the recyclable catalyst for Mannich-type reaction in aqueous media. **Catalysis Communications**. v.10, (2009), p. 1267–1270.

DONG, L.-L.; HE, L.; TAO, G.-H.; HU, C.. High yield of ethyl valerate from the esterification of renewable valeric acid catalyzed by amino acid ionic liquids. **RSC Advances**, 2013, v. 3, n. 14, p. 4806-4813.

DOUSTKHAH, E.; ROSTAMNIA, S. Single site supported N -sulfonic acid and N -sulfamate onto SBA-15 for green and sustainable oxidation of sulfides. **Materials Chemistry and Physics**, 2016. v. 177, p. 229–235.

DU, H.; FANG, M.; SONG, L. TAN, Z.; HE, Y.; HAN, X. Effect of Different Reaction Parameters on the Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Acid Ionic Liquid as Catalyst. **Asian J. Chem.** v. 26, n. 22 (2014).

ELHAMIFAR, D.; KAZEMPOOR, S. Synthesis and characterization of ionic liquid based bifunctional periodic mesoporous organosilica supported potassium carbonate as very efficient nanocatalyst for the Knoevenagel condensation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 415, (2016), p. 74–81.

ELUMALAI, V.; DHARMALINGAM, S. Synthesis characterization and performance evaluation of ionic liquid immobilized SBA-15 /quaternised polysulfone composite membrane for alkaline fuel cell. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2016, v. 236, p. 260–268.

ELSHEIKL, Y. A. Optimization of novel pyrazolium ionic liquid catalysts for transesterification of bitter apple oil. **Process Safety and Environmental Protection**, v.92, (2014), p. 828–834.

ELSHEIKL, Y. A.; MAN, BUSTAM, M. A.; YUSUPI, S.; WILFRED, C. D. Bronsted imidazolium liquid ionic: Synthesi and comparison of their catalyst activies as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process. **Energy Conversion and Management**, V. 52, 2011, 804-809.

FAN, M; HUANG, J.; YANG, J.; ZHANG, P. Biodiesel production by transesterification catalyzed by an efficient choline ionic liquid catalyst. **Applied Energy**, 2013. v. 108, p. 333–339.

FAN, M.; LIU, H.; ZHANG, P. Ionic liquid on the acidic organic-inorganic hybrid mesoporous material with good acid-water resistance for biodiesel production. **Fuel**, v. 215, (2018), p. 541–550.

FAN, P.; XING, S.; WANG, J.; FU, J.; YANG, L.; YANG, G.; MIAO, C.; LV, P. Sulfonated imidazolium ionic liquid-catalyzed transesterification for biodiesel synthesis. **Fuel**, v.188, (2017), p. 483–488.

FAUZI, A. H. M; AMIN, N. A. S. An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, (2012), p. 5770–5786.

FENG, Y.; QIU, T.; YANG, J.; LI, L.; WANG, X.; WANG, H. Transesterification of palm oil

to biodiesel using Brønsted acidic ionic liquid as high-efficient and eco-friendly catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, (2017), p. 1222–1229.

FERREIRA, A. O. R. **Propriedades de sílicas híbridas obtidas por co-condensação com HDTMS e TPOAC**. 2016. Mestrado em Engenharia Química. UFSCar. São Carlos. 2015. 99 f.

FUJJI, K.; HAYASHI, S.; KODAMA, H. Synthesis of an Alkylammonium/MagnesiumPhyllosilicate Hybrid Nanocomposite Consisting of a Smectite-Like Layer and Organosiloxane Layers. **Chem. Mater.** 2003, v. 15, p. 1189-1197.

GANESHPURE, P. A.; GEORGE, G.; DAS, J. Brønsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: Study of structure–activity relationship. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 279, (2008), p. 182–186.

GANGA, V. S. R.; ABDI, S. H. R.; KURESHY, R. I.; KHAN, N. H.; BAJAJ, H. C. p-Toluene sulfonic acid (PTSA)-MCM-41 as a green, efficient and reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of jasminaldehyde under solvent-free condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 420, (2016), p. 264–271.

GAO, L.; XU, W.; CHEN, L.; XIAO, G. In-situ synthesis of MCM-41 on ceramic membranes and its application in transesterification as catalyst support for p-toluenesulfonic acid. **J Porous Mater.** (2014), v. 21, p. 667–675.

GUAN, Q.; LEI, T.; WANG, Z.; XU, H.; LIN, L.; CHEN, G.; LI, X.; LI, Z. Preparation of ethyl levulinate from wheat straw catalysed by sulfonate ionic liquid. **Industrial Crops & Products**, v. 113, (2018), p. 150–156.

GUI, J.; CONG, X.; LIU, D.; ZHANG, X.; HU, Z.; SUN, Z. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification. **Catalysis Communications**, v.5, (2004), p. 473–477.

HAN, M.; YI, W.; WU, Q.; LIU, Y.; HONG, Y.; WANG, D. Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid. **Bioresource Technology**, 2009. v. 100, n. 7, p. 2308–2310.

HAYYAN, A; HASHIM, M. A.; HAYYAN, M.; MJALLI, F. S.; ALNASHEF, I. M. A novel ammonium based eutectic solvent for the treatment of free fatty acid and synthesis of biodiesel fuel. **Industrial Crops and Products**, 2013. v. 46, p. 392–398.

HAYYAN, A; HASHIM, M. A.; HAYYAN, M.; MJALLI, F. S.; ALNASHEF, I. M. A new processing route for cleaner production of biodiesel fuel using a choline chloride based deep eutectic solvent. **Journal of Cleaner Production**. v. 65, (2014), p. 246-251.

HE, L.; QUIN, S.; CHANG, T.; SUN, Y.; GAO, X. Biodiesel synthesis from the esterification of free fatty acids and alcohol catalyzed by long-chain Brønsted acid ionic liquid. **Catal. Sci. Technol.**, 2013, v. 3, p. 1102-1107.

HIERRO, I.; PÉREZ, Y.; FAJARDO, M. Supported choline hydroxide (ionic liquid) on mesoporous silica as heterogeneous catalyst for Knoevenagel condensation reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 263, (2018), p. 173–180.

ILIADÉ, P.; MILETTO, I.; COLUCCIA, S.; BERLIER, G. Functionalization of mesoporous MCM-41 with aminopropyl groups by co-condensation and grafting: a physico-chemical characterization. **Res Chem Intermed**, (2012), v. 38, p. 785–794.

JIN, K. J.; ZHANG, T.; JI, J.; ZHANG, M.; ZHANG, M.; TANG, S. Functionalization of MCM-22 by Dual Acidic Ionic Liquid and Its Paraffin Absorption Modulation Properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2015, v. 54, p. 164–170.

KHALIGH, N. G. Introduction 1,1'-butylenebis (3-methyl-3H imidazol-1-ium) Hydrogen Sulfate as an Efficient Binuclear Brønsted Acidic Ionic Liquid for Three-Component and One-Pot Synthesis of Benzo[f]indenoquinoline Derivatives. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, p. 428–438, 2015.

KIM, C.; RYU, H. J.; KIM, S. H.; YOON, J.-J.; KIM, H. S.; KIM, Y. J. Acidity Tunable Ionic Liquids as Catalysts for Conversion of Agar into Mixed Sugars. **Bull. Korean Chem. Soc.**, 2010, v. 31, n. 2.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V. **The Biodiesel Handbook**. Illinois-USA. AOC

Press. 2005.

KOTADIA, D. A.; SONI, S. S. Silica gel supported $-\text{SO}_3\text{H}$ functionalised benzimidazolium based ionic liquid as a mild and effective catalyst for rapid synthesis of 1-amidoalkyl naphthols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 353–354, (2012), p. 44–49.

KOTADIA, D. A.; SONI, S. S. Sulfonic acid functionalized solid acid: an alternative eco-friendly approach for transesterification of non-edible oils with high free fatty acids. **Monatsh Chem**, (2013), v. 144, p. 1735–1741.

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIRADA, T. KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. Organic–silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.70, (2004), p. 135–149.

LEE, Y. R.; LEE, Y. J.; MA, W.; ROW, K. R. Determination of deep eutectic solvents as eco-friendly catalysts for biodiesel esterification from an alcohol-palmitic acid mixture. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 33, n. 8, p. 2337–2341, (2016).

LI, Y.; HU, S.; CHENG, J.; LOU, W. Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35 (2014), p. 396–406.

LI, R.; SONG, H.; WANG, G.; CHEN, J. Efficient and reusable SBA-15-immobilized Brønsted acidic ionic liquid for the ketalization of cyclohexanone with glycol. **RSC Adv.**, 2018, v. 8, p. 7179–7185.

LIMA, A. L.; MBENGUE, A.; GIL, R. A. S. S.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Synthesis of amine-functionalized mesoporous silicabasic catalysts for biodiesel production. **Catalysis Today**. 2014. v. 226, p. 210–216.

LIN, K.-S.; MAI, Y.-J.; LI, S.-R.; SHU C.-W; WANG, C.-H. Characterization and Hydrogen Storage of Surface-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes for Fuel Cell Application Characterization and Hydrogen Storage of Surface-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes for Fuel Cell Application. **Journal of Nanomaterials**. 2012, v. 2012, p. 1–12.

LIU, C.-Z.; WANG, F.; STILES, A.; GUO, C. Ionic liquids for biofuel production: Opportunities and challenges. **Applied Energy**, 2012. v. 92, p. 406–414.

LIU, S.; WANG, Z.; YU, S.; XIE, C. TRANSESTERIFICATION OF WASTE OIL TO BIODIESEL USING BRØNSTED ACID IONIC LIQUID AS CATALYST. **Bull. Chem. Soc. Ethiop.**, 2013, v. 27, n. 2, p. 289-294.

MA, W.; WANG, W.; LIANG, Z.; HU, S.; SHEN, R.; WU, C. Synthesis of novel acidic ionic liquid immobilized on silica. **Kinetics and Catalysis**, 2014. v. 55, n. 5, p. 665–670.

MAN, Z.; ELSHEIKL, Y. A.; BUSTAM, M. A.; YUSUP, S.; MUTALIB, M. I. A., MUHAMMAD, N. A Brønsted ammonium ionic liquid-KOH two-stage catalyst for biodiesel synthesis from crude palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 41, (2013), p. 144–149.

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica**. Doutorado em Engenharia química. UFSCAR. São Carlos. 2006. 157f.

MEDINA MIRANDA, E. L. **Materiales Mesoporosos de Sílice (SBA-15) y Carbón Impregnados con Hidróxidos de Tetraalquilamonio Utilizados para la Obtención de Biodiesel a partir de Aceite Usado**. Maestría en ingeniería - Materiales y procesos. Bogotá, Colômbia. 2015, p. 121.

MELERO, J. A; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 2010. v. 161, n. 3, p. 323–331.

MIAO, J.; WAN, H.; GUAN, G. Synthesis of immobilized Brønsted acidic ionic liquid on silica gel as heterogeneous catalyst for esterification. **Catalysis Communications**, v. 12, (2011), p. 353–356.

MIAO, J.; WAN, H.; SHAO, Y.; GUAN, G.; XU, B. Acetalization of carbonyl compounds catalyzed by acidic ionic liquid immobilized on silica gel. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 348, (2011), p. 77–82.

MONDAL, J.; MODAK, A.; BHAUMIK, A. Highly efficient mesoporous base catalyzed Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile and subsequent noncatalytic Diels–Alder reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 335, (2011), p. 236–241.

MUHAMMAD, N.; ELSHEIKL, Y. A.; MUTALIB, M. I. A.; BAZMI, A. A.; KHAN, R. A.; KHAN, H.; RAFIQ, S.; MAN, Z.; KHAN, I. An overview of the role of ionic liquids in biodiesel reactions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 21, (2015), p 1–10.

NASAB, M. J.; KIASAT, A. R. Covalently anchored 2-amino ethyl-3-propyl imidazolium bromide on SBA-15 as a green, efficient and reusable Brønsted basic ionic liquid nanocatalyst for one-pot solvent-free synthesis of benzopyranopyrimidines under ultrasonic irradiation. **RSC Advances**, 2015. v. 5, n. 92, p. 75491–75499.

OLIVEIRA, E. de. *et al.* Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel as catalyst for the addition of nitromethane to cyclopentenone. 2006. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 5, p. 994–999.

OLKIEWICZ, M.; PLECHKOVA, N. V.; EARLE, M. J.; FABREGAT, A.; STÜBER, F.; FORTUNY, A.; FONT, J.; BENGIOA, C. Biodiesel production from sewage sludge lipids catalysed by Brønsted acidic ionic liquids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, (2016), p. 738–746.

PECHA, J.; SÁNEK, L.; FÜRST, T.; KOLOMAZNÍK, K. A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides. **Chemical Engineering Journal**, 2016. v. 288, p. 680–688.

PENG, H.; SUN, S.; HU, Y.; XING, R.; FANG, D. Clean Procedure for the Synthesis of A-Aminophosphonates Catalyzed by Choline-Based Ionic Liquid. **Heteroatom Chemistry**. v. 26, n. 3, 2015.

QI, J.; LIN, J.; FU, H. One-step production of biodiesel from waste cooking oil catalysed by SO₃H-functionalized quaternary ammonium ionic liquid. **Current Science**, 2016, v. 110, n. 11, p. 2129–2134.

QIU, T.; GUO X.; YANG, J.; ZHOU, L.; LI, L.; WANG, H.; NIU, Y. The synthesis of biodiesel from coconut oil using novel Brønsted acidic ionic liquid as green catalyst. **Chemical Engineering Journal**, 2016, v. 296, p. 71–78.

RÁC, B.; MOLN, A.; FORGO, P.; MOHAI, M; BERTOLI, I. A comparative study of solid sulfonic acid catalysts based on various ordered mesoporous silica materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 2006. v. 244, p. 46–57.

RASHID, S. N.; HAYYAN, A.; HASHIM, M. A. Production of Fatty Acid Methyl Ester from Low Grade Palm Oil Using Eutectic Solvent Based on Benzyltrimethylammonium Chloride. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 210, (2017), p. 1-6.

REDDY, E. R.; SHERMA, M.; CHAUDHARY, J. P.; BOSAMIYA, H.; MEENA, R. One-pot synthesis of biodiesel from high fatty acid *Jatropha curcas* oil using bio-based basic ionic liquid as a catalyst. **Current Science**, v. 106, n. 10, 2014.

ROCQUIN, M.; HENRION, M.; WILLINGER, M.-G.; BERTANI, P; CHETCUTI, M. J.; LOIUS, B.; RITLENG, V. One-step synthesis of a highly homogeneous SBA–NHC hybrid material: en route to single-site NHC–metal heterogeneous catalysts with high loadings. **Dalton Trans.**, 2014, v. 43, p. 3722–3729.

RODRIGUEZ, I.; IBORRA, S.; CORMA, A.; REY, F.; JORDÁ, J. L. MCM-41 – Quaternary organic tetraalkylammonium hydroxide composites as strong and stable Brønsted base catalysts. **Chem. Commun.**, 1999, p. 593–594.

ROSTAMMIA, S.; HASSANKHANI, A.; HOSSIENIA, H. G.; GHOLIPOUR, B.; XIN, H. Brønsted acidic hydrogensulfate ionic liquid immobilized SBA-15:[MPIIm][HSO₄]₂@SBA-15 as an environmentally friendly, metal- and halogen-free recyclable catalyst for Knoevenagel–Michael-cyclization processes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, (2014), p. 463–469.

SALMINEN, E.; KUMAR, N.; VIRTANEN, P.; TENHO, M.; MÄKI-ARVELA, P.; MIKKOLA, J.-P. Etherification of 5-hydroxymethylfurfural to a biodiesel component over ionic liquid modified zeolites. **Topics in Catalysis**, 2013. v. 56, p. 765–769.

SHAGUFTA; AHMADI, I.; DHAR, R., Sulfonic Acid-Functionalized Solid Acid Catalyst in Esterification and Transesterification Reactions. **Catalysis Surveys from Asia**, February 2017.

SILVA, L. L. **Síntese da sílica MCM-41 usando um surfactante catiônico polimerizável e avaliação na transesterificação catalítica**. 2014. Mestrado em Engenharia química. UFSCAR. São Carlos. 2014. 146f.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chem. Rev.**, 2014, v. 114, p. 11060–11082.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUJANDI; PRASETYANTO E. A., PARK S.-E. Synthesis of short-channeled amino-functionalized SBA-15 and its beneficial applications in base-catalyzed reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, (2008), p. 244–251.

SUMIYA, S.; KUBOTTA, Y.; OUMI, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T. Mesoporous silicas containing carboxylic acid: Preparation, thermal degradation, and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, 2010. v. 372, n. 1, p. 82–89.

SUN, J.; YANG, J.; LI, S.; XU, X. Basic ionic liquid immobilized oxides as heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from waste cooking oil. **Catalysis Communications**, v. 83, (2016), p. 35–38.

TANG, B.; LEE, Y. J.; PARK, H. E.; ROW, K. H. Pretreatment of biodiesel by esterification of palmitic acid in Brønsted–Lowry acid based deep eutectic solvents. **Analytical Letters**, v. 47, p. 2443–2450, 2014.

TANG, B.; ZHANG, H.; ROW, K. H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples. **J. Sep. Sci.**, 2015, v. 38, p. 1053–1064.

TAYSUN, M. B.; SERT, E.; ATALAY, F. S. Physical properties of benzyl tri-methyl ammonium chloride based deep eutectic solvents and employment as catalyst. **Journal of Molecular Liquids**. v. 223, (2016). p. 845–852.

TESTA, M. L.; PAROLA, V. LA; VENEZIA, A. M. Transesterification of short chain esters using sulfonic acid-functionalized hybrid silicas: Effect of silica morphology. **Catalysis Today**, 2014, v. 223, p. 115–121.

TROTTER, D. Z.; TODOROVIĆ, Z. B.; ĐOKIĆ-STOJANOVIĆ, D. R.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016. v. 61, p. 473–500.

ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z. Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. **Renewable Energy**. v. 77, (2015), p. 521-526.

VAFAEZADEH, M.; ALINEZHAD, H. Brønsted acidic ionic liquids: Green catalysts for essential organic reactions. **Journal of Molecular Liquids**, 2016, v. 218, p. 95–105.

VAFAEZADEH, M.; DIZICHEH, Z. B.; HASHEMI, M. M. Mesoporous silica-functionalized dual Brønsted acidic ionic liquid as an efficient catalyst for thioacetalization of carbonyl compounds in water. **Catalysis Communications**. v. 41, (2013), p. 96–10.

WAN, H.; WU, Z.; CHEN, W.; GUAN, G.; CAI, Y.; CHEN, C.; LI, Z.; LIU, X. Heterogenization of ionic liquid based on mesoporous material as magnetically recyclable catalyst for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, (2015), p. 127–132.

WANG, J.; GU, S.; PANG, N.; WANG, F.; WU, F. A study of the esterification of caffeic acid with methanol using p-toluenesulfonic acid as a catalyst., **J. Serb. Chem. Soc.** n. 78, v. 7, p. 1023–1034, 2013.

WIREDU, B.; AMARASEKARA, A. S. Synthesis of a silica-immobilized Brønsted acidic ionic liquid catalyst and hydrolysis of cellulose in water under mild conditions. **Catalysis Communications**, v. 48, (2014), p. 41–44.

WU, Y.; LI, Z.; XIA, C. Silica-Gel-Supported Dual Acidic Ionic Liquids as Efficient Catalysts for the Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2016, v. 55, p. 1859–1865.

WU, Z.; LI, Z.; WU, G.; WANG, L.; LU, S.; WANG, L.; WAN, H.; GUAN, G. Brønsted Acidic Ionic Liquid Modified Magnetic Nanoparticle : An Efficient and Green Catalyst for Biodiesel Production. 2014. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2014, v. 53, p. 3040–3046.

XI, L.; CAO, S. Preparation and characterization of the SBA-8-SO₃H mesoporous molecular sieve functionalized with sulfonic acid in the synthesis of n-butyl propionate. **Reac Kinet Mech Cat**, (2010), v. 100, p. 175–185.

XIE, W.; FAN, M. Immobilization of tetramethylguanidine on mesoporous SBA-15 silica: A heterogeneous basic catalyst for transesterification of soybean oil. **Bioresource Technology**, 2013, v. 139, p. 388–392.

XIE, W.; FAN, M. Biodiesel production by transesterification using tetraalkylammonium hydroxides immobilized onto SBA-15 as a solid catalyst. **Chemical Engineering Journal**, 2014, v. 239, p. 60–67.

XIE, W.; HU, L.; YANG, X. Basic Ionic Liquid Supported on Mesoporous SBA-15 Silica as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2015, v. 54, p. 1505–1512.

XIE, W.; QI, C. Interesterification of Soybean Oil and Lard Blends Catalyzed by SBA-15-*pr*-NR 3 OH as a Heterogeneous Base Catalyst. **J. Agric. Food Chem.** 2013, v. 61, p. 3373–3381.

XIE, W.; ZHANG, C. Production of medium-chain structured lipids using dual acidic ionic liquids supported on Fe₃O₄@SiO₂ composites as magnetically recyclable catalysts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 93, (2018), p. 71–78.

XIE, W. ZHAO, L. Aminopropylsilica as an environmentally friendly and reusable catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Fuel**, 2013, v. 103, p. 1106–1110.

XING, H.; WANG, T.; ZHOU, Z.; DAI, Y. Novel Brønsted-Acidic Ionic Liquids for Esterifications. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2005, v. 44, p. 4147-4150.

XIE, W.; YANG, X.; FAN, M. Novel solid base catalyst for biodiesel production: Mesoporous SBA-15 silica immobilized with 1,3-dicyclohexyl-2-octylguanidine. **Renewable Energy**, 2015, v. 80, p. 230–237.

XU, H.; ZHAO, H.; SONG, H.; MIAO, Z.; YANG, J.; ZHAO, J.; LIANG, N.; CHOU, L. Functionalized ionic liquids supported on silica as mild and effective heterogeneous catalysts for dehydration of biomass to furan derivatives. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, (2015), p. 235–241.

YASSAGHI, G.; DAVOODNIA, A.; ALLAMED, S., ZARE-BIDAKI, A.; TAVAKOLI-HOSEINI, N. Preparation, Characterization and First Application of Aerosil Silica Supported Acidic Ionic Liquid as a Reusable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of 2,3-Dihydroquinazolin-4(1H)-ones. **Bull. Korean Chem. Soc.** 2012. v. 33, n. 8, p. 2724–2730.

YIN, J.; WANG, J.; LI, Z.; LI, D.; YANG, G.; CUI, Y.; WANG, A.; LI, C. Deep desulfurization of fuels based on a oxidation/extraction process with acidic deep eutectic solvents. **Green Chem.**, 2015, v. 17, p. 4552–4559.

YUAN, C.; HUANG, Z.; CHEN, J. Basic ionic liquid supported on mesoporous SBA-15: An efficient heterogeneous catalyst for epoxidation of olefins with H₂O₂ as oxidant. **Catalysis communications**, n. 24, 20162, p. 56-60.

YUE, C.; FANG, D.; LIU, L.; YI, T.-F. Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. **Journal of Molecular Liquids**. v.163, (2011), p. 99–121.

ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Effect of Hydrothermal Treatment on Structural and Catalytic Properties of [CTA]-MCM-41 Silica. **Materials**, 2018, v.11, p. 1-11.

ZHANG, H.; LI, H.; PAN, H.; LIU, X.; YANG, K.; HUANG, S.; YANG, S. Efficient production of biodiesel with promising fuel properties from *Koeleria integrifoliola* oil using

a magnetically recyclable acidic ionic liquid. **Energy Conversion and Management**, 138, p 45–53, 2017.

ZHANG, L.; CUI, Y.; ZHANG, C.; WANG, L.; WAN, H.; GUAN, G. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid over Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported onto Fe-Incorporated SBA-15. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2012, v. 51, p. 16590–16596.

ZHANG, P.; SUN, Y. S.; ZHANG, Q.; GUO, Y.; SONG, D. Upgrading of pyrolysis biofuel via esterification of acetic acid with benzyl alcohol catalyzed by Brønsted acidic ionic liquid functionalized ethylbridged organosilica hollow nanospheres. **Fuel**, v. 228, (2018), p. 175–186.

ZHANG, L.; XIAN, M.; HE, Y.; LI, L.; YANG, J.; YU, S.; XU, X. A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols. **Bioresource Technology**, v. 100, (2009), p. 4368–4373.

ZHANG, Q.; LUO, J.; WEI, Y. A silica gel supported dual acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of amidoalkyl naphthols. **Green Chem.**, 2010, v. 12, p. 2246–2254.

ZHANG, P.; LIU, Y. L.; FAN, M.; JIANG, P. Catalytic performance of a novel amphiphilic alkaline ionic liquid for biodiesel production: Influence of basicity and conductivity. **Renewable Energy**, v. 86, (2016), p. 99–105.

ZHAO, H.; BAKER, G. A. Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2013, v. 88, n. 1, p. 3–12.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; WHITTAKER, G. J.; MILLAR, G. J.; ZHU, H. Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using CP / MAS NMR , FTIR , Pyridine-TPD, and TGA. **J. Phys. Chem.**1997. v. 5647, n. 97, p. 6525–6531.

ZHAO, Y.; LONG, J.; DENG, F.; LIU, X.; LI, Z.; XIA, C.; PENG, J. Catalytic amounts of Brønsted acidic ionic liquids promoted esterification : Study of acidity – activity relationship. **Catalysis Communications**, 2009. v. 10, n. 5, p. 732–736.

ZHEN, B.; JIAO, Q.; WU, Q.; LI, H. Catalytic performance of acidic ionic liquid-functionalized silica in biodiesel production. **Journal of Energy Chemistry**, 2014, v. 23, n. 1, p. 97–104.

ZHU, J.; WEI, S.; ZHANG, L.; MAO, Y.; RYU, J.; HALDOLAARACHCHIGE, N.; YOUNG, D. P.; GUO, Z. Electrical and dielectric properties of polyaniline–Al₂O₃ nanocomposites derived from various Al₂O₃ nanostructures. **J. Mater. Chem.**, 2011, v. 21, p. 3952–3959.

ZIARANI, G. M.; SEYEDAKBARI, L.; ASADI, S.; BADIEI, A.; YADAVI, M. Ionic liquid supported nanoporous silica (SBA-IL) as an efficient and heterogeneous catalyst in the domino synthesis of polyhydroquinoline derivatives. **Res Chem Intermed**, (2016), v. 42, p. 499–509.

ZUO, D.; LANE, J.; CULY, D.; SCHULTZ, M.; PULLAR, A.; WAXMAN, M. Sulfonic acid functionalized meopouros SBA-15 catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119, p 342-350, 2013.

APÊNDICE A

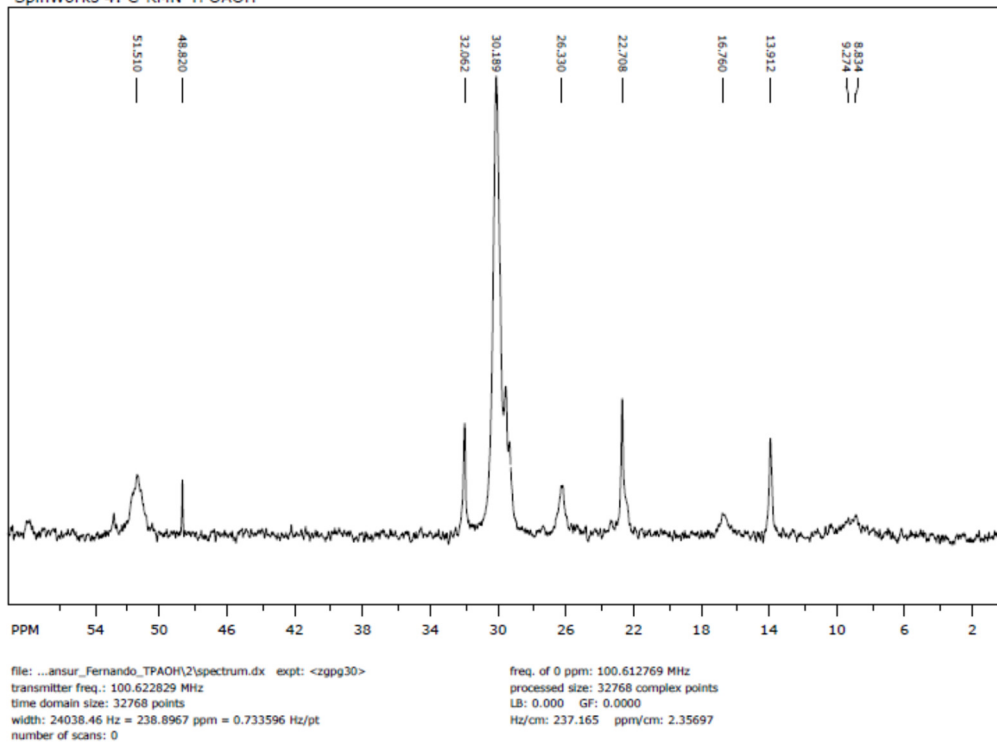
Abaixo segue lista de reagentes usados na síntese dos catalisadores e na transesterificação.

Reagentes	Marca
3-cloropropil-trimetoxisilano	Aldrich
Acetato de metila	Vetec
Acetona	Panreac
Ácido clorídrico	JT Baker
Ácido para-toluenossulfônico monohidratado	Sigma-Aldrich
Álcool etílico	Synth
Álcool metílico	Anidrol
Carbonato de sódio	Reagen
Cloreto de colina	Sigma-Aldrich
Cloreto de dimetiloctadecil[(3-trimetoxisilil)propil]amônio	Aldrich
Cloreto de sódio	Merck
Diclorometano	Neon
Éter etílico	Synth
Hexano	Qhemis
Hidróxido de potássio	Synth
Hidróxido de sódio	Sigma-Aldrich
Imidazol	Sigma-Aldrich
Ortossilicato de tetraetila	Aldrich
Pluoronic P123	Sigma-Aldrich
Silica gel Aerosil	Evonik
Tolueno	Sigma-Aldrich

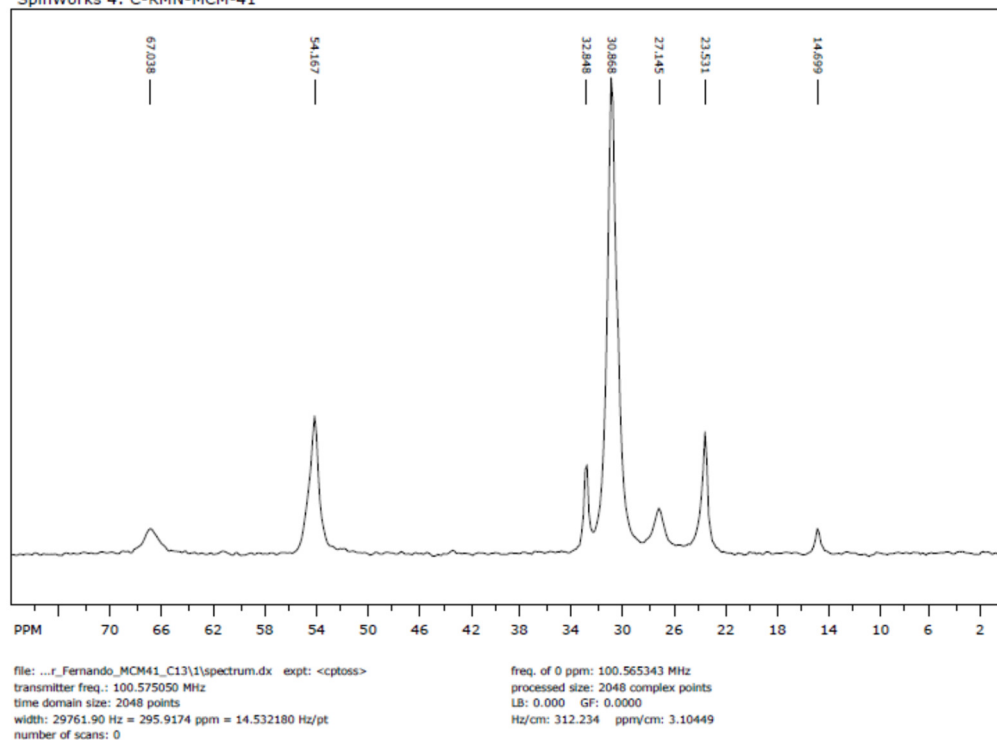
APÊNDICE B

Abaixo seguem os espectrogramas de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C -RMN).

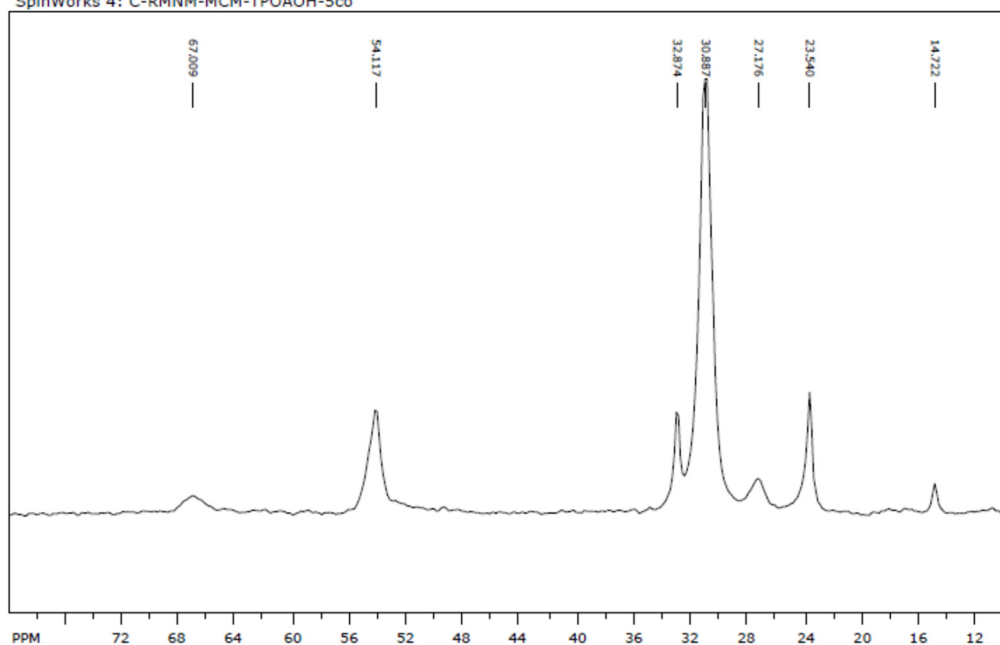
SpinWorks 4: C-RMN-TPOAOH



SpinWorks 4: C-RMN-MCM-41



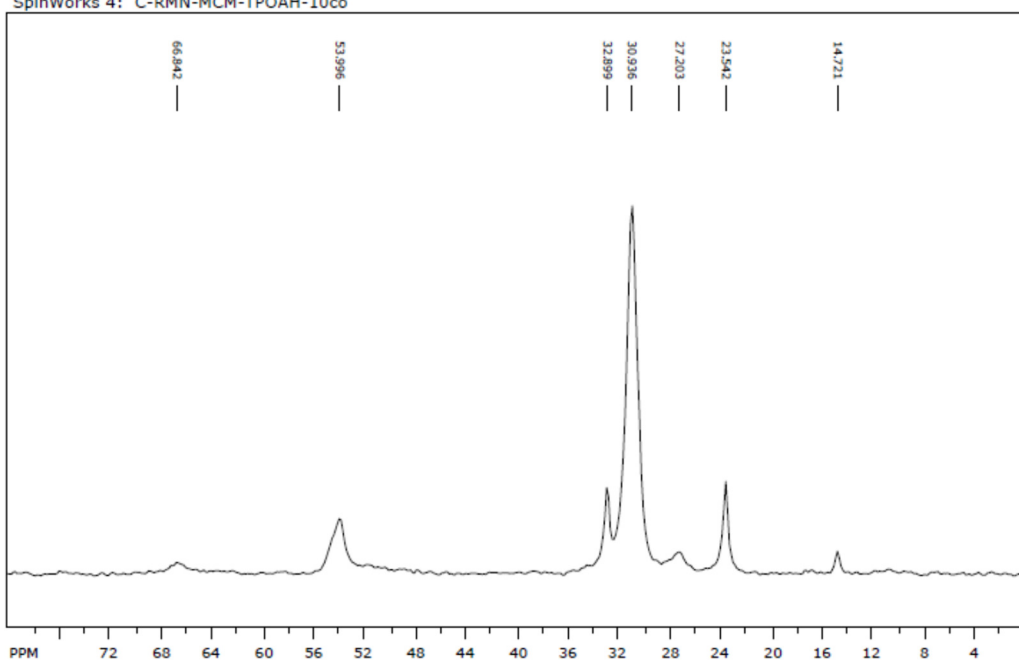
SpinWorks 4: C-RMNM-MCM-TPOAH-5co



file: ...Fernando_TP5A0H5_C13\1\spectrum.dx expt: <cpss>
 transmitter freq.: 100.575050 MHz
 time domain size: 2048 points
 width: 29761.90 Hz = 295.9174 ppm = 14.532180 Hz/pt
 number of scans: 0

freq. of 0 ppm: 100.565343 MHz
 processed size: 2048 complex points
 LB: 0.000 GF: 0.0000
 Hz/cm: 283.004 ppm/cm: 2.81386

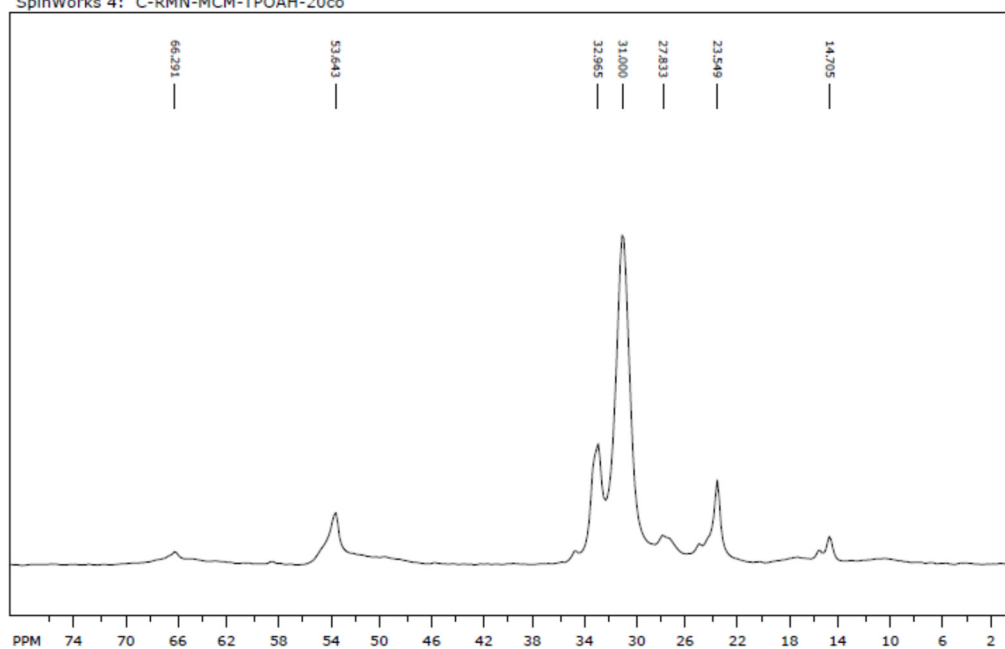
SpinWorks 4: C-RMN-MCM-TPOAH-10co



file: ...ernando_TP5A0H10_C13\1\spectrum.dx expt: <cpss>
 transmitter freq.: 100.575050 MHz
 time domain size: 2048 points
 width: 29761.90 Hz = 295.9174 ppm = 14.532180 Hz/pt
 number of scans: 0

freq. of 0 ppm: 100.565343 MHz
 processed size: 2048 complex points
 LB: 0.000 GF: 0.0000
 Hz/cm: 324.192 ppm/cm: 3.22339

SpinWorks 4: C-RMN-MCM-TPOAH-20co



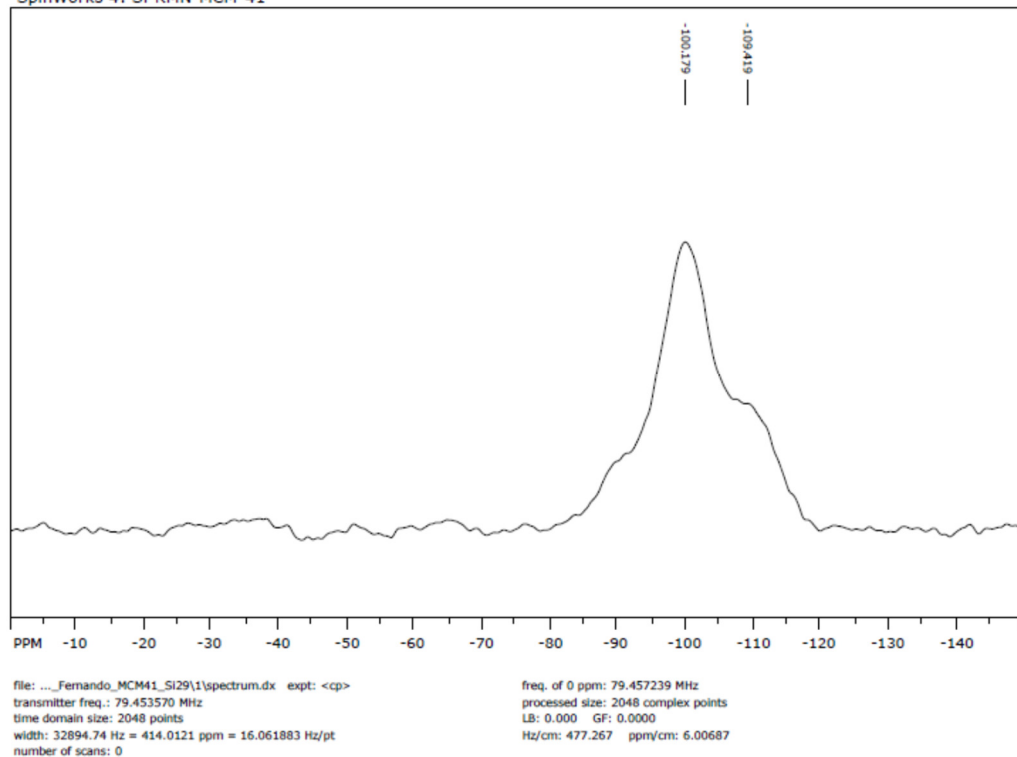
file: ...ernando_TP5A0H20_C13\1\spectrum.dx expt: <cploss>
transmitter freq.: 100.575050 MHz
time domain size: 2048 points
width: 29761.90 Hz = 295.9174 ppm = 14.532180 Hz/pt
number of scans: 0

freq. of 0 ppm: 100.565343 MHz
processed size: 2048 complex points
LB: 0.000 GF: 0.0000
Hz/cm: 317.549 ppm/cm: 3.15733

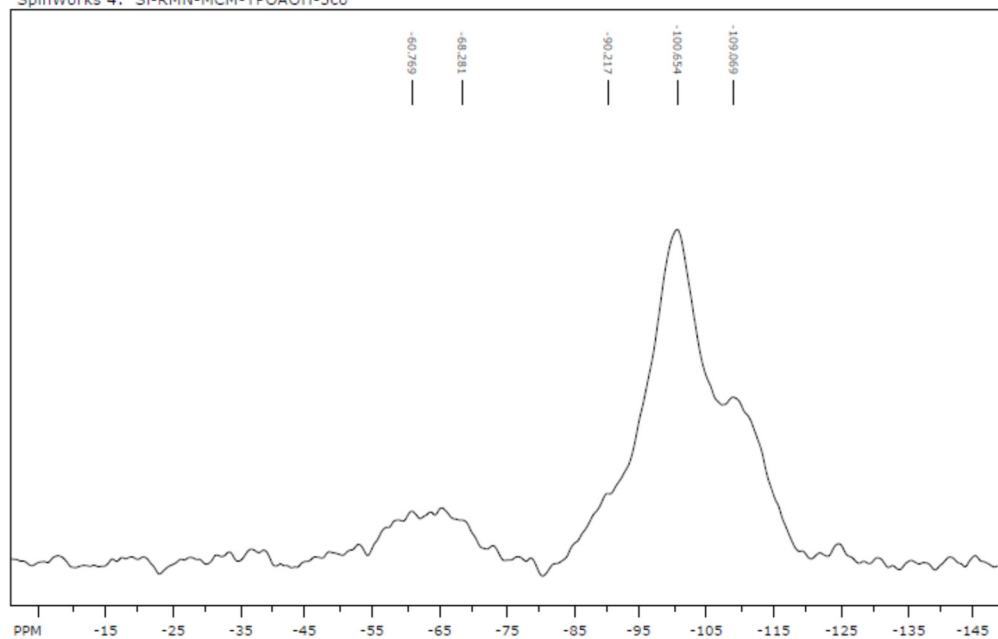
APÊNDICE C

Abaixo seguem os espectrogramas de Ressonância Magnética Nuclear de Sílica (^{29}Si -RMN).

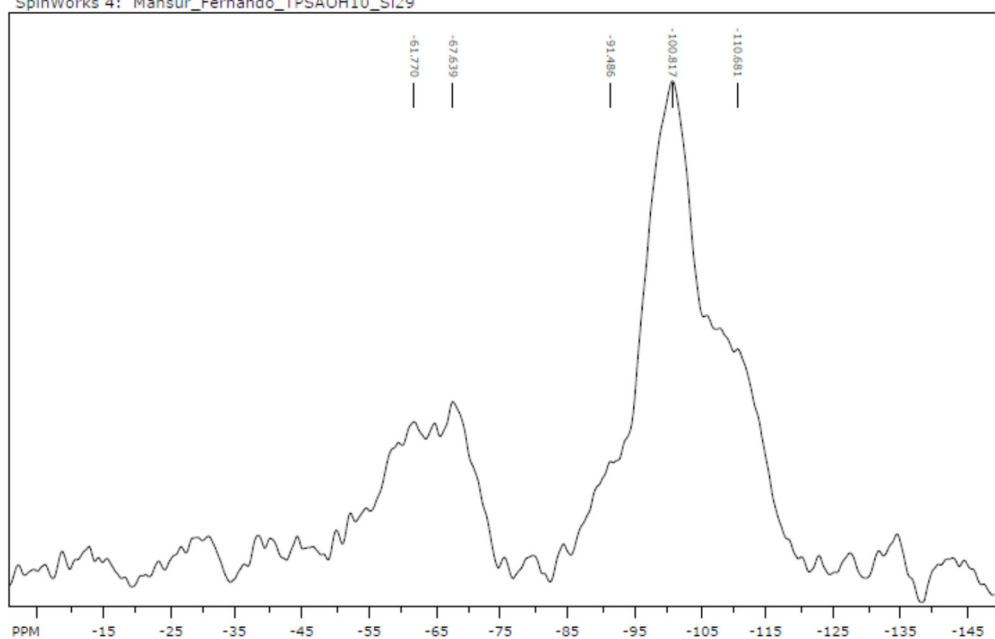
SpinWorks 4: Si-RMN-MCM-41



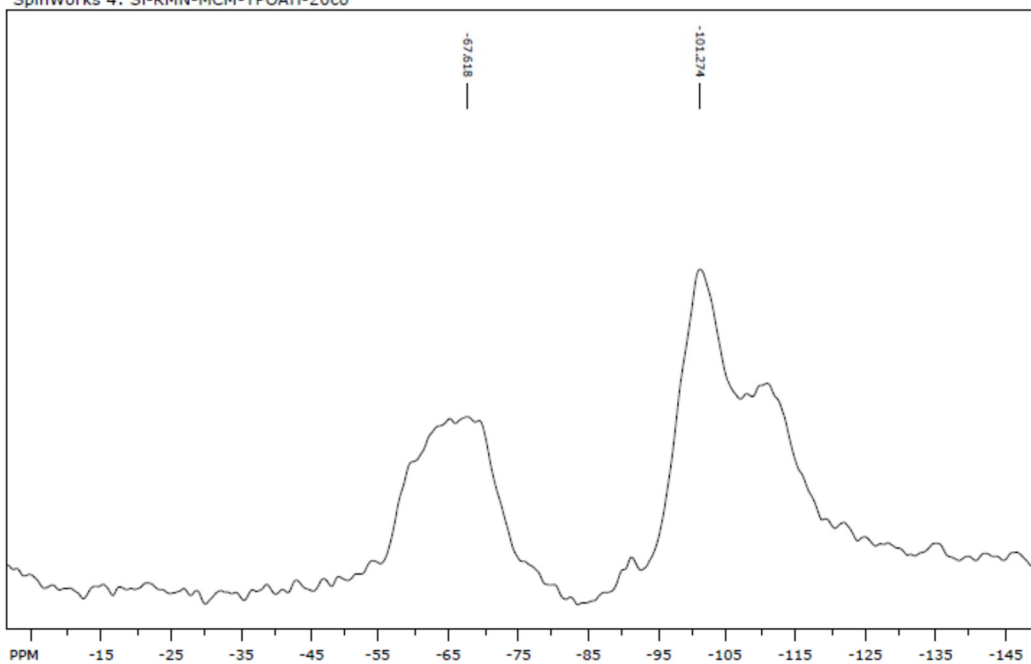
SpinWorks 4: Si-RMN-MCM-TPOAOH-5co



SpinWorks 4: Mansur_Fernando_TPSAOH10_Si29



SpinWorks 4: Si-RMN-MCM-TPOAH-20co



file: ...mando_TPSAOH20_Si29\1\spectrum.dx expt: <cp>
 transmitter freq.: 79.453570 MHz
 time domain size: 2048 points
 width: 32894.74 Hz = 414.0121 ppm = 16.061883 Hz/pt
 number of scans: 0

freq. of 0 ppm: 79.457239 MHz
 processed size: 2048 complex points
 LB: 0.000 GF: 0.0000
 Hz/cm: 472.862 ppm/cm: 5.95142