



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



**TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS E
ESTUDO CINÉTICO USANDO A SÍLICA CTA-MCM-41**

Luana do Nascimento Rocha de Paula

SÃO CARLOS-SP

2020

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

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS E
ESTUDO CINÉTICO USANDO A SÍLICA CTA-MCM-41

Luana do Nascimento Rocha de Paula

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, na área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS-SP

2020

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE LUANA DO NASCIMENTO ROCHA DE PAULA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 28 DE FEVEREIRO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Janaina Fernandes Gomes
UFSCar



Laura Lorena da Silva
UNESP

Em especial, dedico este trabalho A Deus, por todas as vezes que em que Ele me fez forte, mesmo quando eu parecia tão frágil. À minha mãe, Helena, pelo alicerce de caráter e honestidade e ao meu marido, Gustavo, meu amor para toda a vida, por todo o apoio que me alavanca cada dia à voos mais altos.

AGRADECIMENTOS

Sou grata à Deus por todas as vezes que iluminou meu caminho com oportunidades e desafios, afinal, não há ninguém melhor que Ele para saber o que podemos enfrentar. Aos meus pais, Rafael (*in memoriam*) e Helena, meu agradecimento especial, pelo seu esforço durante todos esses anos, para me fazer chegar onde cheguei. Aos meus avós (*in memoriam*), Margarida, Manoel e Sebastião, pelos exemplos dados sem jamais deixar a ternura e o carinho de lado. Ao meu irmão, Lucas, e ao meu sobrinho, Raphael, que mesmo distantes se fazem presentes no meu coração.

Ao meu marido, Gustavo, por todo amor, carinho, cumplicidade e palavras de verdade nos momentos necessários. Por ser meu confidente e pelo dom de me fazer feliz apenas com um sorriso. Além, é claro, de toda a ajuda a mim prestada durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Dilson Cardoso, meu orientador do mestrado, pessoa a qual continuo admirando pela dedicação, pelo amor à profissão além da disposição e prazer de sempre nos tirar uma dúvida. Meu muito obrigada pela oportunidade de trabalhar com o senhor, pelo apoio demonstrado, pela paciência e inspiração.

Ao pessoal do grupo, à Karen, M^a Eduarda, Janaina, Iago, Juliana, Hérica, Deise e Kele, por sempre me prestarem ajuda e apoio e também por muitas risadas, principalmente após a semana de seminários.

À Ludimila e Letícia, pelo compartilhamento não só da amizade, mas também de noites incansáveis de estudo e trabalhos, sempre com bom humor.

Aos meus amigos de graduação e vida, Anne, Elvis, Vanessa, Rafaela, Joelma, Thayse, Jayuri, Maysa e Lucimara, que mesmo distantes, sempre tentam se manter presentes.

À Prof.^a Dr.^a Meiry, por todas as recomendações e ajuda, pela amizade formada e apoio demonstrado.

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro e ao Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar), pela estrutura disponibilizada. Aos colegas do LabCat, pelo apoio e cafés diários.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a minha dissertação.

RESUMO

A síntese do biodiesel, por meio da transesterificação, ocorre industrialmente na presença de catalisadores homogêneos básicos, onde são necessárias etapas extras, como lavagem e neutralização do produto final devido à dificuldade de separação do catalisador, o que não ocorre em rotas heterogêneas. Nesse sentido, a utilização de sílicas híbridas mesoporosas contendo cátions orgânicos, como catalisadores heterogêneos, é bastante eficaz na reação de transesterificação, uma vez que a presença de sítios silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) eleva a sua atividade catalítica. Portanto, o objetivo deste trabalho foi a síntese de sílicas básicas e sua posterior aplicação na transesterificação de diferentes ésteres etílicos, como reações modelo, com o intuito de verificar a influência do tamanho da cadeia do éster na reação além do ajuste de modelos cinéticos e determinação dos parâmetros de cada uma das reações. Os catalisadores foram sintetizados utilizando a síntese clássica da CTA-MCM-41 e também com o monômero acrilato de 2-etil-hexila, com uma razão monômero/surfactante igual a 0,2 e método de irradiação pós-síntese. Os modelos cinéticos foram ajustados às reações utilizando apenas a CTA-MCM-41 como catalisador. Por difratometria de raios-X (DRX) foi possível verificar a formação da estrutura hexagonal dos poros à longo alcance e a expansão do canal da sílica irradiada. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que os catalisadores não diferem em morfologia e que possuem tubos cilíndricos ordenados em uma única direção. Além disso, a termogravimetria (TG), a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) e a análise elementar (CHN), confirmaram a presença do monômero na sílica irradiada. Também foi constatado que o aumento do tamanho da cadeia do éster das reações modelo implica na redução da atividade catalítica devido, provavelmente, tanto a efeitos indutivos quanto a restrições difusionais com o aumento do tamanho da cadeia carbônica. O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste às cinéticas reacionais, e a partir dele foram obtidas energias de ativação para cada uma das reações que variaram entre 41,29-48,30 kJ/mol conforme houve o aumento da cadeia carbônica (acetato de etila à pentanoato de etila). Esses valores se mostraram dentro da faixa da literatura para transesterificação de monoésteres usando catalisadores heterogêneos básicos.

Palavras-chave: CTA-MCM-41, transesterificação, ésteres etílicos e modelagem cinética.

ABSTRACT

The synthesis of biodiesel, through transesterification, occurs industrially in the presence of basic homogeneous catalysts, where others steps are necessary, such as washing and neutralization of the final product due to the difficulty in separating the catalyst, which does not occur in heterogeneous routes. In this sense, the use of mesoporous hybrid silicas containing organic cations, as heterogeneous catalysts, is very effective in the transesterification reaction, since the presence of siloxide sites ($\equiv\text{SiO}^-$) increases their catalytic activity. Therefore, the objective of this work was the synthesis of basic silicas and their subsequent application in the transesterification of different ethyl esters, as model reactions, in order to verify the influence of the size of the ester chain in the reaction in addition to the adjustment of kinetic models and determining the parameters of each reaction. The catalysts were synthesized using the classic synthesis of CTA-MCM-41 and also with the 2-ethylhexyl acrylate monomer, in a monomer / surfactant ratio equal to 0.2 and with the post-synthesis irradiation method. The kinetic models were adjusted to the reactions using only CTA-MCM-41 as a catalyst. By X-ray diffractometry (XRD) it was possible to verify the formation of the hexagonal structure of the silicas and the expansion of the irradiated silica channel. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy showed that the catalysts do not differ in morphology and that they have cylindrical tubes ordered in a single direction. In addition, thermogravimetry (TG), spectroscopy in the infrared region (FTIR-ATR) and elementary analysis (CHN), confirmed the presence of the monomer in the irradiated silica. It was also found that the increase in the size of the ester chain of the model reactions implies a reduction in catalytic activity, probably due to both inductive effects and diffusion restrictions with the increase in the size of the carbon chain. The pseudo-first order model showed better adjustment to the reaction kinetics, and activation energies were obtained for each of the reactions, which varied between 41.29-48.30 kJ / mol as the carbon chain (acetate-pentanoate). These values were found to be within the range of the literature for transesterification of monoesters using basic heterogeneous catalysts.

Keywords: CTA-MCM-41, transesterification, ethyl esters and kinetic modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transesterificação de um triglicerídeo com um álcool.....	18
Figura 2 - Ajuste da reação convencional ao modelo de ordem global 1 (a) e da reação utilizando irradiação por micro-ondas ao modelo de ordem global 3 (b).	21
Figura 3 - Número de moles do acetato de etila em função do tempo em diferentes temperaturas e ajustados ao modelo A por Dossin, Reyniers e Marin (2006).	23
Figura 4 - Ajuste aos modelos de Langmuir-Hishelwood (LH) e pseudo-homogêneo (PS) aos pontos experimentais de Bozek-Winkler e Gmehling (2006).	24
Figura 5 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo básico.	25
Figura 6 - Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S. a) MCM-41; b) MCM-48; c) MCM-50.....	27
Figura 7 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da MCM-41 e sua representação do arranjo hexagonal de poros em uma dimensão.....	28
Figura 8 - Estrutura da CTA-MCM-41 (a) e conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador CTA-MCM-41.	29
Figura 9 - Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol (1:6) em função do uso do catalisador CTA-MCM-41; 10% (m/m), 50 °C, 2 h de reação.....	30
Figura 10 - Conversão de monoésteres empregando o catalisador CTA-MCM-41 para diferentes razões álcool/éster a 40 °C e com 3 h de reação.....	31
Figura 11 - Esquema de polimerização “in situ”.....	32
Figura 12 - Atividade catalítica da CTA-MCM-41 em função do uso e da razão estireno/CTABr.	32
Figura 13 - Conversão da transesterificação do acetato de etila com metanol utilizando a CTA-MCM-41 modificada com monômeros; (a) metacrilatos de butila (MB) e dodecila (MD) ; (b). acrilato de butila (B) e 2 etil-hexila (H).	34
Figura 14 – Diagrama de blocos do processo de síntese da CTA-MCM-41.....	37
Figura 15 – Diagrama de blocos do processo de síntese da CTA-MCM-41 irradiada.....	38
Figura 16 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de irradiação do material com UVC.	39
Figura 17 - Transesterificação de monoésteres.	42
Figura 18 - Reator utilizado para avaliação catalítica (a) e esquema do reator utilizado (b). .	43
Figura 19 - Coleta das alíquotas e filtração em microfiltro (Millex – LG 0,20 µm/ 13 mm de diâmetro) com membrana de politetrafluoretileno (PFTE).	43

Figura 20 - Cromatógrafo a gás Shimadzu GC- 2010 utilizado nas análises.....	44
Figura 21 - Difractogramas das sílicas CTA-MCM-41 (a) e da sílica irradiada (b).	49
Figura 22 - Espectros na região do infravermelho das sílicas: CTA-MCM-41 (a); sílica contendo razão monômero/surfactante igual a 0,2 não irradiada (b) e irradiada (c) ; sílica contendo razão monômero/surfactante igual a 0,59 não irradiada (d) e irradiada (e)	50
Figura 23 - Termogramas e curvas de derivada da perda de massa da CTA MCM-41 (a) e da sílica irradiada com razão monômero/surfactante igual a 0,2. (b).....	51
Figura 24 - Micrografias das sílicas: CTA-MCM-41 com ampliações de 20.000 x (a) e 100.000 x (b); irradiada com ampliações de 20.000x (c) e 100.000 x (d).....	54
Figura 25 - Micrografias de transmissão da CTA-MCM-41 (a) e da sílica irradiada com (b).	55
Figura 26 - Distribuição da distância interplanar correspondente ao plano (100) (d100) da CTA-MCM-41.....	56
Figura 27 - Conversão (a) e derivada das curvas cinéticas (b) da transesterificação de diferentes monoésteres utilizando a CTA-MCM-41.	56
Figura 28 - Conversão (a) e derivada das curvas cinéticas (b) da transesterificação de diferentes monoésteres utilizando a sílica irradiada.	57
Figura 29 - Ajuste ao modelo de primeira-ordem e irreversível da transesterificação do acetato de etila (a); propionato de etila (b); butirato de etila (c) e pentanoato e etila (d).	60
Figura 30 - Curva $\ln k$ versus $1/T$ para o cálculo da energia de ativação, utilizando o modelo de primeira ordem irreversível.	62
Figura 31 - Ajuste ao modelo de pseudo-primeira-ordem da transesterificação do acetato de etila (a); propionato de etila (b); butirato de etila (c) e pentanoato e etila (d).	63
Figura 32 - Curva $\ln k$ versus $1/T$ para o cálculo da energia de ativação, utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores aplicados em transesterificação de triglicerídeos.	19
Tabela 2 - Velocidades de reação baseadas no mecanismo de Eley-Rideal por Dossin, Reyniers e Marin (2006).	22
Tabela 3 - Modelos escolhidos por Dossin, Reyniers e Marin (2006).	22
Tabela 4 - Modelos utilizados por Bozek-Winkler e Gmehling (2006).	24
Tabela 5 - Condições de configuração do cromatógrafo a gás.	44
Tabela 6 - Valores de concentração inicial do éster, massa de catalisador e volume de mistura reacional para cada uma das reações.	46
Tabela 7 - Distâncias interplanares correspondentes ao plano (100) da CTA-MCM-41 e da sílica irradiada.	50
Tabela 8 - Regiões de perda de massa das sílicas sintetizadas.	52
Tabela 9 - Perda de massa (%) nas regiões dos materiais sintetizados.	53
Tabela 10 - Razão molar monômero/surfactante da mistura reacional ($R_{\text{mistura reacional}}$) e do sólido ($R_{\text{sólido}}$), média da razão molar C/N, % mássicas de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos da análise elementar da CTA-MCM-41 e da sílica irradiada.	53
Tabela 11 - Parâmetros de ajuste da curva hiperbólica e valores do TOF0 para as diferentes reações, na temperatura de 40 °C, utilizando a CTA-MCM-41 como catalisador.	58
Tabela 12 - Parâmetros de ajuste da curva hiperbólica e valores do TOF0 para as reações, na temperatura de 40 °C, utilizando a sílica irradiada como catalisador.	58
Tabela 13 - Difusividades, constantes de acidez (K_a) e pK_a dos ácidos carboxílicos correspondentes em água a 25 °C.	59
Tabela 14 - Constante de velocidade direta e coeficiente de correlação para cada uma das reações, para o modelo de primeira ordem irreversível.	61
Tabela 15 - Energia de ativação e coeficientes de correlação para o modelo de primeira ordem irreversível.	62
Tabela 16 - Constante de velocidade direta e coeficiente de correlação para cada uma das reações, para o modelo de pseudo-primeira ordem.	64
Tabela 17 - Energia de ativação e coeficientes de correlação para o modelo de pseudo-primeira ordem.	65

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

C_{A0} - Concentração inicial dos ésteres

CTA^+ - cátion cetiltrimetilamônio

CTABr - Brometo de cetiltrimetilamônio

CTA-MCM-41 - sílica híbrida sintetizada com CTABr

d_{100} - Distância interplanar (nm) referente ao plano de difração (100)

DRX - Difractometria de raios X

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

M41S - Família de materiais mesoporosos (MCM-41, MCM-48 e MCM-50)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

\overline{TOF}_0 - Turnover frequency: atividade catalítica por quantidade de sítios em $t = 0$ min

TEOS - Ortossilicato de tetraetila

B100 – Biodiesel puro

NO_x – Óxidos nítricos

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

NH_4OH – Hidróxido de amônio

UVC – Radiação ultravioleta

FTIR-ATR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier utilizando um acessório de espectroscopia de refletância total atenuada

TG – Termogravimetria

CHN – Análise química elementar para determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

$(dx/dt)_{t=0}$ – Taxa de reação no tempo zero

m_{cat} – Massa do catalisador

E_a – Energia de ativação

K_a – constante de acidez

pK_a - Valor negativo do logaritmo da constante de acidez (cologaritmo)

k – constante de velocidade da reação

LCE-DEMA – Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais

PFTE – Politetrafluoretileno

FID – Detector de ionização de chamas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Biodiesel	16
2.2. Transesterificação	18
2.3. Modelagem da transesterificação e determinação dos parâmetros cinéticos	21
2.4. Mecanismo reacional da catálise heterogênea básica	25
2.5. Peneiras Moleculares	25
2.6. Família M41S	26
2.7. MCM-41	27
2.8. Basicidade da MCM-41	29
2.9. Inserção de monômeros polimerizados na MCM-41	31
3. OBJETIVOS	36
3.1. Objetivos Específicos	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. Síntese das sílicas híbridas CTA-MCM-41	37
4.2. Síntese da sílica irradiada com UVC	38
4.3. Técnicas de caracterização	39
4.3.1. Difratomia de raios-X (DRX).....	39
4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR).....	40
4.3.3. Termogravimetria (TG)	40
4.3.4. Análise química elementar (CHN)	41
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	41
4.4. Avaliação catalítica	42
4.5. Análise cromatográfica	43
4.6. Cálculo do TOF (<i>turnover frequency</i>)	44
4.7. Modelos utilizados e determinação dos parâmetros cinéticos	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Difratomia de raios X (DRX)	49
5.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)	50
5.3. Termogravimetria	51

5.4.	Análise elementar (CHN)	53
5.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
5.6.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	55
5.7.	Avaliação Catalítica	56
5.8.	Modelagem e determinação dos parâmetros cinéticos	60
6.	CONCLUSÕES	66
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8.	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A	74
	APÊNDICE B	75
	APÊNDICE C	76
	APÊNDICE D	79

1. INTRODUÇÃO

O agravamento da crise ambiental, com questões relacionadas ao aquecimento global, redução das reservas de combustíveis fósseis e preocupações com a emissão de gases de efeito estufa, tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas sobre energias provenientes de fontes renováveis (CHUA et al., 2019; XU et al., 2014). Combustíveis derivados dessas fontes aparecem como uma alternativa interessante devido ao seu menor nível de poluição, quando comparados aos combustíveis fósseis, e menor quantidade de emissão de substâncias químicas nocivas, como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos e compostos sulfurados (LIMA; RONCONI; MOTA, 2016; DEMIRBAS, 2009). Nesse contexto, o biodiesel aparece como um combustível líquido renovável, considerado como uma alternativa ao diesel do petróleo (ALCAÑIZ-MONGE; TRAUTWEIN; MARCO-LOZAR, 2013; TAN et al., 2019).

A síntese do biodiesel, através da reação denominada transesterificação, ocorre industrialmente na presença de catalisadores homogêneos básicos, onde são necessárias etapas extras, como lavagem e neutralização do produto final devido à dificuldade de separação do catalisador, o que não ocorre em rotas heterogêneas. Na indústria, tem sido predominante o uso do metóxido de sódio (CH_3ONa) devido à sua alta eficiência e bom custo-benefício (GÓMEZ; ROMERO; CALLEJO, 2013). Entretanto, a separação de catalisadores homogêneos do meio reacional e sua reutilização geralmente não são possíveis, sendo necessárias várias etapas de lavagem para remover o catalisador dos produtos, resultando em grande consumo de água e geração significativa de resíduos. Processos heterogêneos, por sua vez, minimizam a geração de efluentes, facilitando a purificação do produto e permitindo a reutilização do catalisador. (LIMA; RONCONI; MOTA, 2016).

A utilização de sílicas híbridas mesoporosas contendo cátions orgânicos, como catalisadores heterogêneos, é bastante eficaz na reação de transesterificação, uma vez que a presença de sítios silóxi eleva a sua atividade catalítica (MARTINS et al., 2006). Kubota et al., (2004) foram os primeiros a relatar que a peneira molecular CTA-MCM-41 (com a presença do surfactante) possui sítios básicos ativos devido à presença de ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$). Como os mesoporos estão ocluídos, a reação ocorre na boca dos poros e na superfície externa (ALKIMIM; SILVA; CARDOSO, 2017), abrindo novas perspectivas para a sua aplicação, apesar da grande perda de estabilidade devido a lixiviação do cátions CTA⁺ conforme sugerido por Martins et al. (2006).

A seleção e avaliação de uma grande quantidade de catalisadores, para a produção de biodiesel utilizando óleos vegetais, é lenta devido à necessidade de quantificar e identificar os

subprodutos gerados na reação (glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos não reagidos). Uma alternativa viável é o uso de reações ou moléculas modelo, que são similares em suas características químicas à transesterificação de óleos vegetais, mas geram uma quantidade pequena de subprodutos (ou nem mesmo geram), tornando mais rápida a quantificação dos produtos gerados, além de utilizar condições cromatográficas mais brandas, já que são compostos mais simples (LÓPEZ et al., 2005). Estudos realizados pelo grupo mostram atividade similares para as sílicas híbridas MCM-41 tanto nas reações com óleo quanto utilizando o acetato de etila como molécula modelo (SILVA, 2018). Na literatura algumas moléculas modelos são encontradas, como a triacetina (ZIĘBA et al., 2010), a trioleína (WANG; CHEN, 2016) e a tricaprilina (BANDYOPADHYAY; TSUNOJI; SANO, 2017; CHANTRASA; PHLERNJAI; GOODWIN, 2011), que diferem dos ácidos graxos dos óleos vegetais apenas em tamanho apresentado e simplicidade química e estrutural (DELESMA et al., 2017). Entretanto, dessas moléculas modelo citadas, quando comparadas aos ésteres etílicos, possuem a desvantagem da formação de glicerol durante a reação, tornando a obtenção dos dados da cromatografia a gás ainda um pouco complicada.

O estudo da cinética da transesterificação tem sido abordado com mais frequência na catálise homogênea (DOSSIN; REYNIERS; MARIN, 2006) seja utilizando líquidos iônicos para transesterificação do acetato de metila (PENG et al., 2013) ou catalisadores heterogêneos mais comuns como KOH (DARNOKO; CHERYAN, 2000) e NaOH (REYERO et al., 2015) para transesterificação de óleos vegetais, provavelmente devido a maior simplicidade dos modelos utilizados, considerando a mistura de reação como um meio homogêneo e limitando as equações cinéticas a uma ou duas expressões de velocidade de reação (REYERO et al., 2015). Os mecanismos pseudo-homogêneos (HP) apesar de não considerarem qualquer fenômeno de adsorção, Eley-Rideal (ER) e Langmuir-Hinshelwood (LH), têm sido utilizados para descrever reações heterogêneas básicas com maior exatidão (VAN DE STEENE; DE CLERCQ; THYBAUT, 2014), como na utilização de resinas de troca iônica para o estudo cinético da transesterificação do acetato de butila e metanol (ALI et al., 2011; XU et al., 2008) e na obtenção de parâmetros cinéticos da reação entre acetato de etila e metanol catalisada por MgO (DOSSIN; REYNIERS; MARIN, 2006). No entanto, nenhum estudo cinético envolvendo sílicas básicas, como catalisadores, para diferentes ésteres foi verificado na literatura.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar sílicas básicas e aplicar na transesterificação de diferentes ésteres etílicos, como reações modelo de transesterificação, com o intuito de verificar a influência do tamanho da cadeia do éster na reação além do ajuste de modelos cinéticos e determinação dos parâmetros de cada uma das reações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

De uma forma sucinta, o biodiesel é um monoéster alquílico produzido a partir de matéria-prima natural e renovável como óleos vegetais ou gorduras animais. O biodiesel resultante é bastante semelhante ao diesel à base de hidrocarbonetos em suas principais características e pode ser misturado em qualquer proporção com esse mesmo óleo para criar uma mistura estável de biodiesel (ABBASZAADEH et al., 2012).

Como combustível, o biodiesel apresenta algumas características vantajosas em relação ao diesel de petróleo, tais como: ausência de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de poluentes, HC e CO; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (LIMA; RONCONI; MOTA, 2016; DEMIRBAS, 2009; HILL et al., 2006). Entretanto, o biodiesel também apresenta algumas desvantagens, como: custo de produção relativamente elevado; emissão dos óxidos nítricos (NO_x); tendência à oxidação quando exposto ao ar; e quanto às suas propriedades de fluxo (viscosidade, por exemplo) quando utilizado em locais de clima frios (ABBASZAADEH et al., 2012; SHIRNESHAN, 2013).

Embora o biodiesel seja geralmente considerado um substituto para todo ou parte do óleo diesel à base de petróleo, existem alguns pontos importantes que precisam ser considerados ao examinar o biodiesel puro, substituindo o diesel convencional ou quando ele é misturado a este, como descrito a seguir (ABBASZAADEH et al., 2012):

1. Antiespumante: O biodiesel puro (B100) possui excelentes propriedades anti-espuma, melhor que o diesel de petróleo. Isso permite e garante o enchimento rápido dos veículos, sem possíveis vazamentos ou transbordamentos de espuma.

2. Número de cetano: O número de cetano do biodiesel geralmente varia entre 45 e 70, em comparação com 40 e 52 para combustíveis típicos de diesel de petróleo. O número de cetano do biodiesel depende da distribuição de ácidos graxos nos óleos ou gorduras originais. Os ácidos graxos mais longos e mais saturados levam a um maior número de cetano.

3. Estrutura química: O biodiesel é uma combinação de pequena faixa de moléculas, tipicamente ésteres de ácidos graxos de C12, C14, C16, C18 e C22, enquanto o diesel é uma mistura complexa de uma ampla gama de hidrocarbonetos de C12 a C25, constituída por parafinas, naftenos e aromáticos, bem como uma variedade de compostos orgânicos contendo

nitrogênio e enxofre. O biodiesel é predominantemente formado por ésteres de hidrocarbonetos de cadeia linear, enquanto o diesel contém estruturas em anel, como moléculas aromáticas.

4. Teor de oxigênio: O biodiesel geralmente contém 11% de oxigênio, pois o éster que leva a uma combustão mais suave, reduz o conteúdo de energia e torna o biodiesel polar, por meio de ligações de hidrogênio e hidroxilas (–OH). A polaridade fornece propriedades de solvência, detergência, capacidade de umidade (aderência aos metais como lubrificante) e condutividade. O diesel não contém oxigênio.

5. Propriedades de fluxo a frio: para combustíveis diesel, cada componente tem sua própria temperatura de cristalização, portanto a solidificação é um processo gradual, enquanto o biodiesel B100 tende a ser uma mistura muito mais simples, contendo relativamente poucos componentes, de modo que um ou dois componentes tendem a dominar, e a solidificação é muito mais rápida e difícil de controlar.

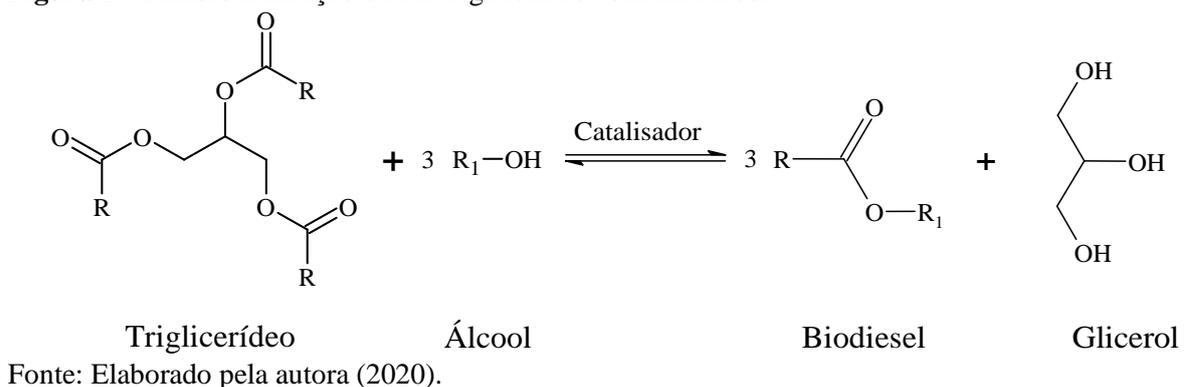
6. Condutividade: O biodiesel puro, devido à sua polaridade, possui excelente condutividade, e, portanto, reduz o risco de faíscas e incêndios induzidos por estática.

7. Corrosão: A absorção de água juntamente com a presença de oxigênio tende a contribuir para o aumento da corrosão, mas isso é combatido pela capacidade de molhabilidade que reduz a transferência de oxigênio para as superfícies metálicas. O teste de corrosão do cobre se concentra em compostos de enxofre que são agressivos ao cobre e algumas ligas metálicas que ele faça parte. O enxofre e, especificamente, suas formas corrosivas, estão ausentes no biodiesel, e a conformidade com os limites de especificação do diesel é facilmente alcançada. No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi lançado em 2004, com intuito de estimular a produção viável de biocombustíveis, tendo como ênfase a inclusão social e o desenvolvimento regional. A partir do dia 13 de janeiro de 2005, foram introduzidos os biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei 11.097, que estabeleceu o uso opcional mínimo de mistura de 2% de biocombustível ao diesel de petróleo chamado de B2. Em 2008 o uso do B2 tornou-se obrigatório nos postos de todo o país, havendo a partir de então um aumento desse percentual de adição com o passar dos anos e, logo, um aumento gradual da produção de biodiesel no país. Desde setembro de 2019 houve a elevação desse percentual mínimo de 10 para 11% (B11), com a perspectiva de aumento gradativo de até 15% (B15) em 2023. Atualmente, cerca de 80% do biodiesel produzido no Brasil é proveniente do óleo de soja (ANP, 2019).

2.2. Transesterificação

O principal método de síntese de biodiesel é a transesterificação. Nesse processo, um triglicerídeo reage com um álcool, na presença de um catalisador, dando origem a uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol. Na prática, o excesso de álcool é comumente usado para mudar o equilíbrio em direção aos produtos (LIMA; RONCONI; MOTA, 2016). A Figura 1 apresenta o esquema global da síntese do biodiesel.

Figura 1 - Transesterificação de um triglicerídeo com um álcool.



Álcoois como metanol e etanol são normalmente usados na transesterificação para a produção de biodiesel. Apesar da produção comercial de metanol ainda ser oriunda de combustíveis fósseis baseados em gás de síntese que geralmente contém CO e H₂ com pequenos traços de CO₂ (ALI; ABDULLAH; MOHAMED, 2015), esse álcool é o mais utilizado devido, principalmente, ao seu menor custo, quando comparado com o etanol e outros álcoois de cadeia mais longa, e, também, sua maior reatividade. Contudo, pesquisas recentes, indicam a possibilidade de produção do metanol através da hidrogenação do CO₂, sendo esse um processo verde e sustentável (LIMA; RONCONI; MOTA, 2016)

As principais vantagens e desvantagens dos tipos de catalisadores empregados na síntese do biodiesel estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores aplicados em transesterificação de triglicerídeos.

Processos	Vantagens	Desvantagens
Catálise homogênea ácida	Boa atividade catalítica sob condições amenas Não forma sabão Pode ser utilizada em matérias-primas contendo grande quantidade de ácidos graxos.	Reação lenta quando comparada com a catálise homogênea básica; Problemas de corrosão; Separação e reuso não são comuns;
Catálise homogênea básica	Alta atividade; Ideal para óleos e gorduras com baixa quantidade de ácidos graxos.	Formação de sabão; Não reutilizável; Necessidade de lavagem do produto.
Catálise heterogênea ácida	Fácil separação; Reuso do catalisador.	Alto custo dos catalisadores; Necessidade de condições reacionais mais severas; Possibilidade de desativação.
Catálise heterogênea básica	Facilidade de purificação do produto; Geração de efluentes mínima; Reuso do catalisador.	Pode apresentar lixiviação dos sítios ativos; Alto custo de síntese do catalisador.

Fonte: Adaptado de Lima; Ronconi e Mota (2016).

A catálise homogênea básica ainda é predominante na indústria, em especial o metóxido de sódio (NaOCH_3) devido a sua alta eficiência (GÓMEZ; ROMERO; CALLEJO, 2013). Catalisadores como o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) também são bastante eficazes, mas devido a possibilidade de formação de sabão, gerando emulsões que impediriam a separação do biodiesel (a presença de água, formada durante a reação ou presente nas matérias-primas, conduz à hidrólise dos ésteres presentes formando ácidos graxos livres e a sua consequente saponificação) (LIMA; RONCONI; MOTA, 2016). Esse processo é bastante eficiente do ponto de vista cinético, entretanto são necessárias etapas extras de lavagem do biodiesel gerando uma grande quantidade de efluentes, além da recuperação e reuso desses catalisadores não ser possível. Portanto, a preparação e aplicação de catalisadores sólidos

reutilizáveis com atividade e estabilidade consideráveis se torna o ponto chave para a produção verde de biodiesel. Para fins de industrialização, os catalisadores heterogêneos devem ter as seguintes vantagens: (1) segurança no processo, ou seja, não ser volátil, corrosivo e tóxico; (2) baixo custo, comercializado ou facilmente preparado com preço mais barato; (3) alta atividade à temperatura ambiente; e (4) estabilidade química e alta capacidade de reutilização (GÓMEZ; ROMERO; CALLEJO, 2013).

Em relação à catálise heterogênea, na literatura são reportados diversos catalisadores sólidos usados na transesterificação de óleos vegetais. A maioria desses catalisadores possuem sítios básicos, em geral, e apresentam uma grande área superficial. Catalisadores sólidos básicos são mais ativos que catalisadores sólidos ácidos para a transesterificação. Dentre eles, zeólitas básicas, óxidos de metais alcalino-terrosos e hidrotalcitas são os mais comuns. Os óxidos de metais alcalino-terrosos são básicos e possuem solubilidade limitada em meios polares. Esses óxidos metálicos, particularmente CaO e MgO, são baratos e prontamente disponíveis portanto, se considerados ativos e estáveis, seriam catalisadores desejáveis para a produção industrial de biodiesel (JEON et al., 2013; KOUZU et al., 2008).

Kouzou et al. (2008) avaliou cataliticamente os óxidos de cálcio (CaO), magnésio (MgO) e estrôncio (SrO) em transesterificação de óleo de soja com refluxo de MeOH, usando a proporção molar 1:12 de óleo para álcool durante 1h sob atmosfera inerte (N₂) e em atmosfera ambiente (ar). Foram obtidos rendimentos de até 93% de ésteres metílicos para as reações sob atmosfera redutora. Quando a mesma reação foi realizada na atmosfera ambiente, apenas 10% da produção de biodiesel foi obtido, mesmo após 4 h de tempo de reação. A razão para a diminuição da atividade catalítica foi dada à adsorção de água e CO₂, que enfraquece os sítios básicos do catalisador, provavelmente devido à formação de espécies de hidróxido e carbonato. A atividade catalítica esteve alinhada com a basicidade dos sólidos: MgO << CaO < SrO. Entretanto, no caso do SrO, nenhum pó foi observado após a reação, indicando que o SrO funcionou como um catalisador homogêneo, tendo sido o CaO selecionado como o melhor catalisador levando-se em conta também sua separação dos produtos da reação.

Babajide et al. (2012) relataram a aplicação da zeólita NaX, sintetizada a partir de cinzas de carvão (FA / NaX) e íons trocados com K⁺, (FA / KX) como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. As cinzas de carvão foram obtidas a partir de resíduos dos processos de combustão de carvão em centrais elétricas. As zeólitas sintetizadas foram testadas como catalisadores na transesterificação do óleo de girassol e comparadas com um catalisador comercial da zeólita (CM / NaX). Para uma razão molar de 6:1 metanol/óleo, 3% em massa de catalisador e 65 °C, foram obtidas conversões de 17,5% para a zeólita comercial 56% e 83%,

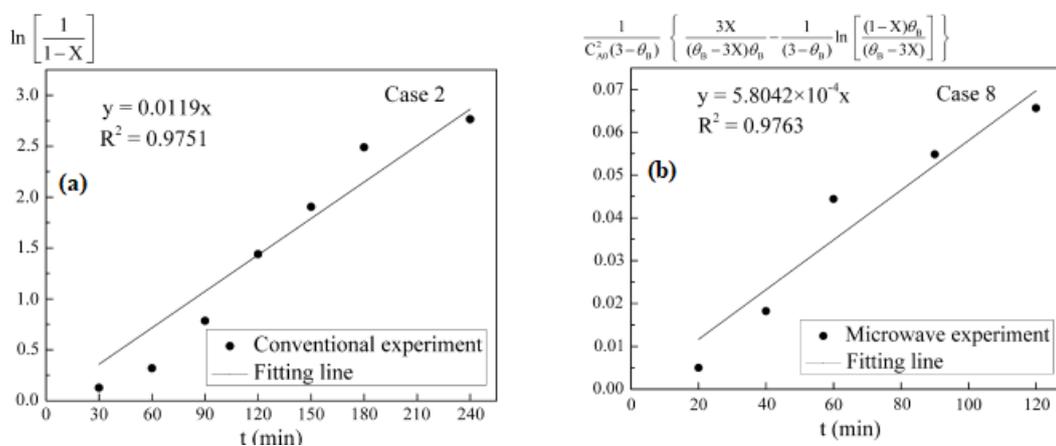
respectivamente para as zeólitas sintetizadas FA / NaX e FA / KX após 8 h de tempo de reação. A troca iônica melhorou significativamente a basicidade, resultando em rendimentos maiores, mas ainda sendo necessário um tempo muito longo de reação.

2.3. Modelagem da transesterificação e determinação dos parâmetros cinéticos

A transesterificação usando catálise heterogênea tem sido descrita por modelos que incluem a adsorção como uma das etapas determinantes do mecanismo. Modelos mais simples que não consideram etapas de adsorção, por vezes, podem implicar em valores subestimados dos parâmetros cinéticos. Por outro lado, alguns catalisadores sólidos, como resinas de troca iônica tem sido classificadas como modelos quase-homogêneos durante as cinéticas da transesterificação, considerando que não há restrição de transferência de massa, e que no interior do catalisador tanto reagentes, produtos e solventes estão em equilíbrio de distribuição com a solução em massa havendo uma fácil acessibilidade aos sítios da reação e a livre mobilidade de todos os componentes (CHAKRABARTI; SHARMA, 1993).

Ye et al. (2016) relataram a cinética de transesterificação do óleo de palma sob aquecimento convencional e irradiação de micro-ondas, utilizando óxido de cálcio (CaO) como catalisador.

Figura 2 - Ajuste da reação convencional ao modelo de ordem global 1 (a) e da reação utilizando irradiação por micro-ondas ao modelo de ordem global 3 (b).



Fonte: Ye et al. (2016).

As condições reacionais foram: uma razão molar álcool/óleo 9:1, 5% de catalisador em massa e tempo de 60 min. A reação foi simplificada para uma equação mais simples, considerando apenas a reação na ordem direta, uma vez que houve o uso de uma razão

álcool/óleo suficiente para deslocar o equilíbrio da reação para a formação de produtos. Foram consideradas várias ordens de reação para ambas as reações, sendo o melhor ajuste dado para ordem global 1 no caso de aquecimento convencional e ordem global 3, no caso de irradiação por micro-ondas, conforme mostrado na Figura 2.

Dossin, Reyniers e Marin (2006) calcularam os parâmetros cinéticos da transesterificação do acetato de etila com metanol, utilizando aqui o óxido de magnésio (CaO) como catalisador. A essa reação foi ajustado o mecanismo de Eley-Rideal, que considera a adsorção de apenas um dos reagentes, nesse caso o metanol. A Tabela 2 apresenta as reações elementares e suas respectivas velocidades para o mecanismo de Eley-Rideal.

Tabela 2 - Velocidades de reação baseadas no mecanismo de Eley-Rideal por Dossin, Reyniers e Marin (2006).

Reações elementares	Velocidades em cada reação elementar
$\text{CH}_3\text{OH} + * \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^*$	$r = k_1 \left[\frac{(1/K)(C_{\text{MeOAc}}C_{\text{EtOH}}/C_{\text{EtOAc}})}{1+(K_1/K)(C_{\text{MeOAc}}C_{\text{EtOH}}/C_{\text{EtOAc}})+K_3C_{\text{EtOH}}} \right]$
$\text{CH}_3\text{OH}^* + \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$r = k_{rs}K_1 \left[\frac{C_{\text{MeOH}}C_{\text{EtOAc}}-(1/K)C_{\text{MeOAc}}C_{\text{EtOH}}}{1+K_1C_{\text{MeOH}}+K_3C_{\text{EtOH}}} \right]$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + *$	$r = k_3K \left[\frac{(C_{\text{MeOH}}C_{\text{EtOAc}}/C_{\text{MeOAc}})-(1/K)C_{\text{EtOH}}}{1+K_1C_{\text{MeOH}}+K_3(C_{\text{MeOH}}C_{\text{EtOAc}}/C_{\text{MeOAc}})} \right]$

Fonte: Dossin, Reyniers e Marin (2006).

Foram levados em conta dois modelos (A e B). O modelo A assumiu a adsorção do metanol como a etapa determinante do processo, ou seja, a etapa mais lenta (e as outras duas, como sendo mais rápidas). No modelo B, assumiu-se que a reação na superfície é a etapa determinante e que as outras duas eram bem mais rápidas, chegando ao modelo B conforme mostrado abaixo na Tabela 3.

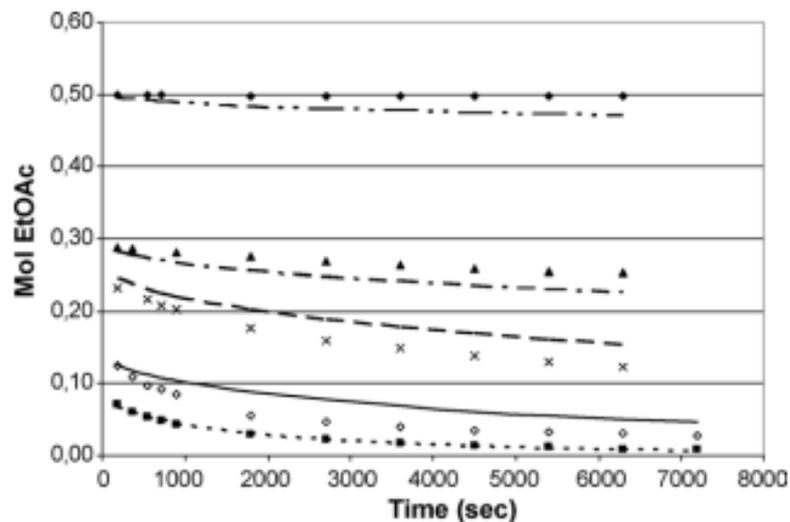
Tabela 3 - Modelos escolhidos por Dossin, Reyniers e Marin (2006).

Modelo A	$r = \frac{k_{\text{MeOH}} \left(\alpha_{\text{MeOH}} - \left(\frac{1}{K_{\text{eq}}} \right) \left(\frac{\alpha_{\text{MeOAc}} \alpha_{\text{EtOH}}}{\alpha_{\text{EtOAc}}} \right) \right)}{1 + (K_A/K_{\text{eq}}) \left(\frac{\alpha_{\text{MeOAc}} \alpha_{\text{EtOH}}}{\alpha_{\text{EtOAc}}} \right) + K_A \alpha_{\text{EtOH}}}$
Modelo B	$r = \frac{k_A \left(\alpha_{\text{MeOH}} \alpha_{\text{EtOAc}} - \left(\frac{1}{K_{\text{eq}}} \right) (\alpha_{\text{MeOAc}} \alpha_{\text{EtOH}}) \right)}{(\alpha_{\text{EtOAc}} + (\alpha_{\text{MeOAc}}/K_{\text{eq}})) (1 + K_A \alpha_{\text{MeOH}} + K_A \alpha_{\text{EtOH}})}$

Fonte: Dossin, Reyniers e Marin (2006).

Esses modelos foram igualados, por sua vez, à equação de projeto do reator batelada e, em seguida, resolvidas as diferenciais de nº de moles do reagente limitante em função do tempo, tiveram seus desvios minimizados em relação aos dados experimentais. Chegando ao valor da constante de velocidade e energia de ativação igual a 20,1 kJ/mol para o modelo A, que se ajustou melhor aos dados experimentais ($R^2 = 0,85$), conforme mostrado na Figura 3, quando comparado com o modelo B, que encontrou uma energia de ativação de 13,3 kJ/mol, mas teve coeficiente de ajuste de 0,74.

Figura 3 - Número de moles do acetato de etila em função do tempo em diferentes temperaturas e ajustados ao modelo A por Dossin, Reyniers e Marin (2006).



Fonte: Dossin, Reyniers e Marin (2006).

Bozek-Winkler e Gmehling (2006) determinaram os parâmetros da transesterificação do acetato de metila com butanol (razão molar álcool/éster de 1:1) utilizando a resina Amberlyst 15, como catalisador. Foram utilizados os modelos cinéticos pseudo-homogêneo (PS) e de Langmuir-Hishelwood (LH) para ajuste dos dados experimentais e um modelo termodinâmico para definir a constante de equilíbrio (K_{eq}) e compará-la com o valor obtido dos modelos cinéticos. Em relação à termodinâmica, eles utilizaram o UNIQUAC como modelo de misturas binárias não ideais para obter o coeficiente de atividade, e logo a atividade dos componentes, baseados em parâmetros de interação entre dois componentes, sendo possível o cálculo da constante de equilíbrio partindo da Equação 1, onde as não-idealidades da fase líquida foram levadas em consideração pelos coeficientes de atividade γ .

$$K_{eq} = \prod a_i^{v_i} = K_x \times K_\gamma = \prod x_i^{v_i} \times \prod \gamma_i^{v_i} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

- K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação;
- a_i : é a atividade de cada um dos componentes;
- ν_i é o coeficiente estequiométrico de cada um dos componentes;
- x_i é a fração molar de cada um dos componentes.

Foi encontrado um valor de 1,238 para a constante de equilíbrio, próximo daquele obtido pelos modelos cinéticos (0,976 para o modelo PS e 0,982 para o modelo LH).

Sobre a parte cinética, foram utilizados os modelos pseudo-homogêneo (PS) e de Langmuir-Hinshelwood (LH) para descrever a reação e obter os parâmetros cinéticos conforme mostrado na Tabela 4.

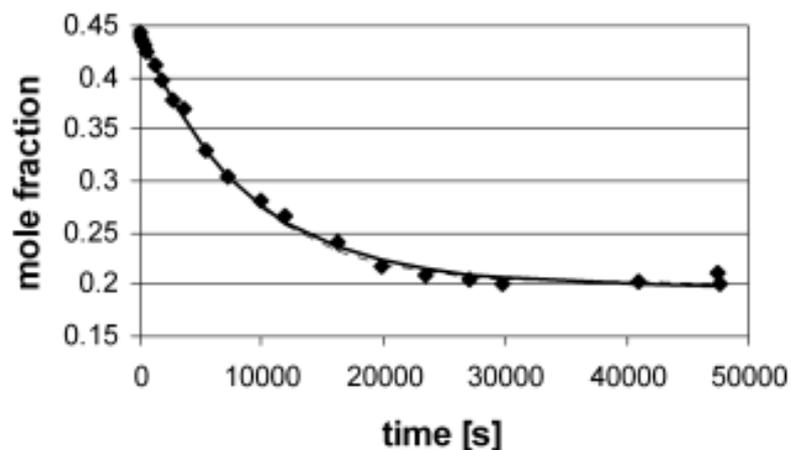
Tabela 4 - Modelos utilizados por Bozek-Winkler e Gmehling (2006).

Pseudo-homogêneo de segunda ordem (PS)	$r = \frac{1}{m_{cat}} \cdot \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_{BuOH} a_{MeOAc} k_{-1} a_{MeOH} a_{BuOAc}$
Langmuir-Hinshelwood (LH)	$r = \frac{1}{m_{cat}} \cdot \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{k_1 a_{BuOH} a_{MeOAc} k_{-1} a_{MeOH} a_{BuOAc}}{(1 + \sum K_i a_i)^2}$

Fonte: Bozek-Winkler e Gmehling (2006).

Como resultados, tanto o modelo PS quanto o modelo LH não tiveram diferenças significativas, obtendo resultados bastante próximos conforme mostrado na Figura 4, que apresentam o ajuste dos modelos PS e LH aos pontos experimentais. Vale ressaltar que o modelo PS é bem mais simples e contém menos parâmetros para descrever os fenômenos que o modelo de LH, não levando em consideração a adsorção na superfície, por exemplo. Apesar disso, o modelo PS descreveu bem os dados experimentais.

Figura 4 - Ajuste aos modelos de Langmuir-Hinshelwood (LH) e pseudo-homogêneo (PS) aos pontos experimentais de Bozek-Winkler e Gmehling (2006).

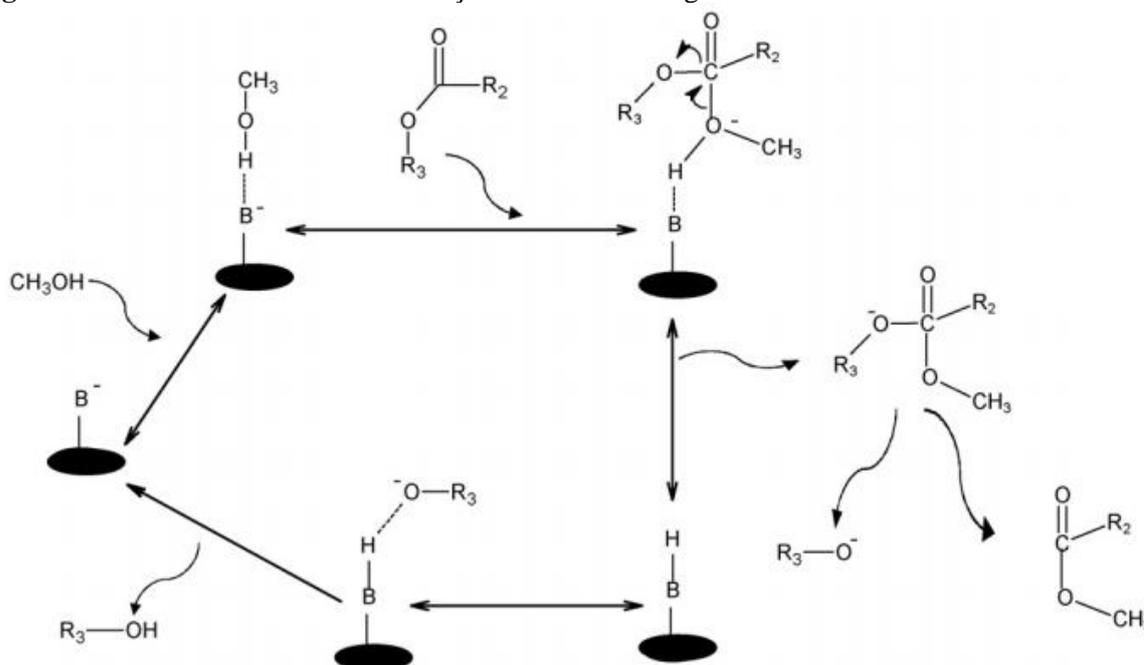


Fonte: Bozek-Winkler e Gmehling (2006).

2.4. Mecanismo reacional da catálise heterogênea básica

O mecanismo reacional proposto para a reação de transesterificação de triglicerídeos quando se utiliza um catalisador básico em fase sólida está representado na Figura 5. Esse mesmo mecanismo pode ser estendido para monoglicerídeos e diglicerídeos. Na primeira etapa ocorre uma interação entre o sítio básico do catalisador (B^-) com uma molécula de álcool. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila ao carbono da carbonila do éster, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que dará origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido, por sua vez, remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do catalisador heterogêneo, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo (GUTHRIE, 1991; SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998; YAN; SALLEY; NG, 2009).

Figura 5 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo básico.



Fonte: Yan; Salley e NG (2009).

2.5. Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são definidas como sólidos porosos que apresentam elevada capacidade de adsorção e troca iônica, capazes de distinguir moléculas por suas dimensões e geometrias (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). McBain (1932) utilizou pela

primeira vez o termo “peneira molecular” para definir materiais sólidos porosos que agiam como peneiras em escala molecular. Atualmente, o termo continua bastante utilizado para definir tanto os materiais mesoporosos quanto os microporosos, como as zeólitas, que possuem arranjo regular de microporos e dimensões bem definidas.

De acordo com a IUPAC, peneiras moleculares são classificadas pelo diâmetro dos poros (D_P) como: Peneiras microporosas ($D_P < 2$ nm), peneiras mesoporosas (2 nm $< D_P < 50$ nm) e peneiras macroporosas ($D_P > 50$ nm) (MEYNEN et al., 2009). Entretanto, devido às suas aplicações limitadas pelo pequeno tamanho da abertura dos poros, o principal fator de pesquisa e desenvolvimento de zeólitas tornou-se o aumento do tamanho de poro, poros esses que estão presentes em maior tamanho nas peneiras moleculares mesoporosas (KRESGE et al., 1992).

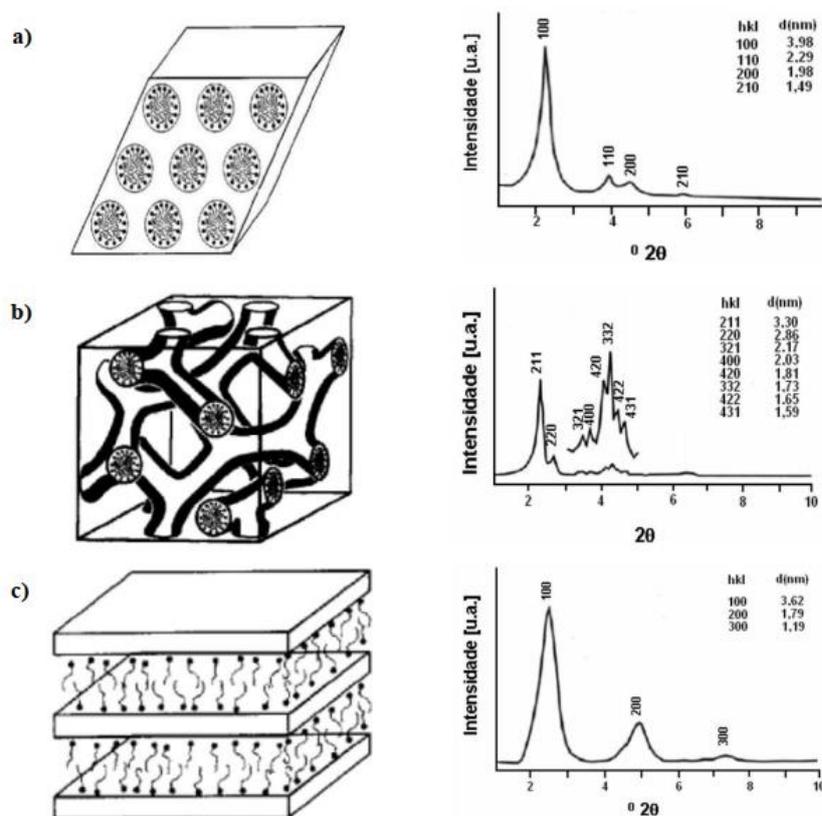
2.6. Família M41S

Dentre os materiais mesoporosos, as sílicas mesoporosas do tipo M41S merecem destaque. Este nome foi dado a uma família de peneiras moleculares mesoporosas que possui um sistema de mesoporos regulares e bem definidos, elevada área superficial, organização do sistema de poros, tendência a não aumentar o volume em solventes aquosos ou não aquosos etc. Devido a essas características, um vasto volume de pesquisa tem sido voltado para esse tipo de material. Na família M41S, a MCM-41 (“Mobil Composition of Matter number 41”) possui um arranjo de mesoporos organizados de forma hexagonal, com sistema de canais unidimensionais; já a MCM-48 possui mesoporos arranjados de forma cúbica e com um sistema de canais tridimensionais. A MCM-50, por outro lado, possui um arranjo lamelar constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica (BECK et al., 1992; BEHRENS et al., 1997; KRESGE et al., 1992). Na Figura 6 são apresentados as estruturas e os difratogramas de raios X característicos de cada um desses materiais.

Esses materiais têm diferentes aplicações dependendo do método de síntese ou tratamento que recebem após a síntese, podendo ser utilizados como adsorventes, catalisadores ou apenas como suporte para catalisadores (SELVAM; BHATIA; SONWANE, 2001). Uma característica em destaque nos materiais do tipo M41S é a possibilidade da difusão de grandes moléculas orgânicas de forma mais rápida do que nas peneiras moleculares microporosas, as zeólitas. Eles também podem servir como suporte para catalisadores heterogêneos, oferecendo novos caminhos para a síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos e novas oportunidades no

encapsulamento de várias espécies ativas de catalisadores em um número muito maior de substratos do que as zeólitas comuns (ALOTHMAN, 2012).

Figura 6 - Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S. a) MCM-41; b) MCM-48; c) MCM-50.

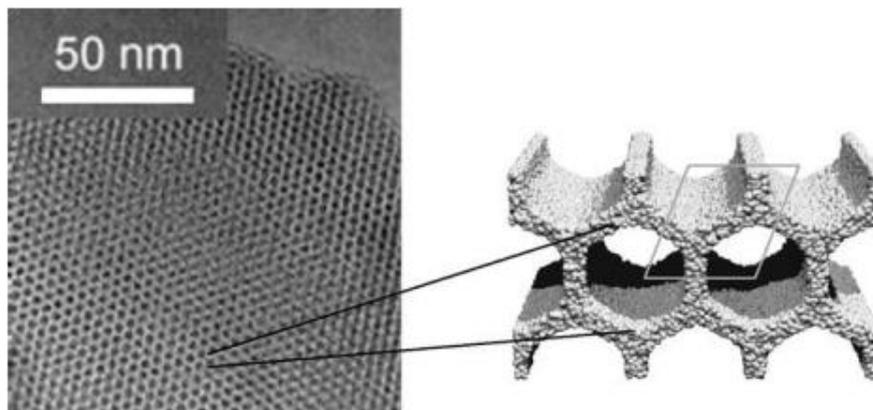


Fonte: Adaptado de Beck et al. (1992); Behrens et al. (1997).

2.7. MCM-41

A MCM-41 é o membro mais estudado da família M41S. A peneira molecular MCM-41 é um silicato mesoporoso caracterizado pelo arranjo hexagonal e unidirecional de seus mesoporos com diâmetro de poro que pode variar de 2 – 5 nm, elevada estabilidade térmica e área superficial podendo chegar até 1200 m²/g (quando calcinado), além de grande volume de poros (ALOTHMAN, 2012; KRESGE et al., 1992). A MCM-41 consiste em uma estrutura formada por paredes de sílica amorfa, que não possuem uma distribuição regular (MARTINS; CARDOSO, 2007). Os poros são uniformes, causando distribuições estreitas de tamanho de poros (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009). Eles são unidirecionais e dispostos em uma estrutura hexagonal em escalas de comprimento de nanômetro como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da MCM-41 e sua representação do arranjo hexagonal de poros em uma dimensão.



Fonte: Meynen; Cool e Vansant (2009).

A síntese típica da sílica com estrutura MCM-41 geralmente utiliza os seguintes reagentes:

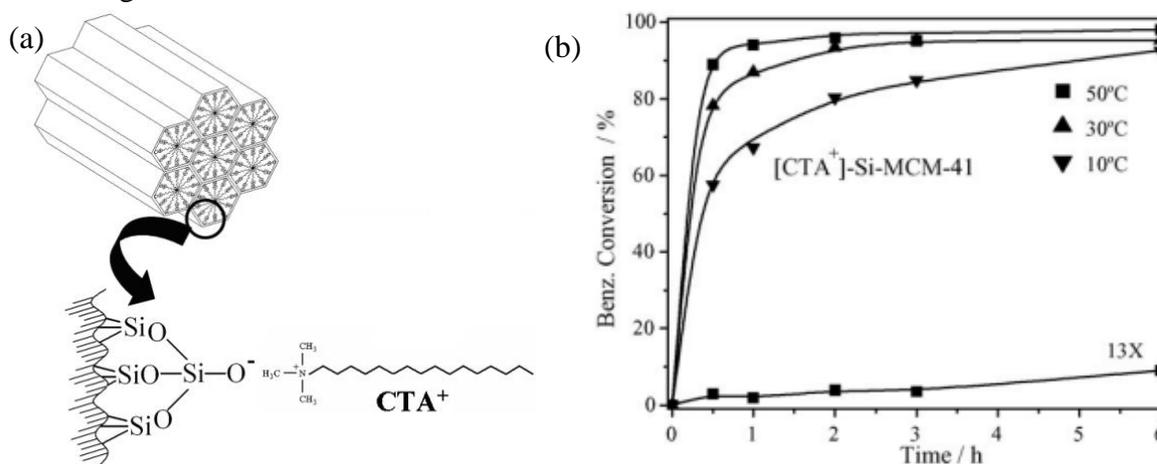
- **Fonte de sílica:** serve como unidade de construção das paredes do material mesoporoso. São exemplos: orto-silicato de tetraetila (TEOS), TMA-silicato (silicato de tetrametilamônio), sílica aerosil, silicato de sódio e sílica coloidal. As sínteses de peneiras moleculares a partir de fontes de reagentes naturais constituem uma rota economicamente atrativa (SELIEM et al., 2011). Diversos trabalhos já foram publicados relatando a síntese da peneira molecular MCM-41 utilizando fontes de sílica alternativas. Fontes et al. (2016) relataram o uso de pó de vidro, quartzo e cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de sílica para a síntese da MCM-41. Já Bhagiyalakshmi, Anuradha e Jang (2010) relataram a síntese de três peneiras moleculares distintas (MCM-41, MCM-48 e SBA-15) utilizando cinzas de casca de arroz como fonte de sílica.
- **Surfactantes:** são moléculas que apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas, que em concentração adequada formam micelas, que servem como direcionadores da estrutura dos mesoporos. Em solução, assumem a disposição mais favorável à sua característica bifuncional, agrupando-se de modo que as caudas hidrofóbicas se direcionam para o centro e as extremidades hidrofílicas para a superfície, formando estruturas denominadas micelas (CRUZ, 2014).
- **Fonte de hidroxila:** propicia um pH favorável para a solubilização da sílica. Podem ser utilizadas bases orgânicas ou inorgânicas como: hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG; PARK; KLINOWSKI, 1997), hidróxido de sódio (NaOH) (DOYLE; AHMED; HODNETT, 2006) e hidróxido de amônio (NH₄OH) (GRUN et al., 1999).

2.8. Basicidade da MCM-41

Na literatura, tem sido reportada a criação de basicidade em materiais mesoporosos a partir da ancoragem de bases orgânicas, principalmente aminas, promovendo a ligação covalente entre essas bases e os grupos da superfície sólida, como por exemplo os amino-silanos e grupos silanóis, gerando fortes ligações entre as aminas e a superfície sólida (UNVEREN et al., 2017).

Uma outra forma de se obter a MCM-41 com propriedades básicas é a sua utilização tal como sintetizada, ou seja, sem que o surfactante seja removido do interior de seus poros. Kubota et al. (2004) relataram pela primeira vez que sílicas, tais como sintetizadas, possuem propriedades básicas fortes devido ao surfactante ocluído nos poros da peneira molecular mesoporosa, entretanto não apresentaram resultados mais aprofundados no tema. Já Martins et al. (2006), por meio de técnicas de ^{29}Si MAS NMR (Nuclear magnetic resonance) e O1S XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) constataram que o sítio catalítico era o silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presente na boca dos poros e na superfície do material. A Figura 8 apresenta a MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador e a avaliação catalítica dessas sílicas em diferentes temperaturas.

Figura 8 - Estrutura da CTA-MCM-41 (a) e conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador CTA-MCM-41.

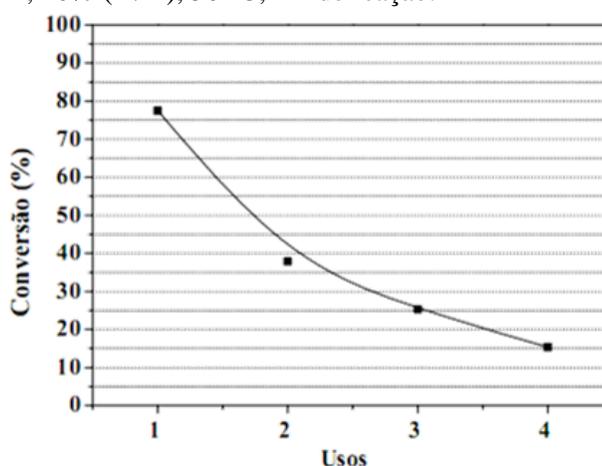


Fonte: Fabiano (2010) (a); Martins et al. (2006) (b).

Martins et al. (2006) avaliaram essas sílicas básicas na reação de condensação de Knoevenagel, entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. Com apenas uma hora de reação a 50 °C já foi possível obter conversões próximas a 100% e mesmo em testes realizados a temperatura relativamente baixa (10 °C) o catalisador foi ativo, como mostra a Figura 8 (b).

Fabiano (2010a) e Fabiano et al. (2010b) avaliaram essas sílicas básicas na transesterificação de acetato de etila e óleos vegetais, obtendo resultados bastante satisfatórios quanto a atividade catalítica desses materiais. Na Figura 9 estão apresentados os resultados obtidos quando Fabiano (2010a) utilizou a sílica híbrida CTA-MCM-41 na reação de transesterificação de acetato de etila e metanol, nas seguintes condições: razão molar metanol: acetato de etila 6:1, 10% (m/m) de catalisador, temperatura de reação igual a 50 °C e tempo de reação de 2 h. Foi obtida boa atividade catalítica dos materiais, entretanto esses catalisadores apresentaram baixa estabilidade catalítica durante os sucessivos reusos. Martins et al. (2006) e Fabiano (2010a) sugeriram que essa perda está relacionada à lixiviação dos CTA⁺ do interior dos poros da CTA-MCM-41, durante as sucessivas lavagens dos reusos.

Figura 9 - Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol (1:6) em função do uso do catalisador CTA-MCM-41; 10% (m/m), 50 °C, 2 h de reação.

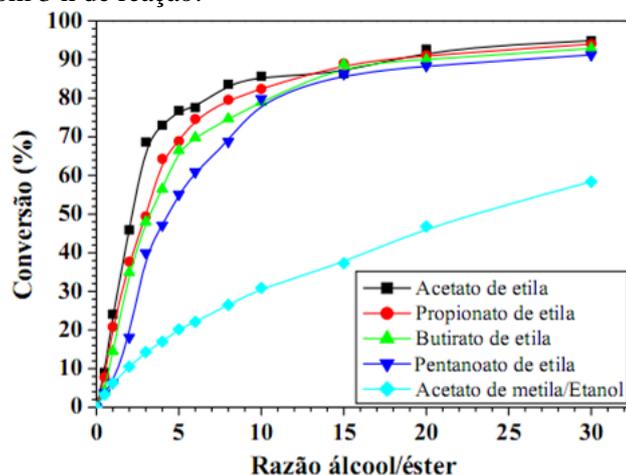


Fonte: Fabiano (2010a).

Fabiano (2010a) também testou a sílica CTA-MCM-41 na transesterificação de ésteres com diferentes comprimentos de cadeia carbônica, variando a razão molar álcool/éster, com o intuito de verificar a influência dessa razão álcool/éster na conversão dos diferentes ésteres utilizando o metanol como álcool. Foi possível observar que a conversão diminuiu com o aumento do tamanho da cadeia dos ésteres, para razões molares álcool/éster menores que 10, porém acima desse valor a conversão manteve-se quase que constante, acima dos 90%. Para comprovar a eficiência do catalisador, também foi utilizado etanol como álcool, tendo sido realizada a reação com o acetato de metila, onde ela ocorreu menos rapidamente devido a menor reatividade do etanol. Na Figura 10 são apresentados os resultados de conversão na transesterificação para os diferentes ésteres em função da razão molar álcool/éster, nas

seguintes condições: 10% (m/m) de catalisador, temperatura de reação igual a 40 °C e tempo de reação de 3 h.

Figura 10 - Conversão de monoésteres empregando o catalisador CTA-MCM-41 para diferentes razões álcool/éster a 40 °C e com 3 h de reação.



Fonte: Fabiano (2010a).

2.9. Inserção de monômeros polimerizados na MCM-41

Na literatura tem sido reportada a síntese de materiais híbridos baseados em peneiras moleculares preenchidos com polímeros, mas com o intuito de estabilizar termicamente e mecanicamente os polímeros. De um modo geral, os principais processos de síntese desses materiais são (SALIMIAN; ZADHOUSH; MOHAMMADI, 2018; SPANGE et al., 2001):

- “*Blending processing*”: onde o polímero é inserido junto ao precursor e a polimerização ocorre também entre as partículas. É o método mais simples, porém não é tão eficaz.
- Sol-gel: onde o monômero é inserido junto ao precursor e a polimerização ocorre também entre as partículas. É bastante eficaz, porém é mais complexo.
- Polimerização “*in situ*”: onde o monômero é inserido sob forma de líquido ou vapor dentro dos canais do material mesoporoso, e, em seguida, é polimerizado.

Run et al. (2007) e Zhang, Lee e Pinnavaia (2010) utilizaram a polimerização “*in situ*” para sintetizar compósitos de sílica preenchidos com o metacrilato de metila, com o intuito de avaliar a influência do tamanho do poro na estabilidade mecânica do material. Já Sibeko et al. (2017) e Wang, Li e Zhang (2005) utilizaram os métodos de “*Blending processing*” e Sol-gel, respectivamente, com o intuito de melhorar a estabilidade térmica de seus materiais, a partir da inserção de diferentes monômeros.

Figura 11 - Esquema de polimerização “in situ”.

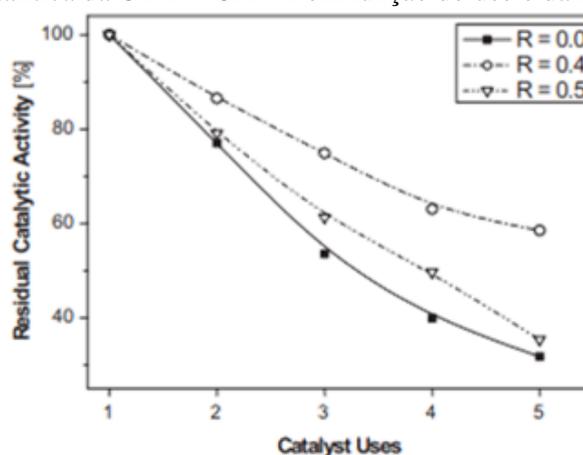


Fonte: Adaptado de Spange et al. (2001).

No entanto, a polimerização é realizada com esses materiais calcinados, ou seja, sem a presença do surfactante no interior dos seus canais. Macario et al. (2009) realizaram o encapsulamento de enzimas nos poros da MCM-41, tal como sintetizada. Eles conseguiram estabilizar a micela contida no interior dos poros da MCM-41, uma vez que a enzima foi misturada à solução aquosa coloidal de surfactante e, em seguida, após a etapa de hidrólise e condensação da sílica, a enzima permaneceu imobilizada no interior das micelas.

Araújo et al. (2013) trouxeram essa ideia para a inserção de monômeros no interior das micelas nos poros da MCM-41. Eles incorporaram polímeros com o intuito de melhorar a estabilidade catalítica do material, ou seja, reduzir a lixiviação de cátions orgânicos durante os sucessivos reusos a partir da adição de um polímero no interior das micelas para reter uma maior quantidade de cátions orgânicos através de ligações eletrostáticas entre os polímeros e as caudas dos surfactantes.

Figura 12 - Atividade catalítica da CTA-MCM-41 em função do uso e da razão estireno/CTABr.



Fonte: Araújo et al. (2013).

Para isso, foi utilizada a polimerização em microemulsão, iniciando a síntese com a preparação da fase emulsificante polimérica seguida da irradiação UVC, para depois proceder com a síntese clássica da MCM-41. Os monômeros utilizados foram o estireno, acrilato de

butila e metacrilato de butila. Os materiais foram testados na transesterificação do acetato de metila e o metanol. Como apresentado na Figura 12, o catalisador exibiu melhoria na estabilidade catalítica, além de expansão dos canais dos materiais e redução da perda de cátions orgânicos CTA^+ durante os sucessivos reusos.

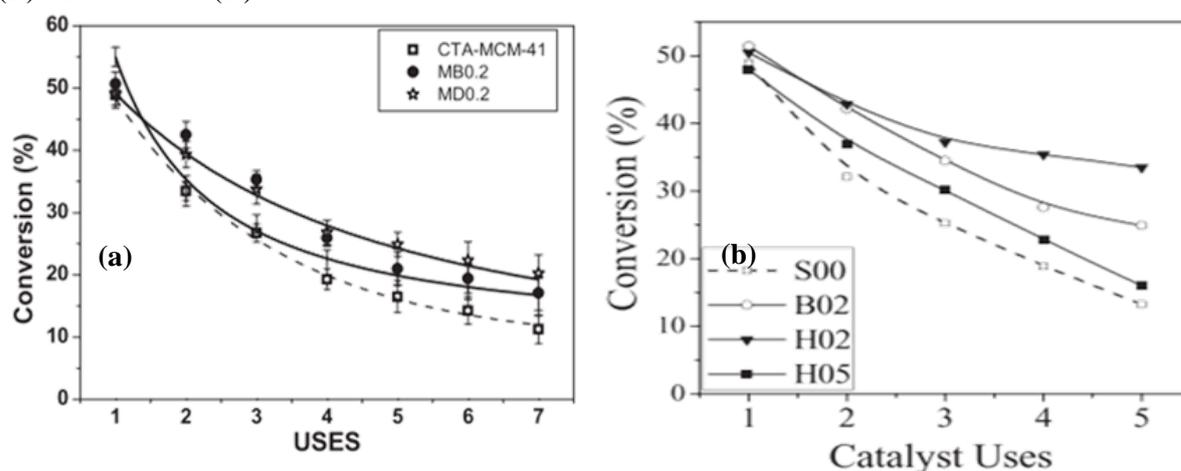
A polimerização em emulsão é um termo genérico utilizado tanto no meio industrial quanto acadêmico para sistemas em que se tem formação de uma fase polimérica emulsificada (LANDFESTER, 2001). Para que um sistema se caracterize como polimerização em emulsão ele deve apresentar os seguintes elementos:

- Agente dispersante: Trata-se do meio contínuo do sistema, deve ser inerte. Nesse meio ocorrem os fenômenos de transferência entre gotas e partículas, decomposição do iniciador (hidrossolúvel) para formação dos radicais. Deve possuir baixa viscosidade, e facilitar a transferência de calor durante a polimerização. A água é o meio dispersante mais utilizado, possuindo as vantagens de ter baixo custo, alta disponibilidade e baixa periculosidade. Impurezas presentes na água podem apresentar efeitos indesejáveis, o que torna comum o uso de água deionizada (CRUZ, 2014).
- Emulsificante ou surfactante: Os surfactantes utilizados podem ser catiônicos, aniônicos ou neutros. Essas moléculas geram micelas onde ocorre o processo de nucleação do monômero. São eles os responsáveis pela estabilização dos monômeros e, posteriormente, pelo polímero formado. Assumem papel fundamental, pois o sol formado pode ficar muito tempo sem precipitar, e, por esse motivo, também são denominados estabilizantes. A parte hidrofílica do surfactante é responsável pela estabilização eletrostática, evitando a coagulação das partículas através de repulsão de cargas (ARAÚJO, 2013).
- Monômero: Os monômeros são, em geral, insolúveis no meio dispersante ou pouco solúveis.
- Iniciadores: são geralmente hidrossolúveis, quando se dissolvem no meio dispersante formado pela água, ou são organossolúveis, quando são solúveis em meio orgânico (monômero). Além disso, podem ser térmicos ou fotoquímicos (fotossensíveis). Os iniciadores fotoquímicos são excitados pela radiação ultravioleta. Esses radicais têm baixo tempo médio de vida ligando-se a uma molécula do monômero que se propaga adicionando novas moléculas de monômero à cadeia. O mais comum é a benzoína (ARAÚJO, 2013).

Dando continuidade, Araújo e Cardoso (2016) e Cruz e Cardoso (2017) sintetizaram a CTA-MCM-41 com a inserção de diferentes monômeros (metacrilatos e acrilatos) no interior das micelas formadas pelo surfactante durante sua síntese. Araújo e Cardoso (2016) utilizaram os metacrilatos de butila (MB) e dodecila (MD) na síntese dos catalisadores, na razão

monômero/surfactante igual a 0,2. Já Cruz e Cardoso (2017) utilizaram o acrilato de butila (B) e 2 etil-hexila (H) nas razões monômero surfactante iguais a 0,2 e 0,5. Ambos se diferenciaram quanto ao uso da irradiação UV, tendo o primeiro usado no meio da síntese (logo após a adição do monômero), e o último, ao final da síntese da sílica (no sólido obtido após a filtração e lavagem). Em ambos os trabalhos, os materiais foram avaliados em transesterificação do acetato de etila com metanol, nas seguintes condições: 4% (m/m) de catalisador, temperatura de reação igual a 50 °C e tempo de reação de 30 min.

Figura 13 - Conversão da transesterificação do acetato de etila com metanol utilizando a CTA-MCM-41 modificada com monômeros; (a) metacrilatos de butila (MB) e dodecila (MD) ; (b). acrilato de butila (B) e 2 etil-hexila (H).



Fonte: Araújo e Cardoso (2016); Cruz e Cardoso (2017).

Ambos os trabalhos obtiveram resultados de estabilidade catalítica superiores aos da CTA-MCM-41, conforme apresentado na Figura 13. Cruz e Cardoso (2017) obtiveram melhores resultados de estabilidade catalítica quando seus catalisadores foram comparados aos de Araújo e Cardoso (2016), em especial o catalisador com o uso do monômero acrilato de 2-etil-hexila, na razão monômero/surfactante igual a 0,2 (H02).

Assim como Araújo e Cardoso (2016) e Cruz e Cardoso (2017), outros trabalhos mais recentes do grupo também utilizaram reações modelo para avaliar cataliticamente seus materiais. Alkimin; Silva e Cardoso (2017) sintetizaram sílicas de formato esférico, utilizando diferentes álcoois em sua síntese, e as avaliaram na transesterificação de acetato de etila com metanol. Eles constataram que essas sílicas híbridas esféricas apresentaram uma taxa catalítica inicial maior do que as sílicas de forma irregular. Já Zapelini; Silva e Cardoso (2018) concluíram que a etapa hidrotérmica na síntese da CTA-MCM-41 aumentou a espessura da parede e levou à um maior grau de organização dessas sílicas, contudo, quando comparadas

com sílicas sintetizadas sem essa etapa hidrotérmica na transesterificação do acetato de etila com metanol, houve uma menor atividade catalítica devido à presença de menos sítios ativos.

Conforme apresentado, Fabiano (2010a) aplicou a CTA-MCM-41 na transesterificação de diferentes ésteres etílicos com o intuito de avaliar a influência do tamanho da cadeia do éster nas conversões. Nesse sentido, esse trabalho visa, também, incluir a determinação de parâmetros cinéticos da transesterificação de diferentes ésteres etílicos e o ajuste à modelos cinéticos utilizando a CTA-MCM-41 como catalisador.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a síntese de catalisadores básicos, principalmente sílicas híbridas, de estrutura MCM-41, e aplicação desses materiais tais como sintetizados, na transesterificação de diferentes ésteres etílicos como reações modelo.

3.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar sílicas CTA-MCM-41 e sílica irradiada utilizando os melhores resultados dos métodos de Araújo et al. (2013) e Cruz e Cardoso (2017);
- Avaliar as sílicas cataliticamente na transesterificação de diferentes ésteres etílicos: acetato de etila, propionato de etila, butirato de etila e pentanoato de etila;
- Verificar quais dos fatores influenciam na transesterificação dos ésteres etílicos;
- Determinar os parâmetros cinéticos das reações por meio de modelagem matemática utilizando os modelos de primeira ordem irreversível e pseudo-primeira ordem.

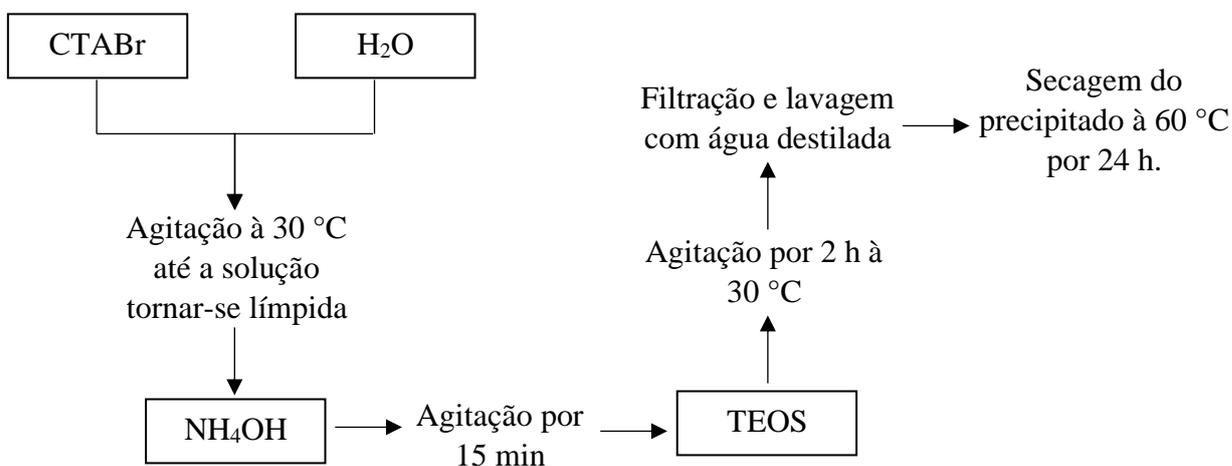
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo está descrita a metodologia utilizada na síntese da CTA-MCM-41 e da sílica irradiada, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. Além da metodologia utilizada nas avaliações catalíticas utilizando diferentes ésteres etílicos. As planilhas de síntese, equações utilizadas no cálculo de conversão, calibrações, cromatogramas e estabilidade dos materiais encontram-se nos apêndices A, B, C e D.

4.1. Síntese das sílicas híbridas CTA-MCM-41

A síntese da sílica CTA-MCM-41 foi realizada a partir da metodologia descrita por Araújo et al. (2013), sendo a composição molar da mistura reacional dada por 1 SiO₂:12,5 NH₃:0,4 CTABr:174 H₂O:4 EtOH. As quatro moléculas de álcool são referentes ao produto da hidrólise da fonte de sílica (orto-silicato de tetraetila-TEOS). O diagrama de blocos da Figura 14 representa o processo de síntese da CTA-MCM-41: (1) inicialmente dissolveu-se brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) em água mantendo-se a temperatura de 30 °C e agitação constante até a solução tornar-se límpida; (2) em seguida, adicionou-se o NH₄OH, mantendo-se sob agitação por 15 min; (3) por fim, adicionou-se a fonte de sílica (TEOS) mantendo-se essa mistura sob agitação por 2 h; (4) o precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada (3 vezes o volume da mistura reacional) até o pH próximo de 9,0; (5) secou-se o precipitado a 60 °C por 24 h em estufa.

Figura 14 – Diagrama de blocos do processo de síntese da CTA-MCM-41.

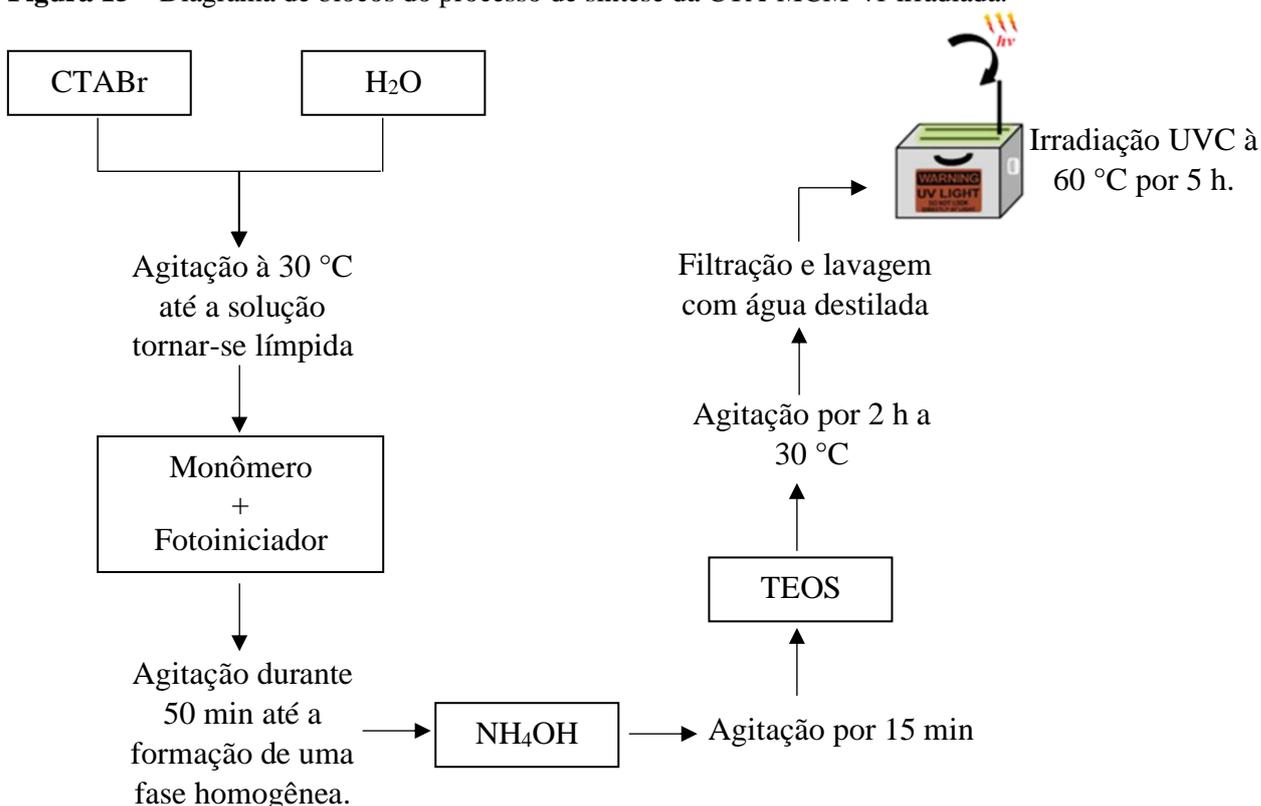


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

4.2. Síntese da sílica irradiada com UVC

A síntese da sílica irradiada foi realizada segundo a metodologia descrita por Cruz e Cardoso (2017), na qual houve a inserção do monômero acrilato de 2-etil-hexila. Para essa síntese utilizou-se a mesma composição molar da sílica CTA-MCM-41, porém com a adição do monômero acrilato de 2-etil-hexila e a benzoína, como fotoiniciador. A composição molar da mistura reacional foi de: 1 SiO₂:12,5 NH₃:0,4 CTABr:174 H₂O:4 EtOH:0,08 monômero. O diagrama de blocos da Figura 15 resume as etapas da síntese da sílica irradiada: (1) inicialmente dissolveu-se CTABr em água mantendo-se a temperatura de 30 °C e agitação constante até a solução tornar-se límpida; (2) adicionou-se o monômero com a benzoína já dissolvida em uma proporção de 0,4% (m/m) mantendo-se a agitação durante 50 min até a formação de uma fase homogênea; (3) adicionou-se o NH₄OH, mantendo-se a mistura sob agitação por 15 min; (4) adicionou-se a fonte de sílica (TEOS) e manteve-se essa mistura sob agitação por 2 h; (5) o precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada (3 vezes o volume da mistura reacional) até o pH próximo de 9,0; (6) por fim, o material obtido foi irradiado com luz UVC durante 5 h e uma temperatura em torno de 60 °C, e nestas condições, também foi seco.

Figura 15 – Diagrama de blocos do processo de síntese da CTA-MCM-41 irradiada.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Ao final da síntese, o precipitado obtido foi colocado no interior de uma caixa para irradiação, revestida com papel alumínio, para aumentar a propagação da radiação ultravioleta. Na parte superior da caixa há 3 lâmpadas UVC Philips (15 W) e também uma entrada para termômetro para aferir a temperatura do sistema. Na tentativa de produção de radicais, foi utilizada radiação ultravioleta (UVC) das lâmpadas de vapor de mercúrio, que emitem um comprimento de onda (λ) na faixa de 280-10 nm. A Figura 16 apresenta o aparato experimental onde os ensaios de irradiação ocorreram.

Figura 16 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de irradiação do material com UVC.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Afim de verificar a presença do acrilato de 2-etil-hexila e se o material irradiado foi polimerizado, foram sintetizados materiais com maior teor de monômero (razão monômero / surfactante igual a 0,59) e materiais com a presença do monômero mas não irradiados, apenas secos em estufa por 24 h ao final da etapa de filtração e lavagem com água destilada, mostrada na Figura 15.

4.3. Técnicas de caracterização

4.3.1. Difratomia de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi empregada para verificar a formação das sílicas CTA-MCM-41, assim como da sílica irradiada. Para essa análise, utilizou-se um Difrátômetro Rigaku, modelo Multiflex instalado no departamento de Engenharia Química da UFSCar. Empregou-se o método do pó compactado em porta-amostra padrão, utilizando a

radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,15418$ nm), operando a tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade do goniômetro de $10^\circ / \text{min}$ e faixa de varredura de $1,0 < 2\theta < 10,0$ °C.

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação de comprimento de onda λ característico e pelo material composto de átomos com distribuição própria de planos cristalográficos com distância interplanar “ d ”. A difração produz um máximo de interferência de ordem “ n ” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg, conforme mostrado na Equação 2 (CULLITY, 1967).

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

Na qual λ é o comprimento de onda; d é a distância interplanar; θ é o ângulo de Bragg, difração na qual se observa a difração (em radianos) e n , uma constante, tipicamente adota-se $n = 1$. A Equação 3 pode ser rearranjada para o cálculo da distância interplanar como:

$$d_{100} = \frac{0,15418}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad (\text{Equação 3})$$

Com essa equação foi possível verificar a expansão do sólido com a inserção do monômero no interior das micelas do material sintetizado.

4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Com o intuito de verificar as propriedades vibracionais do monômero contido no material, à temperatura ambiente, foi empregado um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da Bruker, modelo Vertex 70. Para as medidas, foi utilizado um acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, além de detector DLaTGS com janela KBr. Os espectros foram obtidos na faixa da região do infravermelho médio ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) utilizando 64 varreduras por análise, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.3. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) foi empregada para de quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos da MCM-41. A análise foi realizada em um equipamento da TA Instruments modelo SDT-Q600 instalado no Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). Foram pesados aproximadamente 10 mg

de amostra em um cadinho de alumina que foi aquecido da temperatura ambiente até 850 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de ar sintético a 40 mL/min. Esta técnica permite monitorar a perda de massa ao longo do tempo e/ou temperatura sob uma atmosfera específica. Duas curvas são obtidas, a curva termogravimétrica e a curva correspondente à sua primeira derivada. Essa curva indica a faixa de temperatura de cada região de perda de massa do material, auxiliando no tratamento dos dados.

4.3.4. Análise química elementar (CHN)

A análise química elementar foi utilizada para determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos na sílica irradiada. A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada por um analisador CHNS da Leco, modelo TruSpec Micro do Departamento de Química, da Universidade Federal de São Carlos.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar a morfologia dos materiais mesoporosos. As sílicas foram dispersas em metanol e levadas ao ultrassom por 5 min, provocando a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, a amostra foi depositada em porta-amostra de alumínio, previamente polido. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE – DEMA, da Universidade Federal de São Carlos utilizando um microscópio da marca FEI Company modelo Magellan 400 L, operando a 25 kV. As micrografias foram coletadas com a distância entre o feixe e a amostra variando entre 2,6-2,7 mm e magnitude de 20.000 x e 100.000 x.

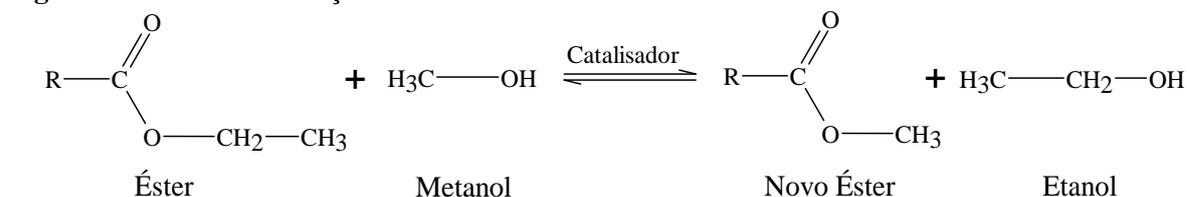
4.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Com o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível visualizar a estrutura hexagonal dos canais presentes na MCM-41. As amostras foram preparadas usando isopropanol para dispersão dos materiais e levadas ao ultrassom para promover a desaglomeração. Posteriormente, foram depositadas em grades de cobre revestidas de carbono. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE – DEMA, da Universidade Federal de São Carlos utilizando um microscópio FEI TECNAI G² F20 HRTEM equipado com um acessório EDS e operado a 200 kV.

4.4. Avaliação catalítica

A avaliação catalítica da sílica CTA-MCM-41 e da sílica irradiada foi realizada utilizando a reação modelo de transesterificação, na qual um monoéster e um álcool (metanol) reagem na presença de um catalisador, dando origem a um novo monoéster e um novo álcool (etanol), como apresentado na Figura 17, na qual o radical R representa a variação da quantidade de carbonos dos monoésteres. O tamanho da cadeia do monoéster foi variado entre 2 e 5 carbonos (acetato de etila, propionato de etila, butirato de etila e pentanoato de etila) com o intuito de fazer com que a reação se aproximasse das condições reais da transesterificação de óleo vegetal, em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

Figura 17 - Transesterificação de monoésteres.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Para estas reações foi utilizado um reator batelada encamisado para circulação da água com temperaturas entre 20 e 50 °C e com capacidade volumétrica em torno de 30 mL. Na parte superior do reator foi acoplado um condensador de vidro resfriado (~17 °C) para recuperação dos vapores, como mostrado na Figura 18.

Cada reação foi realizada em triplicata. Foram retiradas alíquotas em diferentes intervalos de tempo (entre 1 e 60 min) que foram filtradas em microfiltros (Millex – LG 0,20 µm/ 13 mm de diâmetro) com membrana de politetrafluoretileno (PTFE), como apresentado na Figura 19. As alíquotas foram investigadas por análise cromatográfica.

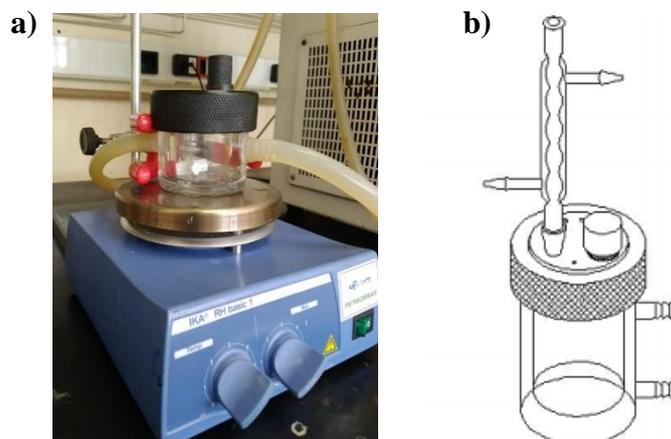
As condições reacionais para os testes catalíticos foram as seguintes:

- Razão metanol / éster 6:1;
- 4% de catalisador (m / m);
- Temperatura: 20 - 50 °C;
- Tempo de reação: 60 minutos.

Optou-se por um tempo de reação 60 min, onde há o início da estabilidade das reações, como visto em Fabiano (2010). Tanto a razão álcool / éster quanto a massa do catalisador foram

similares às utilizadas por Silva (2018). As temperaturas foram brandas para verificar a eficácia da força dos sítios básicos nas reações.

Figura 18 - Reator utilizado para avaliação catalítica (a) e esquema do reator utilizado (b).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 19 - Coleta das alíquotas e filtração em microfiltro (Millex – LG 0,20 μm / 13 mm de diâmetro) com membrana de politetrafluoretileno (PFTE).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

4.5. Análise cromatográfica

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia a gás em um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 equipado com detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar RTX (30 m x 0,32 mm x 0,10 μm e fase estacionária dimetil poli-siloxano) Restek. O cromatógrafo foi operado por computador contendo o programa GC Solution, que permitiu processar a análise de picos cromatográficos. A mistura foi injetada com uma seringa contendo 1 μL de amostra e vaporizada (injetor split) na coluna cromatográfica cujas condições se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de configuração do cromatógrafo a gás.

Temperatura da coluna	65 °C (acetato de etila) e 100 °C
Temperatura do injetor	150 °C
Temperatura do detector	170 °C
Injeção (Split)	150
Gás de arraste	Hélio
Fluxo total	338 mL/min
Fluxo da coluna	3 mL/min

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

No apêndice C encontram-se, respectivamente, as curvas de calibração e o desenvolvimento matemático para o cálculo das conversões em cada uma das reações.

Figura 20 - Cromatógrafo a gás Shimadzu GC- 2010 utilizado nas análises.

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

4.6. Cálculo do TOF (*turnover frequency*)

O TOF da reação relaciona a atividade catalítica por quantidade de sítios do catalisador. Neste trabalho, o TOF foi calculado no início da reação ($t = 0$ min) e foi chamado de TOF_0 . A barra utilizada acima do TOF_0 considera que todos os sítios presentes no catalisador são acessíveis. Para o cálculo, o conjunto de dados experimentais dos valores médios de conversão em função do tempo foi ajustado pela Equação 4 (SILVA, 2018; ZAPELINI; SILVA; CARDOSO, 2018).

$$y = \frac{ax}{x+b} \quad (\text{Equação 4})$$

A partir desse ajuste obteve-se a taxa de reação em $t = 0$ min $((dx/dt)_{t=0})$ derivando cada curva obtida para ser utilizada nos cálculos de \overline{TOF}_0 .

Como cada sítio básico silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) é compensado por um cátion CTA^+ , considerou-se que o número de sítios catalíticos é igual à quantidade de cátions em cada sílica híbrida tal como sintetizada, ou seja, $\text{mol}_{\text{sítios}} = \text{mol}_{\text{silóxi}} = \text{mol}_{\text{CTA}^+}$ e assumindo-se que todos os sítios catalíticos são acessíveis aos reagentes. Com essa hipótese, foi possível calcular o \overline{TOF}_0 como um valor teórico máximo que poderá ser utilizado para comparar as sílicas nas diferentes reações. Feita essa hipótese, a quantidade de mol de cátions em cada sílica híbrida foi obtida considerando a percentagem de material orgânico, correspondente a soma das regiões de perda de massa 2 e 3 (R_2 (%) + R_3 (%)), determinadas na análise termogravimétrica (TG). A partir desse resultado, calculou-se o número de CTA^+ ($\text{mol}_{\text{CTA}^+}$) e logo, o número de mol de sítios ($\text{mol}_{\text{sítios}}$) (Equação 5), utilizando a massa molar do CTA^+ ($\text{MM}_{\text{CTA}^+} = 284,54$ g/mol).

$$\text{mol}_{\text{CTA}^+} \left(\frac{\text{mol}_{\text{CTA}^+}}{g_{\text{cat}}} \right) = \frac{\left(\frac{R_2 + R_3}{100} \right) (g_{\text{CTA}^+} / g_{\text{cat}})}{\text{MM}_{\text{CTA}^+} (g_{\text{CTA}^+} / \text{mol}_{\text{CTA}^+})} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

- $\text{mol}_{\text{CTA}^+}$ é o número de mols do cátion CTA^+ presente por g de catalisador;
- R_2 e R_3 são os percentuais de perda de massa do catalisador obtidos na termogravimetria;
- MM_{CTA^+} é a massa molar do cátion CTA^+ .

A Equação 6 relaciona a taxa de reação em $t = 0$ min $((dx/dt)_{t=0})$ e o número de mol do cátion CTA^+ por grama de catalisador ($\text{mol}_{\text{CTA}^+}$) para o cálculo de \overline{TOF}_0 .

$$\overline{TOF}_0 \left(\frac{\text{mol}_{\text{éster}}}{\text{min} \cdot \text{mol}_{\text{CTA}^+}} \right) = \frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} / 100 \cdot C_{A0} \cdot V_{MR}}{\text{mol}_{\text{sítios}} \cdot m_{\text{cat}}} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

- \overline{TOF}_0 é a frequência com que a reação ocorre em uma determinada quantidade de sítios em $\text{mol}_{\text{éster}} / (\text{min} \cdot \text{mol}_{\text{CTA}^+})$;
- $(dx/dt)_{t=0}$ é a derivada das conversões da reação em $t = 0$ min.
- C_{A0} é a concentração inicial do reagente limitante (éster) em mol / L ;
- V_{MR} é o volume da mistura reacional em L.

A Tabela 6 apresenta os valores de concentração inicial do éster (C_{A0}), massa do catalisador e volume da mistura reacional (V_{MR}) para cada uma das reações.

Tabela 6 - Valores de concentração inicial do éster, massa de catalisador e volume de mistura reacional para cada uma das reações.

Parâmetros iniciais	Ésteres			
	Acetato de etila	Propionato de etila	Butirato de etila	Pentanoato de etila
C_{A0} (mol/L)	2,94	2,79	2,67	2,56
m_{cat} (g)	0,70	0,70	0,70	0,70
V_{MR} (mL)	21,25	21,33	21,30	21,24

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

4.7. Modelos utilizados e determinação dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos foram calculados por meio de um modelo de primeira ordem irreversível e por meio de um modelo de pseudo-primeira ordem. Utilizou-se um modelo linear de primeira ordem baseado no trabalho de (YE et al., 2016), levando em conta que a razão molar álcool / éster deslocou o equilíbrio da reação para a formação de produtos e considerou-se que a reação ocorreu da forma:



E que a sua lei de velocidade tenha sido:

$$r_A = k \cdot C_A = k \cdot C_{A0}(1 - x_A) \quad (\text{Equação 7})$$

Para o balanço de massa, utilizando a equação de projeto do reator batelada, tem-se:

$$\frac{dN_A}{dt} = -r_A \cdot V \rightarrow \frac{N_{A0}}{V} \cdot \frac{dx_A}{dt} = r_A \quad (\text{Equação 8})$$

Igualando à equação anterior (Equação 7) e integrando, tem-se:

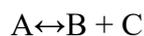
$$\frac{dx_A}{dt} = k(1 - x_A) \rightarrow \ln(1 - x_A) = kt \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

- k é a constante de velocidade de cada reação em s^{-1} ;
- r_A é a velocidade com que a reação ocorre em mol / L.s;
- C_A é a concentração do reagente em mol / L;
- N_{A0} é o número de mols do reagente A no início da reação;
- x_A é a conversão do reagente A em produto B;
- V é o volume total da reação;
- t é o tempo em que cada ponto experimental foi colhido em s.

Foi plotado o gráfico de $\ln(1-x_A)$ versus t onde foi possível obter como coeficiente linear a constante de velocidade da reação k .

Para o modelo pseudo-homogêneo de primeira ordem, também foi considerado o excesso de metanol contido no meio reacional e que sua concentração se manteve quase que constante durante a cinética, sendo a reação dada da forma:



E sua lei de velocidade descrita por:

$$-\frac{dN_A}{dt} = k_1 \cdot N_A - k_2 \cdot N_B N_C \quad (\text{Equação 10})$$

Em termos de conversão do éster (A),

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1 \cdot (1 - x_A) - k_2 \cdot N_{A0}(1 - x_A)^2 \quad (\text{Equação 11})$$

Em termos de conversão de equilíbrio x_e ($\frac{dx_e}{dt} = 0$),

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1 \left((1 - x_A) - \left(\frac{1-x_e}{x_e^2} \right) x_A^2 \right) \quad (\text{Equação 12})$$

Integrando,

$$x_A = x_e \left(\frac{1 - e^{\left[-\left(\frac{2-x_e}{x_e} \right) k_1 \cdot t \right]}}{1 + (1-x_e) \cdot e^{\left[-\left(\frac{2-x_e}{x_e} \right) k_1 \cdot t \right]}} \right) \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

- x_e é a conversão de equilíbrio da reação;
- k_1 e k_2 são as constantes de velocidade da reação no sentido direto e inverso em s^{-1} ;
- x_A é a conversão do reagente limitante A em produto de interesse B;
- N_B e N_C são correspondentes ao número de moles dos produtos B e C obtidos em cada ponto colhido da reação em mol / L;
- t é o tempo em que cada ponto experimental foi colhido em s.

Com o modelo (Equação 13) ajustado aos dados experimentais, foi possível obter os parâmetros cinéticos (k_1 e k_2) de cada reação.

A energia de ativação das reações foi calculada utilizando Arrhenius, da forma:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

- A é o fator de frequência de colisões;
- R é a constante dos gases em kJ/mol.K;
- E_{a0} é a energia de ativação em kJ/mol;
- T é a temperatura da reação em K.

Foi plotado o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ com o intuito de determinar a energia de ativação das diferentes reações, onde o coeficiente angular é dado por E_a/R e o coeficiente linear é dado pelo $\ln A$.

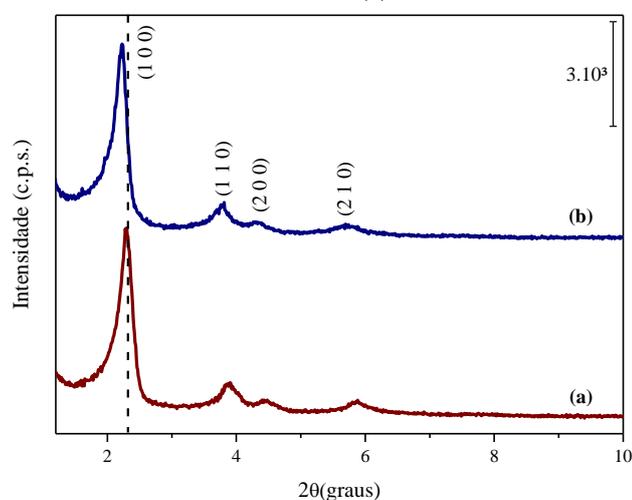
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos de caracterização e avaliação catalítica da sílica CTA-MCM-41 e da sílica irradiada em diferentes reações modelo, variando o tamanho da cadeia carbônica do éster.

5.1. Difratomia de raios X (DRX)

Por meio da difratometria de raios X verificou-se a formação das sílicas. A Figura 21 apresenta os difratogramas das amostras de sílica tal como sintetizada (CTA-MCM-41) e da sílica contendo acrilato de 2-etil-hexila após ser exposta à irradiação UVC por 5h.

Figura 21 - Difratomogramas das sílicas CTA-MCM-41 (a) e da sílica irradiada (b).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

É possível observar que ambas as amostras, presentes na Figura 21, contêm os picos característicos da MCM-41, correspondentes aos planos de difração (100), (110), (200) e (210) (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992), confirmando que possuem organização hexagonal dos poros referente a essa sílica mesoporosa. A linha vertical localizada no pico referente ao plano (100) da CTA-MCM-41 mostra que a sílica irradiada teve seus picos deslocados para menores ângulos, com seu pico principal sendo deslocado para $2,22^\circ$ em 2θ , quando comparada a CTA-MCM-41 ($2,29^\circ$ em 2θ). Essa mudança refletiu no aumento da distância interplanar no plano (100) para a sílica irradiada. Em concordância com o deslocamento do primeiro pico (100) para um menor ângulo, a Tabela 7 apresenta o aumento da distância interplanar desse pico da sílica irradiada em comparação com a CTA-MCM-41. De acordo com a lei de Bragg

(Equação 2), isso ocorreu devido à expansão da distância entre os planos correspondentes, indicando, dessa forma, a presença do monômero no interior dos canais da sílica irradiada.

Tabela 7 - Distâncias interplanares correspondentes ao plano (100) da CTA-MCM-41 e da sílica irradiada.

Catalisador	2θ (°)	d_{100} (nm)
CTA-MCM-41	2,29	3,86
Sílica irradiada	2,22	3,98

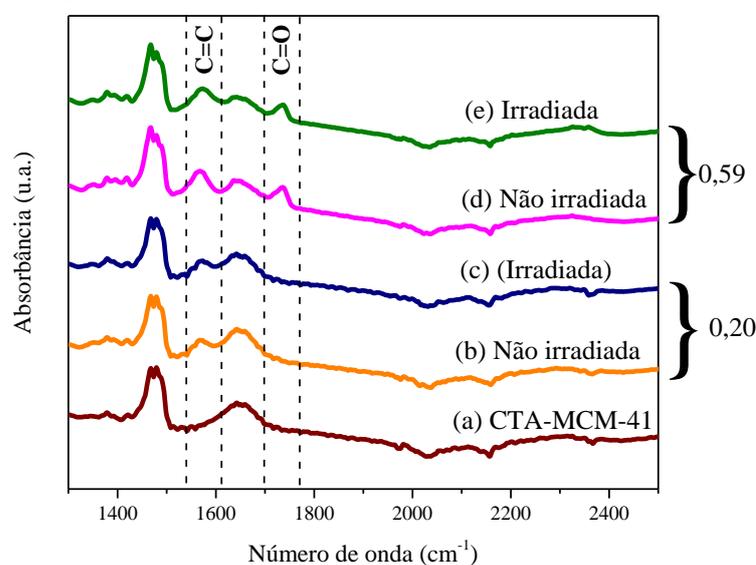
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Esses resultados corroboram os de Araújo e Cardoso (2016) e Cruz e Cardoso (2017). Nesses trabalhos, foram encontrados resultados semelhantes, havendo o aumento da distância interplanar conforme houvesse aumento da razão monômero-surfactante contida no material. Foi possível confirmar a possibilidade de expandir os canais de sílicas mesoporosas utilizando monômeros, que, por sua vez, adentraram no interior das micelas devido à sua hidrofobicidade.

5.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)

A Figura 22 apresenta os espectros na região do infravermelho da CTA-MCM-41, da sílica irradiada e da sílica contendo o monômero, mas não irradiada (sílica não irradiada), contendo razões monômero/surfactante diferentes.

Figura 22 - Espectros na região do infravermelho das sílicas: CTA-MCM-41 (a); sílica contendo razão monômero/surfactante igual a 0,2 não irradiada (b) e irradiada (c); sílica contendo razão monômero/surfactante igual a 0,59 não irradiada (d) e irradiada (e).



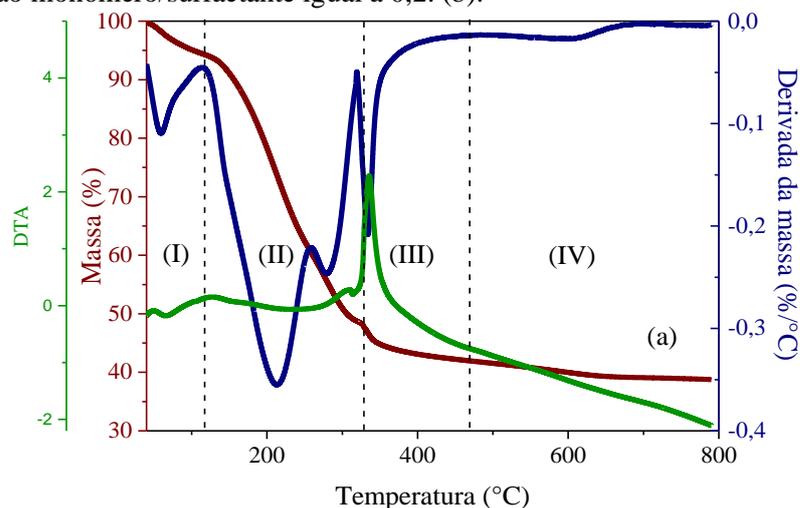
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

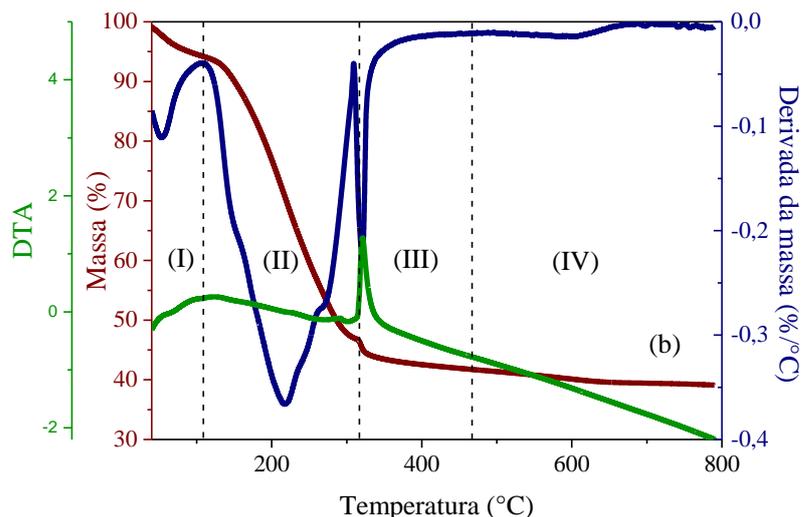
É possível observar na região em torno de 1730 cm^{-1} a banda referente ao modo vibracional do grupo C=O (carbonila), que é característico do monômero, como descrito na literatura (OH; LEE; PARK, 2006; PARK et al., 2017), evidenciando dessa forma a sua presença no material para todas as sílicas contendo o monômero com razão monômero/surfactante igual a 0,59, independentes de estarem irradiadas ou não (Figuras 22 (d) e 22 (e)). As sílicas contendo razão monômero/surfactante igual a 0,2 (Figuras 22 (b) e 22 (c)), entretanto, não possuem a banda referente ao grupo C=O, possivelmente devido à baixa quantidade do acrilato de 2-etil-hexila utilizado na síntese. Também é possível observar na região em torno de 1570 cm^{-1} a banda correspondente ao grupo C=C que é pertencente apenas ao monômero, indicando que parte do monômero contido no material não foi polimerizado (PARK et al., 2017). Vale destacar que a intensidade do sinal correspondente ao modo vibracional do grupo C=C é geralmente menor quando comparada ao grupo C=O. Logo, uma outra possibilidade é o deslocamento da banda correspondente ao grupo carbonila, levando-se em consideração que o monômero contido nas sílicas está recoberto por duas camadas principais, sendo uma de sílica amorfa (parede da estrutura) e, em seguida, pelas micelas formadas pelo CTABr, dificultando sua visualização em menores quantidades de monômero e podendo deslocar as bandas desses grupos funcionais da região que comumente se encontram.

5.3. Termogravimetria

A Figura 23 apresenta os termogramas e a derivada das curvas da sílica CTA-MCM-41 e da sílica irradiada.

Figura 23 - Termogramas e curvas de derivada da perda de massa da CTA MCM-41 (a) e da sílica irradiada com razão monômero/surfactante igual a 0,2. (b).





Fonte: Elaborado pela autora (2020).

As Figuras 23 ilustram a perda de massa e a derivada da perda de massa da CTA-MCM-41 e da sílica contendo monômero exposta à radiação ultravioleta, em função da temperatura. As sílicas, em acordo com Zhao et al. (1997), apresentam quatro regiões de perda de massa durante o aquecimento (Tabela 8).

Tabela 8 - Regiões de perda de massa das sílicas sintetizadas.

Região	T (°C)	Evento
I	120 <	Dessorção da água contida no material;
II	120 < T < 320	Decomposição do surfactante por meio de reações de Hoffman e combustão; <div style="text-align: center;"> </div>
III	320 < T < 450	Combustão das espécies de carbono restantes;
IV	T > 450	Desidroxilação dos grupos SiOH. $\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \rightarrow Si - O - Si \equiv + H_2O$

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A Tabela 9 apresenta os valores nominais de perda de massa assim como a % de CTA⁺ presente na CTA MCM-41 e na sílica irradiada com razão monômero/surfactante igual a 0,2.

Tabela 9 - Perda de massa (%) nas regiões dos materiais sintetizados.

Catalisador	SiO ₂ (%)	Regiões de perda de massa				CTA ⁺ (%) (II) + (III)
		I	II	III	IV	
CTA-MCM-41	38,77	5,58	45,69	6,5	3,46	52,19
Sílica irradiada	38,60	5,82	48,74	4,42	2,42	53,16

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Essas regiões de perda de massa são semelhantes em ambos materiais. A temperatura de eliminação do acrilato de 2-etil-hexila é de 229 °C, causando um aumento da perda de massa na região (II), indicando dessa forma, a presença do monômero na sílica irradiada, onde a soma das regiões (II) e (III), que corresponde à porcentagem de cátions orgânicos contidos no material, apresenta um valor um pouco superior ao encontrado na sílica CTA-MCM-41.

5.4. Análise elementar (CHN)

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de carbono, hidrogênio e oxigênio para a CTA-MCM-41 e para a sílica irradiada com razão monômero/surfactante igual a 0,2.

Tabela 10 - Razão molar monômero/surfactante da mistura reacional ($R_{\text{mistura reacional}}$) e do sólido ($R_{\text{sólido}}$), média da razão molar C/N, % mássicas de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos da análise elementar da CTA-MCM-41 e da sílica irradiada.

Catalisador	$R_{\text{mistura reacional}}$	%C	%H	%N	C/N	$R_{\text{sólido}}$
Sílica irradiada	0,2	39,67	11,38	2,59	18	0,11
CTA-MCM-41	0	39,40	10,90	2,73	17	0

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

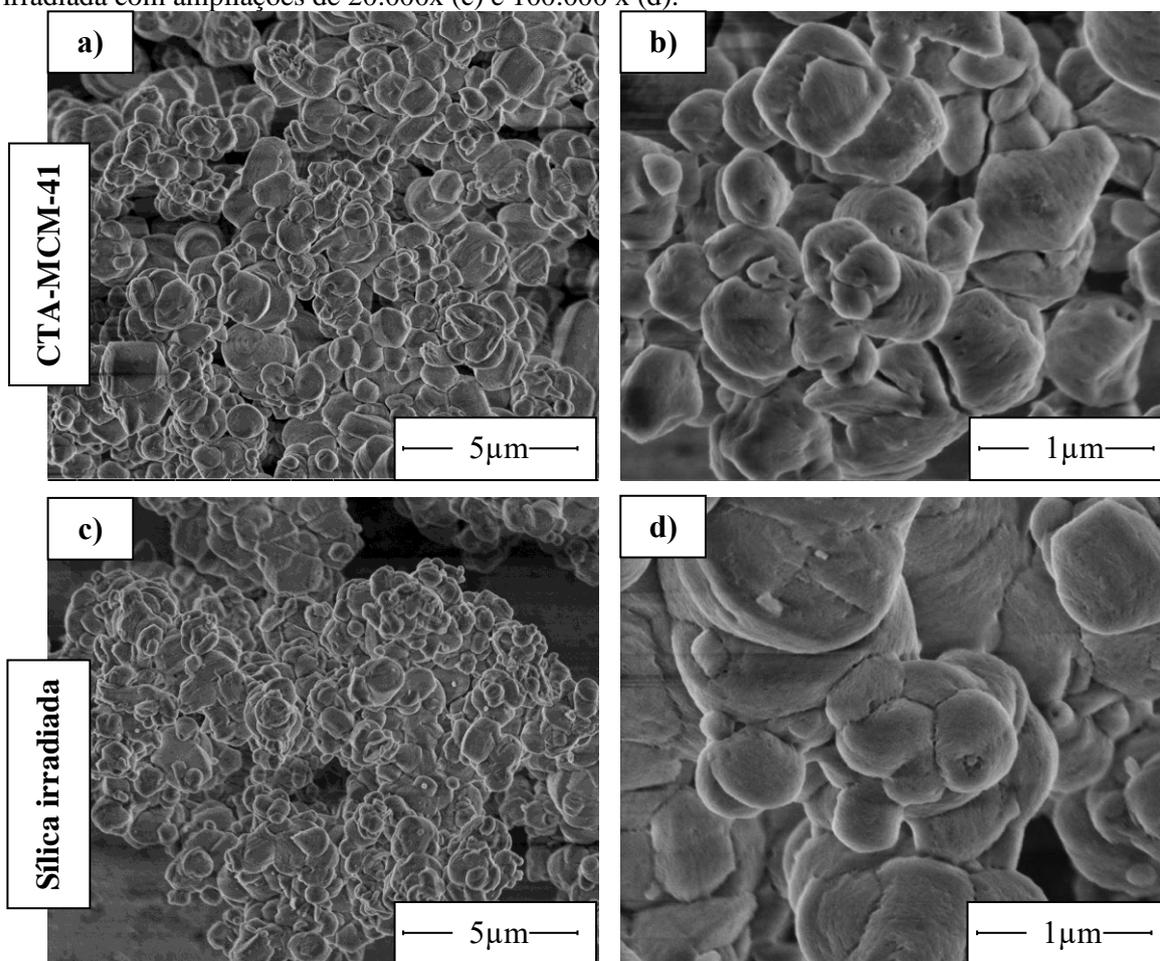
Sabe-se que, para a molécula do surfactante (C₁₉H₄₂BrN), a razão carbono/nitrogênio (C/N) é de 19, sendo a razão contida na sílica CTA-MCM-41 próxima desse valor, já que o CTABr é a única fonte de carbono. Logo, como apresentado na Tabela 10, a razão C/N da sílica irradiada foi 6% maior, sendo igual a 18. Esse resultado indica que além do surfactante, há também uma outra fonte de carbono presente na sílica, o acrilato de 2-etil-hexila presente no interior dos poros da sílica. Para a sílica irradiada, a razão monômero/surfactante (R) contida no sólido se apresentou inferior aquela contida na mistura reacional, reduzindo quase que em 50%. Segundo Clark et al. (2005), que sintetizou nanocompósitos de sílica usando o polímero semiconductor poli(fenileno-etinileno), a incorporação preferencial de polímero sobre surfactante é esperada, uma vez que a solubilidade limitada do polímero contido na mistura

reacional força a maioria de suas cadeias para o interior das micelas formadas pelo surfactante. Entretanto, embora haja essa preferência em relação ao monômero, a razão do sólido ($R_{\text{sólido}}$) indica que parte do monômero adicionado à mistura reacional não se acomodou no interior das micelas formadas pelo surfactante, tendo sido carregados durante a lavagem ao final da síntese da sílica.

5.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da CTA-MCM-41 e da sílica irradiada estão ilustradas nas Figuras 24.

Figura 24 - Micrografias das sílicas: CTA-MCM-41 com ampliações de 20.000 x (a) e 100.000 x (b); irradiada com ampliações de 20.000x (c) e 100.000 x (d).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

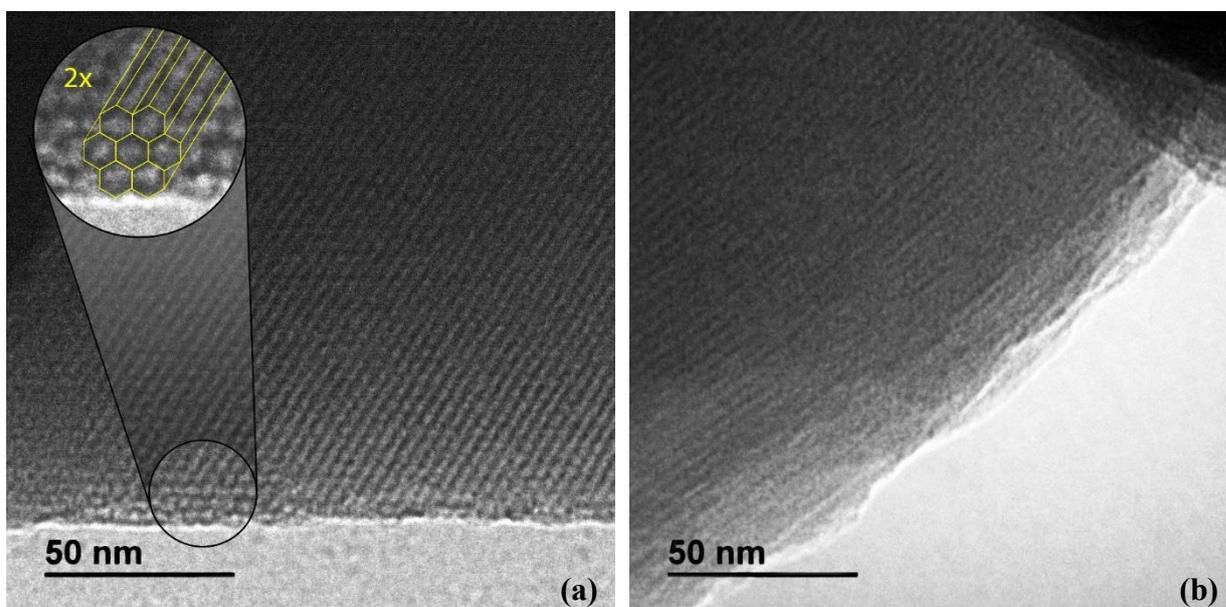
A partir da micrografia da CTA-MCM-41, observa-se que possuem partículas com granulometria e morfologia similares, consistindo em uma superfície esponjosa e com formas de aglomerados irregulares. Suas partículas revelaram forma pouco definida e não homogênea,

no entanto, um pouco arredondadas conforme mostrados nas Figuras 24 (b) e 24 (d). Segundo Meynen, Cool e Vansant, (2009), a morfologia das sílicas depende, em suma, dos parâmetros de síntese, podendo apresentar formatos específicos. As micrografias da sílica irradiada se apresentaram da mesma forma que Cruz e Cardoso (2017) sem nenhuma forma definida, semelhante também à sílica tal como sintetizada.

5.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 25 apresenta as micrografias de transmissão da CTA-MCM-41 (a) e da sílica irradiada (b).

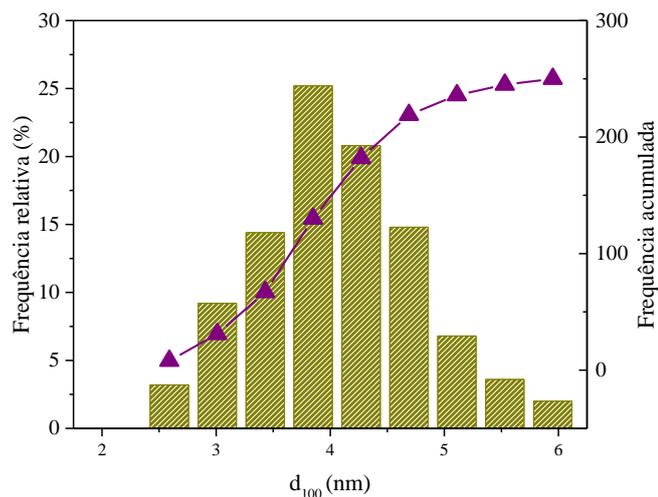
Figura 25 - Micrografias de transmissão da CTA-MCM-41 (a) e da sílica irradiada com (b).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Na Figura 25, é possível verificar a organização das sílicas, com os tubos cilíndricos (ou hexagonais) orientados em uma única direção. Sendo também possível observar, mais especificamente na Figura 25 (a), a presença do arranjo hexagonal dos poros cilíndricos, e corroborando os resultados do DRX (Tabela 7), uma distância interplanar de 3,82 nm para a CTA-MCM-41, conforme apresentado na Figura 26, que representa a distribuição da distância interplanar correspondente ao plano (100) (d_{100}) da CTA-MCM-41.

Figura 26 - Distribuição da distância interplanar correspondente ao plano (100) (d_{100}) da CTA-MCM-41.

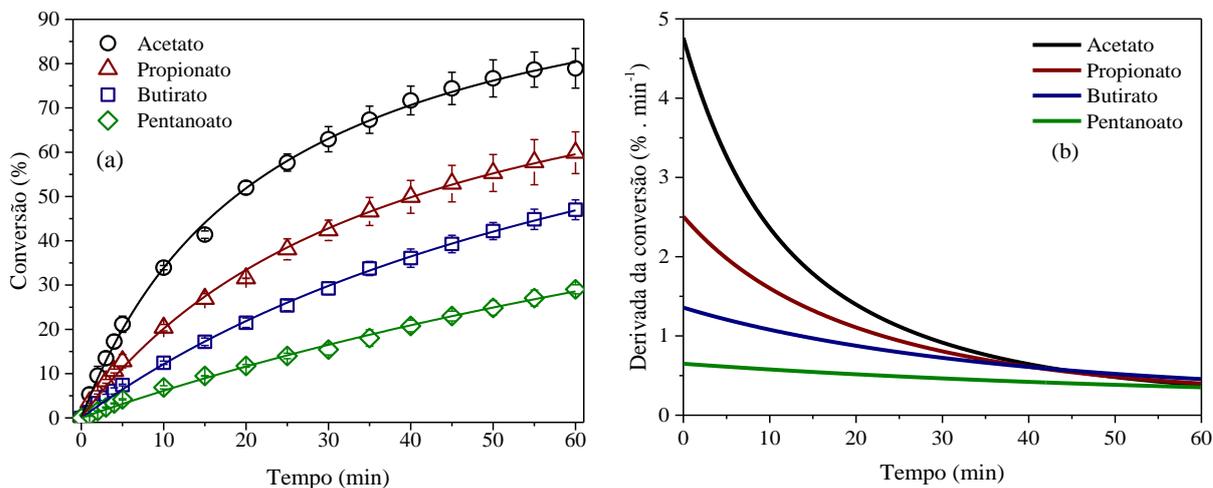


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

5.7. Avaliação Catalítica

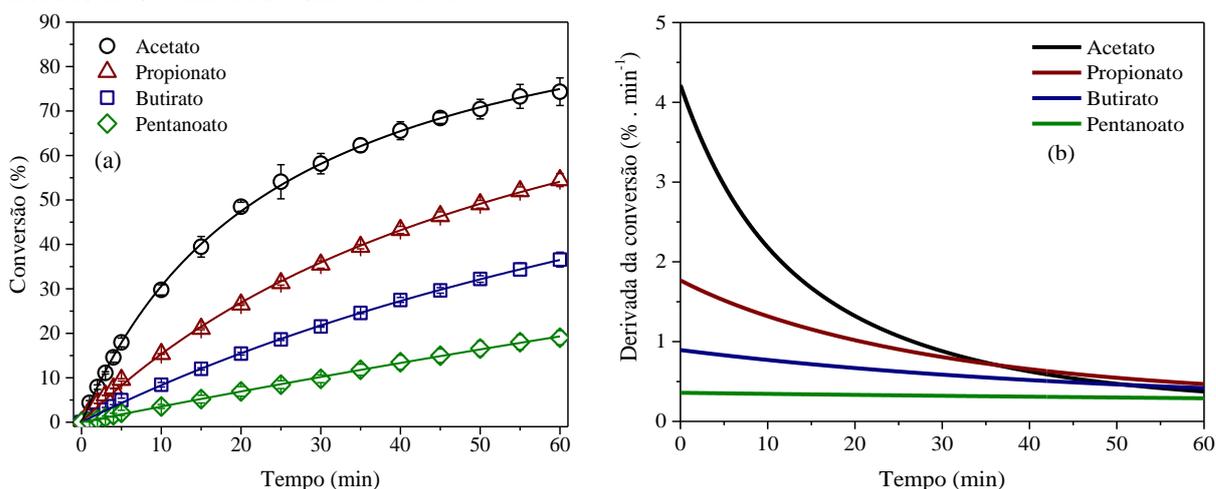
As sílicas foram avaliadas usando diferentes ésteres na reação modelo de transesterificação. O tamanho da cadeia do éster foi variado entre 2 e 5 carbonos com o intuito de aproximar o tamanho da cadeia do éster da reação modelo ao dos triglicerídeos usados na síntese do biodiesel. A Figura 27 e a Figura 28 apresentam, respectivamente, as curvas e derivada das curvas cinéticas de conversão em função do tempo, em diferentes reações modelo, com temperatura igual à 40 °C, utilizando a sílica CTA-MCM-41 e a sílica irradiada como catalisadores.

Figura 27 - Conversão (a) e derivada das curvas cinéticas (b) da transesterificação de diferentes monoésteres utilizando a CTA-MCM-41.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 28 - Conversão (a) e derivada das curvas cinéticas (b) da transesterificação de diferentes monoésteres utilizando a sílica irradiada.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A partir das curvas cinéticas apresentadas (Figuras 27 (a) e 28 (a)), verifica-se que, há uma pequena redução da atividade catalítica, no caso da sílica irradiada, provavelmente devido a uma pequena quantidade de monômero restante que não foi deslocado para o interior das micelas. Mesmo em condições reacionais brandas (temperatura de 40 °C, razão álcool/éster (6:1) e 4% de catalisador (m/m)), esses catalisadores possuem atividade catalítica superior ou bastante similar se comparadas a outras transesterificações de monoésteres catalisadas por óxido de cálcio (CaO) (DOSSIN; REYNIERS; MARIN, 2006), líquido iônico (PENG et al., 2013) ou mesmo resinas de troca iônica (VAN DE STEENE; DE CLERCQ; THYBAUT, 2014). Em relação aos diferentes ésteres utilizados, observa-se que o aumento do tamanho da cadeia carbônica proporciona a redução das conversões na ordem: Acetato > Propionato > Butirato > Pentanoato. Em acordo com os resultados da cinética, as Figuras 27 (b) e 28 (b) apresentaram também a redução da derivada da curva na mesma ordem.

O uso de reações modelo facilita a seleção de catalisadores a serem aplicados na transesterificação com triglicerídeos, devido à similaridade das reações e a facilidade da quantificação dos produtos obtidos na reação (LÓPEZ et al., 2005). Conforme descrito na literatura, os monoésteres possuem a vantagem de não produção de glicerol, quando comparadas à outras moléculas modelo. Nesse sentido, o uso de reações modelo com monoésteres facilita a identificação e quantificação de produtos da reação, uma vez que a transesterificação com os monoésteres gera apenas álcoois simples como coprodutos, além de tornar a frequência das análises para seleção de catalisadores muito mais rápida.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os parâmetros de ajuste da curva hiperbólicas (Equação 4) e os valores do $\overline{\text{TOF}}_0$ (Equação 6) para cada uma das reações utilizando a sílica CTA-MCM-41 e a sílica irradiada, respectivamente, como catalisadores.

Tabela 11 - Parâmetros de ajuste da curva hiperbólica e valores do $\overline{\text{TOF}}_0$ para as diferentes reações, na temperatura de 40 °C, utilizando a CTA-MCM-41 como catalisador.

Ésteres etílicos	ax/(b+x)			dx/dt	$\overline{\text{TOF}}_0 \left(\frac{\text{mol}_{\text{éster}}}{\text{min} \cdot \text{mol}_{\text{CTA}^+}} \right)$
	A	b	R ²		
Acetato	110,75	22,71	0,999	4,67	2,16
Propionato	101,13	35,52	0,998	2,69	1,19
Butirato	109,50	80,15	0,999	1,35	0,57
Pentanoato	106,29	163,17	0,997	0,65	0,26

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 12 - Parâmetros de ajuste da curva hiperbólica e valores do $\overline{\text{TOF}}_0$ para as reações, na temperatura de 40 °C, utilizando a sílica irradiada como catalisador.

Ésteres etílicos	ax/(b+x)			dx/dt	$\overline{\text{TOF}}_0 \left(\frac{\text{mol}_{\text{éster}}}{\text{min} \cdot \text{mol}_{\text{CTA}^+}} \right)$
	a	b	R ²		
Acetato	105,57	24,50	0,999	4,14	2,04
Propionato	112,55	57,82	0,998	1,91	0,90
Butirato	113,19	126,03	0,999	0,89	0,40
Pentanoato	187,16	521,54	0,999	0,36	0,15

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A partir das Tabelas 11 e 12 verifica-se a redução do valor do $\overline{\text{TOF}}_0$, em ambos os catalisadores, conforme aumenta-se o tamanho da cadeia carbônica dos ésteres etílicos utilizados, assim como mostrado nas cinéticas reacionais. Para a CTA-MCM-41, a taxa inicial de transesterificação de acetato de etila é cerca de 8,3 vezes maior do que a taxa obtida no uso do pentanoato de etila, e para a sílica irradiada, a taxa inicial de transesterificação de acetato de etila chega a ser 13,6 vezes maior do que a taxa obtida no uso do éster de maior tamanho de cadeia.

A força do sítio catalítico e efeitos difusionais são fatores que poderiam ser logo atribuídos a queda das taxas de conversão e, logo, aos valores do $\overline{\text{TOF}}_0$. Mas, considerando que ambos os catalisadores possuem o ânion silóxi ($\equiv\text{SiO}$) compensando a carga dos mesmos cátions (CTA^+) formando o sítio $\equiv\text{SiO-CTA}^+$, sua basicidade se mantém a mesma, logo não interferindo na força do sítio.

O efeito indutivo é outro fator importante a ser considerado com relação a queda da taxa de conversão das reações. O aumento da nuvem eletrônica conforme há o aumento do tamanho da cadeia, até certo ponto, pode ser utilizado para explicar a queda das conversões, no caso de esterificação de ácidos carboxílicos, conforme determinado por Liu, Lotero e Goodwin (2006).

Alonso et al. (2009) avaliou a influência da polaridade de ésteres com diferentes cadeias carbônicas na atividade da transesterificação usando catálise ácida (ácido sulfúrico (H_2SO_4) e resina sulfônica Dowex (DR2030). No caso do catalisador sólido, foi observado que a polaridade do éster possui influência na velocidade de reação, havendo uma redução dessa velocidade com a redução da polaridade (ou aumento do tamanho da cadeia carbônica).

Com o aumento do tamanho da cadeia do éster há também o aumento da estabilidade da molécula, uma vez que há a doação de elétrons dos carbonos adicionais para compensar a carga positiva do carbono da carbonila, tornando-o menos susceptível ao ataque nucleofílico do metóxido, no caso da transesterificação de ésteres etílicos. Logo, a constante de acidez (K_a) é um parâmetro interessante para avaliar a influência do tamanho da cadeia do éster nas conversões, uma vez que K_a está diretamente relacionada com a quantidade de elétrons disponíveis para se deslocarem em direção ao grupo $C=O$.

As limitações difusivas, por sua vez, também podem explicar a diminuição da taxa de reação na reação heterogênea: ésteres mais volumosos são mais propensos a serem afetados por restrições externas e internas de transferência de massa.

A Tabela 13 apresenta tanto as difusividades quanto as constantes de acidez e pK_a para os ácidos carboxílicos correspondentes em água a 25 °C.

Tabela 13 - Difusividades, constantes de acidez (K_a) e pK_a dos ácidos carboxílicos correspondentes em água a 25 °C.

Ésteres etílicos	Difusividade ($10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$K_a (10^{-5})$	pK_a
Acetato	1,19	1,8	4,75
Propionato	1,01	1,3	4,89
Butirato	0,92	1,5	4,82
Pentanoato	0,82	1,4	4,84

Fonte: Adaptado de Hayduk e Laudie (1974); Lapuerta; Rodríguez-Fernández e Oliva (2010).

Logo, conforme mostrado na Tabela 13, dois fatores influenciam, de forma mais contundente, a redução das taxas de conversão das reações: o efeito indutivo, até certo ponto, e as restrições difusionais. Com o aumento da cadeia carbônica há a redução da constante de acidez (K_a) até um certo ponto, fazendo com que haja uma maior quantidade de elétrons para

se deslocarem e compensarem a carga negativa do carbono do grupo C=O, tornando-o menos susceptível ao ataque nucleofílico do metóxido até uma certo ponto, sendo esse um dos fatores que influenciam na queda das taxas das conversões. Há também, com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do ácido carboxílico correspondente, a redução do coeficiente de difusividade, havendo, dessa forma, a possibilidade de restrições difusionais que implicam na redução da velocidade de formação do produto.

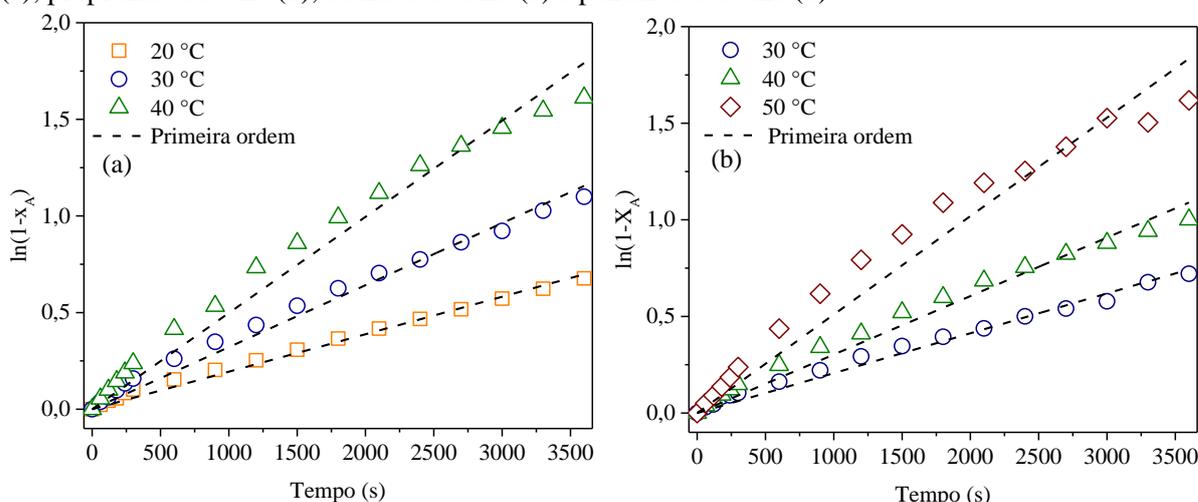
Dessa forma, esses dois fatores (o aumento da estabilidade do grupo C=O e efeitos difusionais), em conjunto, influenciaram nas conversões de cada uma das reações, onde reações com ésteres de maior tamanho de cadeia se mostraram mais lentas devido aos fatores apresentados, e assim, com conversões menores.

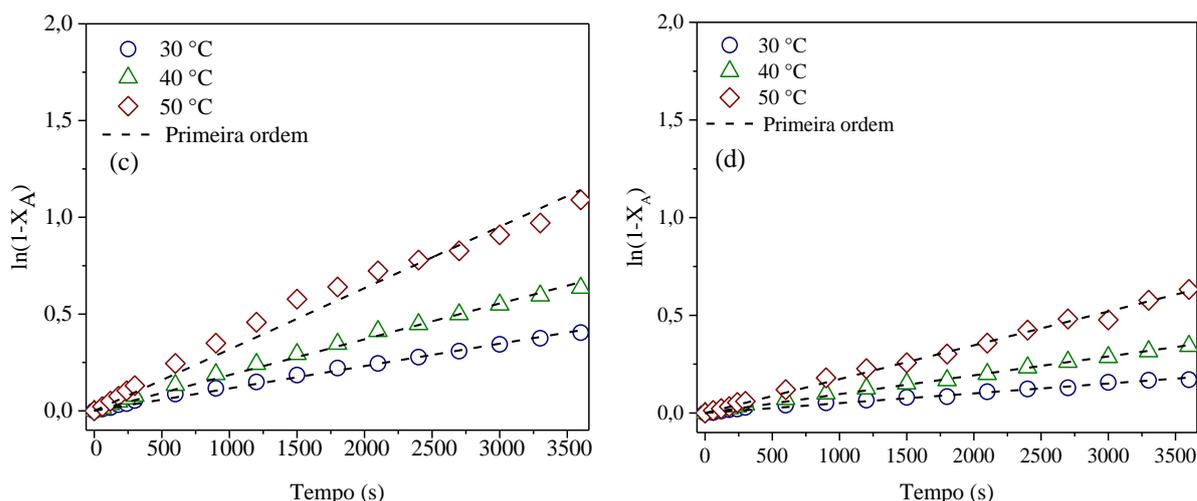
Uma vez que o $\overline{\text{TOF}}_0$ das sílicas CTA-MCM-41 se mostrou superior ao das sílicas irradiadas, optou-se por esse catalisador para a determinação dos parâmetros cinéticos e ajuste aos modelos de primeira ordem irreversível e pseudo-primeira ordem, conforme está apresentado nas próximas seções.

5.8. Modelagem e determinação dos parâmetros cinéticos

O ajuste ao modelo de primeira ordem irreversível, baseado no modelo de (YE et al., 2016) que obteve melhores ajustes aos dados experimentais para o modelo de ordem global 1, é apresentado nas Figuras 29.

Figura 29 - Ajuste ao modelo de primeira-ordem e irreversível da transesterificação do acetato de etila (a); propionato de etila (b); butirato de etila (c) e pentanoato e etila (d).





Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Partindo do ajuste aos dados experimentais, o valor de cada uma das constantes de velocidade de formação de produtos (k) foi determinada de acordo com o coeficiente angular de cada curva, conforme a Equação 9. Pode -se observar que apesar de um bom ajuste em todas as reações, como demonstrado pelo coeficiente de correlação apresentado na Tabela 14, esse modelo é tendencioso, uma vez que considera que a reação ocorre da forma mais simples e não se levando em conta que a reação ocorre tanto na ordem direta quanto inversa. A Tabela 14 apresenta os valores das constantes cinéticas e os coeficientes de correlação, para o modelo de primeira ordem irreversível, para cada uma das reações.

Tabela 14 - Constante de velocidade direta e coeficiente de correlação para cada uma das reações, para o modelo de primeira ordem irreversível.

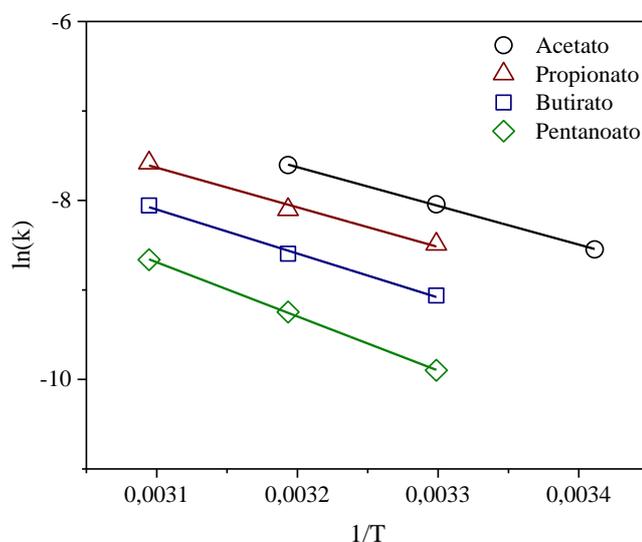
Ésteres etílicos	Acetato		Propionato		Butirato		Pentanoato		
	T (°C)	k (s ⁻¹)	R ²						
	20	0,00019	0,995	-	-	-	-	-	-
	30	0,00032	0,994	0,00021	0,993	0,00012	0,997	0,00005	0,994
	40	0,00049	0,990	0,00030	0,992	0,00019	0,997	0,00010	0,998
	50	-	-	0,00051	0,984	0,00032	0,991	0,00017	0,997

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Com as constantes de velocidade k (s⁻¹), em diferentes temperaturas, foi possível calcular a energia de ativação e o fator pré-exponencial por meio da equação de Arrhenius (Equação 14). A Figura 30 apresenta a curva $\ln(k)$ versus $1/T$ (em Kelvin), onde partindo do coeficiente angular foi possível calcular a energia de ativação e a Tabela 15 apresenta os valores

de energia de ativação em kJ/mol, para cada uma das reações utilizando o modelo de primeira ordem irreversível.

Figura 30 - Curva $\ln k$ versus $1/T$ para o cálculo da energia de ativação, utilizando o modelo de primeira ordem irreversível.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 15 - Energia de ativação e coeficientes de correlação para o modelo de primeira ordem irreversível.

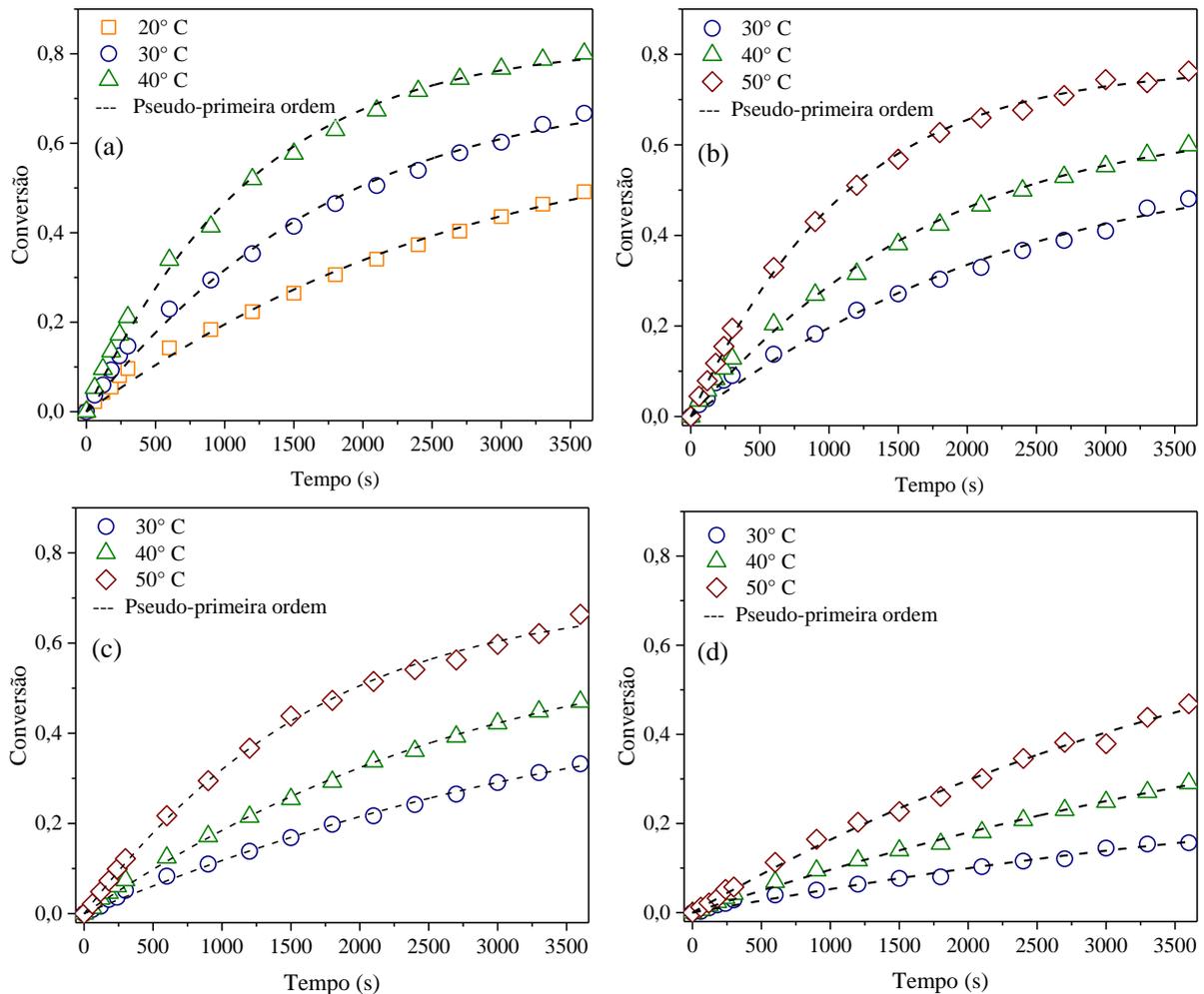
Ésteres	Acetato	Propionato	Butirato	Pentanoato
E_a (kJ/mol)	35,99	36,84	40,89	50,32
R^2	0,989	0,996	0,996	0,999

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Apesar dos valores obtidos para a energia de ativação estarem dentro daqueles descritos na literatura para catalisadores heterogêneos básicos (DOSSIN; REYNIERS; MARIN, 2006), a simplificação desse modelo à uma reação apenas de ordem direta gera erros, uma vez que o modelo não leva em conta fatores que podem influenciar diretamente os parâmetros cinéticos, logo, não sendo esse o modelo ideal para o ajuste aos dados experimentais.

O ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, para cada uma das reações é apresentado nas Figuras 31.

Figura 31 - Ajuste ao modelo de pseudo-primeira-ordem da transesterificação do acetato de etila (a); propionato de etila (b); butirato de etila (c) e pentanoato e etila (d).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem, é possível observar que houve um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, conforme apresentado na Figura 31. Esse modelo, apesar de não levar em conta fatores como a adsorção dos reagentes ao sítio catalítico (modelos de Eley -Rideal e Langmuir-Hinshelwood), inclui que a reação ocorre tanto na ordem direta e inversa, ocasionado já a redução do erro, quando comparado ao modelo anterior e fazendo com que os parâmetros determinados estejam mais próximos de valores que os representem melhor.

A Tabela 16 apresenta os valores das constantes cinéticas e os coeficientes de correlação, para o modelo de pseudo-primeira ordem, para cada uma das reações, variando a temperatura entre 20-50 °C.

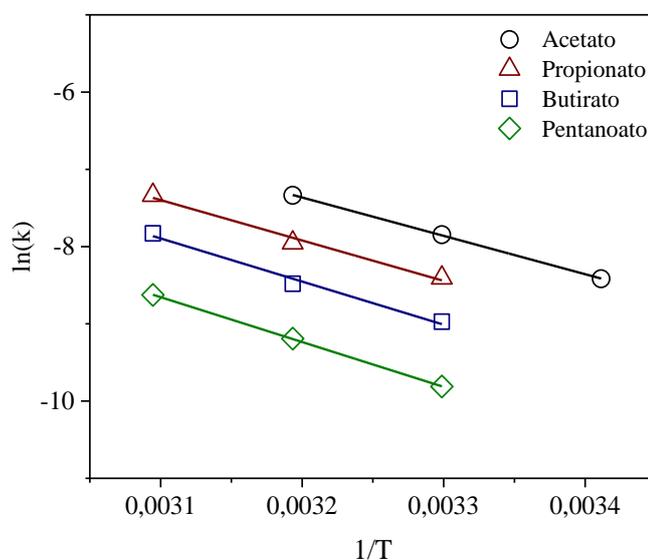
Tabela 16 - Constante de velocidade direta e coeficiente de correlação para cada uma das reações, para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Ésteres etílicos	Acetato		Propionato		Butirato		Pentanoato		
	T (°C)	k (s ⁻¹)	R ²						
	20	0,00022	0,992	-	-	-	-	-	-
	30	0,00039	0,993	0,00022	0,989	0,00013	0,997	0,00005	0,988
	40	0,00065	0,996	0,00035	0,995	0,00021	0,998	0,00010	0,996
	50	-	-	0,00066	0,999	0,00040	0,998	0,00018	0,996

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Com as constantes de velocidade k (s⁻¹), determinadas a partir do ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem apresentado na Equação 13, em diferentes temperaturas, foi possível calcular a energia de ativação e o fator pré-exponencial por meio da equação de Arrhenius (Equação 14). A Figura 32 apresenta a curva de $\ln(k)$ versus $1/T$ (em Kelvin), onde partindo do coeficiente angular foi possível calcular a energia de ativação e a Tabela 17 apresenta os valores de energia de ativação em kJ/mol, para cada uma das reações utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem.

Figura 32 - Curva $\ln k$ versus $1/T$ para o cálculo da energia de ativação, utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 17 - Energia de ativação e coeficientes de correlação para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Ésteres	Acetato	Propionato	Butirato	Pentanoato
E_a (kJ/mol)	41,29	43,51	46,44	48,30
R^2	0,989	0,999	0,996	0,998

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Ambos os modelos obtiveram bons ajustes aos dados experimentais, com coeficientes de correlação (R^2) acima de 0,99 mesmo não levando em consideração a adsorção como etapa da reação (Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood). Apesar disso, o modelo de primeira ordem irreversível não leva em conta que a reação ocorre tanto na ordem direta quanto inversa uma vez que considera que a reação ocorra da forma mais simples, diferente do modelo de pseudo-primeira ordem, que por sua vez representa melhor os dados experimentais.

Sobre a energia de ativação, é de conhecimento que catalisadores homogêneos como NaOH, KOH e MeONa possuem energias de ativação variando entre 22 a 83 kJ/mol, dependendo do tipo de álcool e éster utilizado. Catalisadores heterogêneos, por sua vez, possuem uma faixa bastante similar em torno de 20 a 80 kJ/mol (DARNOKO; CHERYAN, 2000; DOSSIN; REYNIERS; MARIN, 2006).

Ali et al. (2011) avaliou duas diferentes resinas de troca iônica na transesterificação do acetato de etila com butanol e obteve energias de ativação de 41,02 e 43,01 kJ/mol. Já Xu et al. (2008) utilizou a resina NKC-9 para a transesterificação do acetato de metila e butanol, obtendo energias de ativação de 54,13 kJ/mol na reação direta. Van de Steene, De Clerq e Thybaut (2014) compararam diferentes resinas de troca iônica na transesterificação do acetato de etila com metanol e obteve energias de ativação entre 48,7 e 52,3 kJ/mol. Logo, comparada a catalisadores sólidos ácidos, a CTA-MCM-41 se apresenta dentro dessa faixa de energias de ativação, com a vantagem de seus sítios básicos serem fortes o suficiente para realizar essas reações em condições brandas de síntese.

O aumento dessas barreiras energéticas a serem superadas nas reações é esperado, devido às restrições difusionais e o efeito indutivo (até certo ponto) conforme houve o aumento da cadeia carbônica.

6. CONCLUSÕES

Os difratogramas apresentados mostraram que tanto a sílica tal como sintetizada quanto a sílica irradiada possuem os picos característicos da MCM-41. As micrografias apresentadas mostraram que os materiais não apresentam morfologia definida, mas não diferem entre si. A partir do difratograma da sílica irradiada verificou-se o aumento da distância interplanar, evidenciando a expansão dos canais da CTA-MCM-41. Com os espectros de infravermelho e com a análise elementar (CHN) pode-se confirmar a presença do monômero no interior dos canais da CTA-MCM-41. A partir da termogravimetria foi possível verificar as diferentes regiões de perda de massa dos materiais, incluindo a região de eliminação do monômero contido na sílica irradiada.

A partir da avaliação catalítica com diferentes ésteres etílicos, como reação modelo, foi possível verificar que houve a redução da conversão, em ambos os catalisadores, com o aumento do tamanho da cadeia do éster, provavelmente ocorrido tanto devido a efeitos indutivos quanto a restrições difusionais com o aumento do tamanho da molécula, reduzindo, dessa forma, a velocidade da reação.

A queda do valor do \overline{TOF}_0 , na temperatura de 40 °C, também ocorreu conforme houve aumento do tamanho da cadeia carbônica dos ésteres etílicos utilizados, na ordem acetato > propionato > butirato > pentanoato, sendo a taxa inicial de transesterificação de acetato de etila cerca de 8,3 vezes maior do que a taxa obtida no uso do pentanoato de etila, para a CTA-MCM-41, e 13,6 vezes maior, no caso da sílica irradiada.

Dois modelos, pseudo-primeira ordem irreversível e pseudo-primeira ordem, foram ajustados para determinar os parâmetros cinéticos das reações. O modelo de pseudo-primeira ordem levou a um melhor ajuste dos dados experimentais e, a partir dele obteve-se as energias de ativação de cada uma das reações, que por sua vez estiveram dentro da faixa para transesterificação de monoésteres utilizando outros catalisadores sólidos, já avaliados pela literatura. Assim, nesse trabalho, foi possível contribuir com a determinação dos parâmetros cinéticos e ajustes de modelos às reações de transesterificação de diferentes ésteres etílicos usando a sílica CTA-MCM-41 como catalisador.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Cinética reacional utilizando o hexanoato de etila para que o tamanho da cadeia se aproxime mais do tamanho da cadeia real do biodiesel;
- Modelagem utilizando os mecanismos de Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood e comparação com os modelos utilizados;
- RMN ^{13}C para provar e quantificar o grau de polimerização da sílica irradiada;
- Testar a sílica irradiada com maior razão monômero/surfactante na estabilidade das reações;
- Repetir os testes de CHN para verificar a quantidade de carbono presente nas sílicas.

8. REFERÊNCIAS

- ABBASZAADEH, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138–148, 2012.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; TRAUTWEIN, G.; MARCO-LOZAR, J. P. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 432–441, 2013.
- ALI, K. A.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 508–518, 2015.
- ALI, S. H. et al. Potential biofuel additive from renewable sources - Kinetic study of formation of butyl acetate by heterogeneously catalyzed transesterification of ethyl acetate with butanol. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 10094–10103, 2011.
- ALKIMIM, I. P.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Synthesis of hybrid spherical silicas and application in catalytic transesterification reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 37–44, 2017.
- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.
- ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 20 nov. 2019.
- ARAÚJO, J. A. et al. Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 14–21, 2013.
- ARAÚJO, J. A. **Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilatos e seu emprego na transesterificação de monoéster**. 161 p. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- ARAÚJO, J. A.; CARDOSO, D. Hybrid silica with bimodal mesopore system: Synthesis and catalytic evaluation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 51–58, 2016.
- BABAJIDE, O. et al. Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 54–60, 2012.
- BANDYOPADHYAY, M.; TSUNOJI, N.; SANO, T. Mesoporous MCM-48 Immobilized with Aminopropyltriethoxysilane: A Potential Catalyst for Transesterification of Triacetin. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 1040–1050, 2017.
- BECK, J. S. et al. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834–10843, 1992.
- BEHRENS, P. et al. Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas. **Solid State Ionics**, v. 101–103, p. 255–260, 1997.

BHAGIYALAKSHMI, M.; ANURADHA, R.; JANG, T. H. Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO₂ chemisorption. **Journal of Porous Materials**, v. 17, p. 475–484, 2010.

BOZEK-WINKLER, E.; GMEHLING, J. Transesterification of methyl acetate and n-butanol catalyzed by Amberlyst 15. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 20, p. 6648–6654, 2006.

CHAKRABARTI, A.; SHARMA, M. M. Cationic ion exchange resins as catalyst. **Reactive Polymers**, v. 20, n. 1–2, p. 1–45, 1993.

CHANTRASA, A.; PHLERNJAI, N.; GOODWIN, J. G. Kinetics of hydrotalcite catalyzed transesterification of tricaprylin and methanol for biodiesel synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 333–340, 2011.

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

CHUA, S. Y. et al. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 80, p. 1–78, 2019.

CLARK, A. P. Z. et al. An amphiphilic poly(phenylene ethynylene) as the structure-directing agent for periodic nanoscale silica composite materials. **Nano Letters**, v. 5, n. 9, p. 1647–1652, 2005.

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

CRUZ, F. T.; CARDOSO, D. Catalytic transesterification using a silica hybrid containing encapsulated polyacrylates. **Applied Catalysis A: General**, v. 548, n. May, p. 83–88, 2017.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3rd. ed. Addison-Wesley, 1967.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1263–1267, 2000.

DELESMA, C. et al. Density Functional study on the transesterification of triacetin assisted by cooperative weak interactions via a gold heterogeneous catalyst: Insights into biodiesel production mechanisms. **Fuel**, v. 202, p. 98–108, 2017.

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

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 1–2, p. 35–45, 2006.

DOYLE, A. M.; AHMED, E.; HODNETT, B. K. The evolution of phases during the synthesis

of the organically modified catalyst support MCM-48. **Catalysis Today**, v. 116, n. 1, p. 50–55, 2006.

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

FABIANO, D. P. et al. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 1, p. 190–196, 2010.

FONTES, M. S. B. et al. Effect of different silica sources on textural parameters of molecular sieve MCM-41. **Cerâmica**, v. 62, n. 361, p. 85–90, 2016.

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

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

GUTHRIE, J. P. Concerted Mechanism for Alcoholysis of Esters: An Examination of the Requirements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 10, p. 3941–3949, 1991.

HAYDUK, W.; LAUDIE, H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. **AIChE Journal**, v. 20, n. 3, p. 611–615, 1974.

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

JEON, H. et al. Synthesis of mesoporous MgO catalyst templated by a PDMS-PEO comb-like copolymer for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 325–331, 2013.

KOUZU, M. et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2798–2806, 2008.

KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710–712, 1992.

KUBOTA, Y. et al. Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, n. 1–3, p. 135–149, 2004.

LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, p. 896–936, 2001.

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; OLIVA, F. Determination of enthalpy of formation of methyl and ethyl esters of fatty acids. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 163, n. 2, p. 172–181, 2010.

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

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 221–228, 2006.

LÓPEZ, D. E. et al. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 97–105, 2005.

MACARIO, A. et al. Increasing stability and productivity of lipase enzyme by encapsulation in a porous organic-inorganic system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, n. 1–3, p. 334–340, 2009.

MARTINS, L. et al. Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, n. 1–2, p. 77–85, 2006.

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

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionando as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova**, v. Maio 2001, p. 25–34, 2001.

MCBAIN, J. W. **The Sorption of Gases and Vapors by Solids, Chapter 5**. London: Rutledge and Sons, 1932.

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

OH, S. J.; LEE, S. C.; PARK, S. Y. Photopolymerization and photobleaching of n-butyl acrylate/fumed silica composites monitored by real time FTIR-ATR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 42, n. 2, p. 273–277, 2006.

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

PENG, Y. et al. Kinetic study of transesterification of methyl acetate with ethanol catalyzed by 4-(3-methyl-1-imidazolium)-1-butanefulfonic acid triflate. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 131–136, 2013.

REYERO, I. et al. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 147–155, 2015.

RUN, M. T. et al. A polymer/mesoporous molecular sieve composite: Preparation, structure and properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 105, n. 2–3, p. 341–347, 2007.

SALIMIAN, S.; ZADHOUSH, A.; MOHAMMADI, A. A review on new mesostructured composite materials: Part I. synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposite. **Journal**

of **Reinforced Plastics and Composites**, v. 37, n. 7, p. 441–459, 2018.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; MATHEUS, R. Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SELIEM, M. K. et al. Perchlorate uptake by organosilicas, organo-clay minerals and composites of rice husk with MCM-48. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 4, p. 621–626, 2011.

SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 15, p. 3237–3261, 2001.

SHIRNESHAN, A. HC, CO, CO₂ and NO_x Emission Evaluation of a Diesel Engine Fueled with Waste Frying Oil Methyl Ester. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 75, p. 292–297, 2013.

SIBEKO, M. A. et al. Morphology, interfacial interaction, and thermal degradation of polycarbonate/MCM-41 (nano)composites. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 22, n. 5, p. 424–434, 2017.

SILVA, L. L. **Preparação e caracterização de sílicas híbridas com surfactantes catiônicos**. 202 p. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2018.

SPANGE, S. et al. Cationic host - Guest polymerization of N-vinylcarbazole and vinyl ethers in MCM-41, MCM-48, and nanoporous glasses. **Chemistry - A European Journal**, v. 7, n. 17, p. 3722–3728, 2001.

TAN, Y. H. et al. Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones. **Renewable Energy**, v. 139, p. 696–706, 2019.

UNVEREN, E. E. . et al. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemically adsorption: A review. **Petroleum**, v. 3, p. 37–50, 2017.

VAN DE STEENE, E.; DE CLERCQ, J.; THYBAUT, J. W. Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with methanol: Gel versus macroporous resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 170–179, 2014.

WANG, N.; LI, M.; ZHANG, J. Polymer-filled porous MCM-41: An effective means to design polymer-based nanocomposite. **Materials Letters**, v. 59, n. 21, p. 2685–2688, 2005.

WANG, Y. Y.; CHEN, B. H. High-silica zeolite beta as a heterogeneous catalyst in transesterification of triolein for biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 278, p. 335–343, 2016.

XU, B. et al. Kinetic study of transesterification of methyl acetate with n-butanol catalyzed by NKC-9. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 43, n. 3, p. 101–106, 2008.

XU, W. et al. Biodiesel production in a membrane reactor using MCM-41 supported solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 286–291, 2014.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, n. 2, p. 203–212, 2009.

YE, W. et al. Kinetics of transesterification of palm oil under conventional heating and microwave irradiation, using CaO as heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 180, p. 574–579, 2016.

ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Effect of hydrothermal treatment on structural and catalytic properties of [CTA]-MCM-41 silica. **Materials**, v. 11, n. 5, p. 1–11, 2018.

ZHANG, F. A.; LEE, D. K.; PINNAVAIA, T. J. PMMA/mesoporous silica nanocomposites: Effect of framework structure and pore size on thermomechanical properties. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 107–113, 2009.

ZHAO, X. S. et al. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 6525–6531, 1997.

ZIĘBA, A. et al. Transesterification of triacetin with methanol on various solid acid catalysts: A role of catalyst properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 387, n. 1–2, p. 13–25, 2010.

APÊNDICE A

Planilhas de síntese para as sílicas:

- CTA-MCM-41 utilizando o método de Araújo et al., 2013 (modificado).

Síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41							
Preto = valor fixo	Vermelho = variável indep.	Azul = Resultado					
Composição molar	1 TEOS : 0,4 CTAB : 12,5 NH ₃ : 174 :H ₂ O						
Massa da mistura reacional (g) =	100						
Componente	Proporção Molar	Reagente	Pureza	MMolar (g.mol ⁻¹)	Massa de reagente (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)
SiO ₂	1	TEOS	1	208,33	208,33	0,0563	5,6321
CTAB	0,4	CTAB	1	364,45	145,78	0,0394	3,9411
NH ₃	12,5	NH ₄ OH	0,29	17,03	212,89	0,0576	5,7553
H ₂ O	174	H ₂ O	1	18,00	3132,00	0,8467	84,6716
EtOH*	4	EtOH*	0	0,00	0,00	0,0000	0,0000
				Soma	3699,00		100,000
Massas de reagentes que devem ser pesadas (g)				Razões			
TEOS	5,6321			CTAB/SiO ₂	0,40		
CTABr	3,9411			H ₂ O/CTAB	435,00		
NH ₄ OH (28%)	19,8458			H ₂ O/SiO ₂	174,00		
H ₂ O	70,5811						
EtOH*	0,0000						

* São 4 moléculas formadas durante a hidrólise do TEOS.

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

- Sílica irradiada utilizando o método de Cruz et al., 2017.

Síntese da sílica irradiada contendo o monômero 2-Etilhexila							
Preto = valor fixo	Vermelho = variável indep.	Azul = Resultado					
Composição molar	1 TEOS : 0,4 CTAB : 12,5 NH ₃ : 174 :H ₂ O : 0,08 2-Etil-hexila						
Massa da mistura reacional (g) =	100						
Componente	Proporção Molar	Reagente	Pureza	MMolar (g.mol ⁻¹)	Massa de reagente (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)
SiO ₂	1	TEOS	1	208,33	208,33	0,0561	5,6097
CTAB	0,4	CTAB	1	364,45	145,78	0,0393	3,9254
NH ₃	12,5	NH ₄ OH	0,29	17,03	212,89	0,0573	5,7324
H ₂ O	174	H ₂ O	1	18,00	3132,00	0,8434	84,3355
Monômero	0,08	Monômero	1	184,28	14,74	0,0040	0,3970
EtOH*	4	EtOH*	0	0,00	0,00	0,0000	0,0000
				Soma	3713,74		100,000
Massas de reagentes que devem ser pesadas (g)				Razões			
TEOS	5,6097			CTAB/SiO ₂	0,40		
CTABr	3,9254			H ₂ O/CTAB	435,00		
NH ₄ OH (28%)	19,7670			H ₂ O/SiO ₂	174,00		
H ₂ O	70,3009			Monômero/CTAB	0,20		
EtOH*	0,0000						
Monômero	0,397						
benzoína	0,0032						

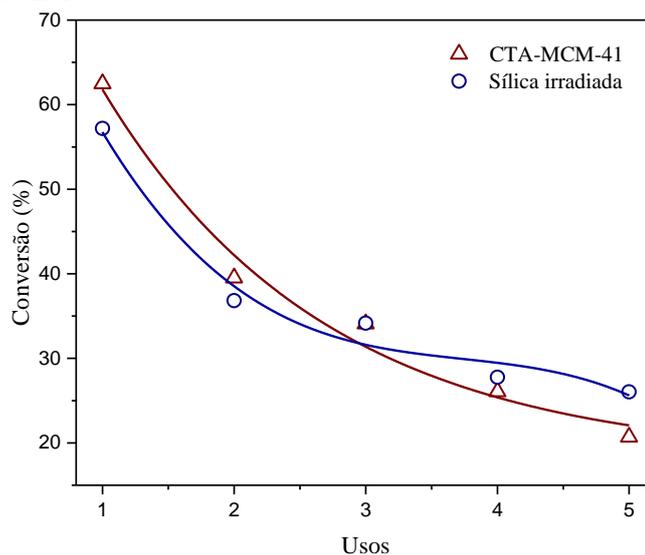
* São 4 moléculas formadas durante a hidrólise do TEOS.

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

APÊNDICE B

A Figura B.1 apresenta a estabilidade da CTA-MCM-41 e da sílica irradiada CTA-MCM-41 na transesterificação do acetato de etila, com as seguintes condições reacionais: razão molar 6:1 metanol/acetato de etila; temperatura de 40 °C; 4% de catalisador (m/m) e tempo de 30 min.

Figura B. 1 - Estabilidade catalítica da sílica CTA-MCM-41 e da sílica irradiada na transesterificação do acetato de etila e metanol.

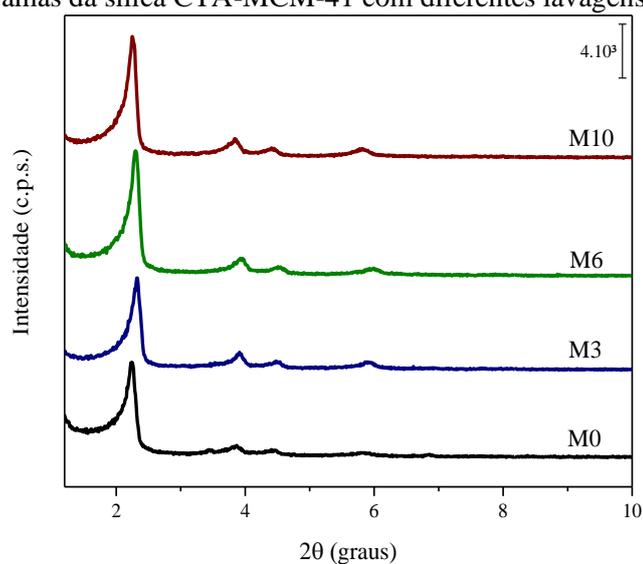


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

APÊNDICE C

Os testes de lavagem do material foram realizados para verificar a influência da perda de matéria orgânica durante a lavagem do material com água destilada. Eles foram realizados a partir da mesma síntese de um material, variando-se a quantidade de lavagens em função da massa da mistura reacional, denotados como M0 (material sem lavagem), M3 (material com 3 lavagens), M6 (material com 6 lavagens) e M10 (material com 10 lavagens). A Figura C.1 apresenta os difratogramas para cada um desses materiais.

Figura C. 1 - Difratogramas da sílica CTA-MCM-41 com diferentes lavagens.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A Tabela C.1 apresenta o pH da mistura reacional e da água residual dos materiais com diferentes lavagens.

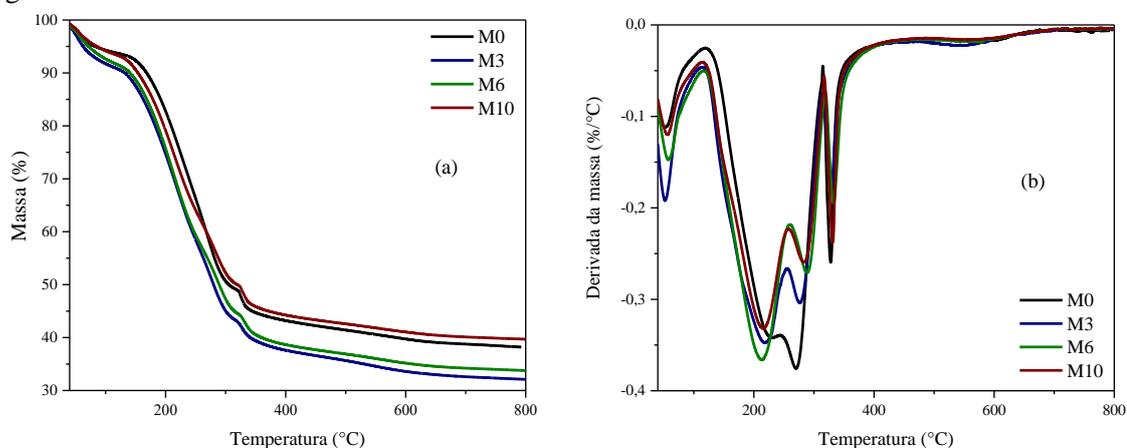
Tabela C. 1 - pH da mistura reacional e da água residual dos materiais com diferentes lavagens.

Materiais	pH	
	Mistura reacional	Após as lavagens
M0	10,97	10,97
M3	11,28	10,48
M6	11,25	9,2
M10	11,28	8,30

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A Figura C.2 apresenta os termogramas dos materiais com diferentes ciclos de lavagens e a Tabela C.2 apresenta os valores nominais de perda de massa em cada uma das regiões.

Figura C. 2 - Termogramas (a) e derivada das curvas (b) dos materiais com diferentes ciclos de lavagens.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

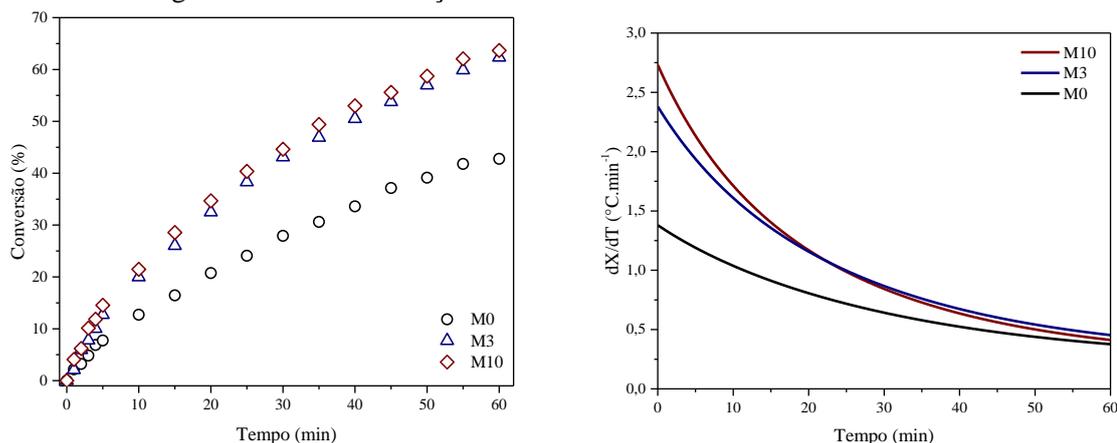
Tabela C. 2 - Perda de massa nas regiões do material com diferentes lavagens.

Material	SiO ₂ (%)	Regiões de perda de massa				CTA ⁺ (%) (2+3)
		1	2	3	4	
M0	38,21	6,27	44,45	7,04	4,03	51,49
M3	32,14	8,95	47,59	6,88	4,44	54,47
M6	33,81	8,25	47,14	6,93	3,87	54,07
M10	39,72	6,52	43,46	6,69	3,61	50,15

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A Figura C.3 mostra os testes catalíticos realizados para a sílica CTA-MCM-41 com diferente quantidade de lavagens e a Tabela C.3 apresenta os valores do $\overline{\text{TOF}}_0$ e parâmetros da equação hiperbólica. As condições reacionais foram: razão molar 6:1 metanol/acetato de etila; temperatura de 30 °C; 4% de catalisador (m/m) e tempo de 60 minutos.

Figura C. 3 - Avaliação catalítica (a) e derivada das curvas (b) da sílica CTA-MCM-41 com diferente quantidade de lavagens na transesterificação do acetato de etila e metanol.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela C. 3 - Parâmetros da equação e valores do \overline{TOF}_0 de cada um dos materiais.

Catalisadores	Parâmetros			dX/dT ($^{\circ}C/min$)	\overline{TOF}_0 $\left(\frac{mol_{\acute{e}ster}}{min \cdot mol_{CTA^+}} \right)$
	a	b	R^2		
M0	88,23	63,45	0,997	1,37	0,67
M3	107,82	44,80	0,999	2,35	1,10
M10	101,63	36,70	0,997	2,69	1,36

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Os difratogramas da sílica obtida em diferente quantidade de lavagens não apresentaram diferenças relevantes, já os termogramas mostraram que com o aumento da quantidade de lavagens houve redução da quantidade de cátions CTA^+ no interior dos canais do material. A avaliação catalítica mostrou que o material não lavado (M0) apresentou menor atividade catalítica em comparação com os outros, que não apresentaram diferenças relevantes entre si.

APÊNDICE D

1. Cromatogramas típicos

Figura D. 1 - Cromatograma típico da reação de transesterificação do acetato de etila e metanol. Tempos de retenção durante a análise cromatográfica: $t_{r_{\text{metanol}}}$: 1,7 min; $t_{r_{\text{etanol}}}$: 2,0 min; $t_{r_{\text{ac.metila}}}$: 2,7 min; $t_{r_{\text{ac. etila}}}$: 4,2 min.

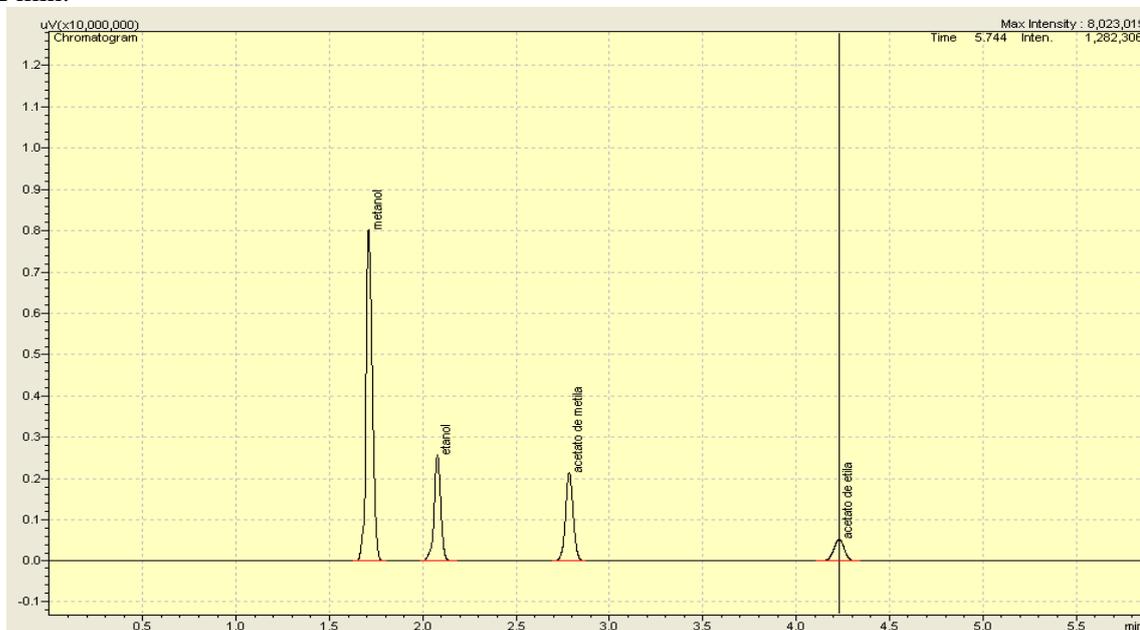


Figura D. 2 - Cromatograma típico da reação de transesterificação do propionato de etila e metanol. Tempos de retenção durante a análise cromatográfica: $t_{r_{\text{metanol}}}$: 1,5 min; $t_{r_{\text{etanol}}}$: 1,7 min; $t_{r_{\text{prop.metila}}}$: 2,7 min; $t_{r_{\text{prop. etila}}}$: 3,7 min.

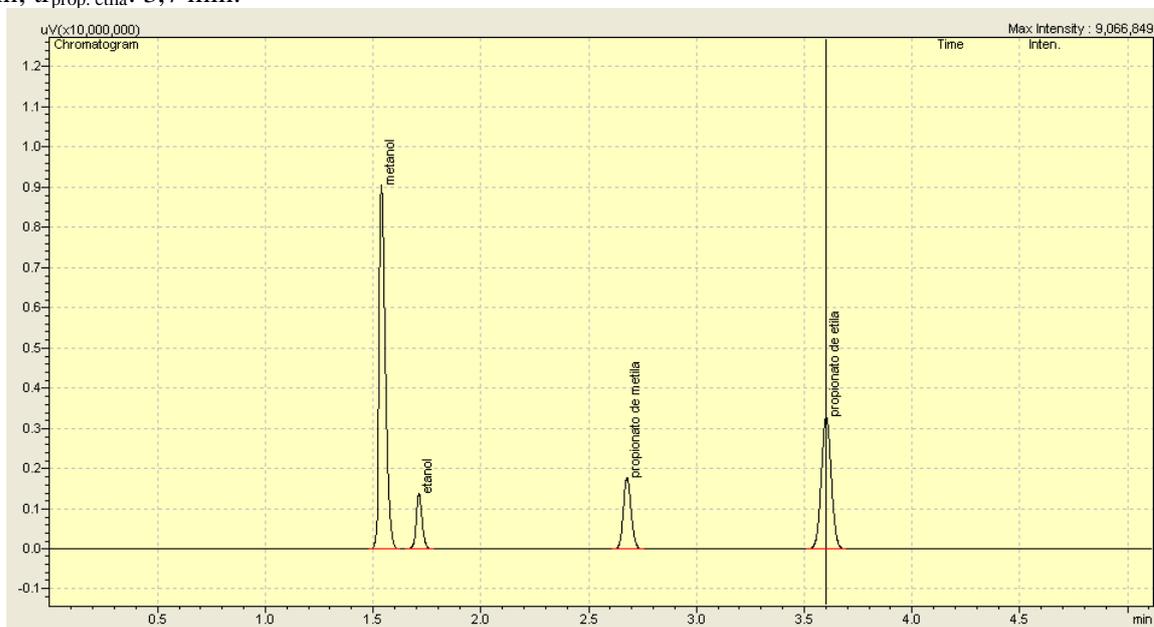


Figura D. 3 - Cromatograma típico da reação de transesterificação do butirato de etila e metanol. Tempos de retenção durante a análise cromatográfica: $t_{r_{\text{metanol}}}$: 1,5 min; $t_{r_{\text{etanol}}}$: 1,7 min; $t_{r_{\text{buti.metila}}}$: 3,8 min; $t_{r_{\text{buti. etila}}}$: 5,5 min.

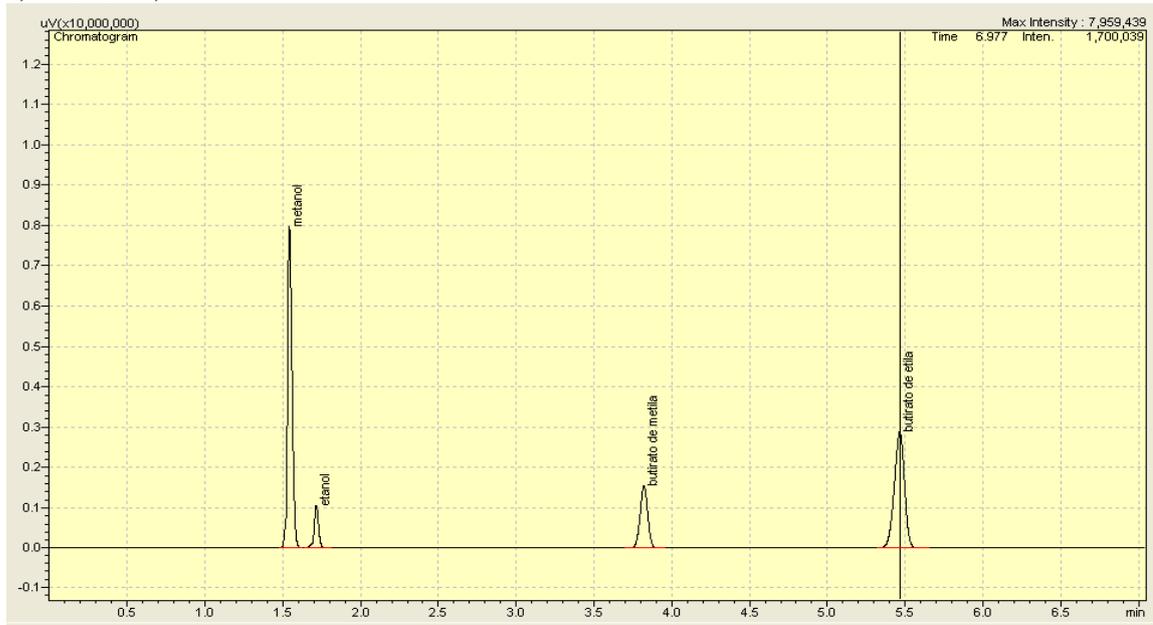
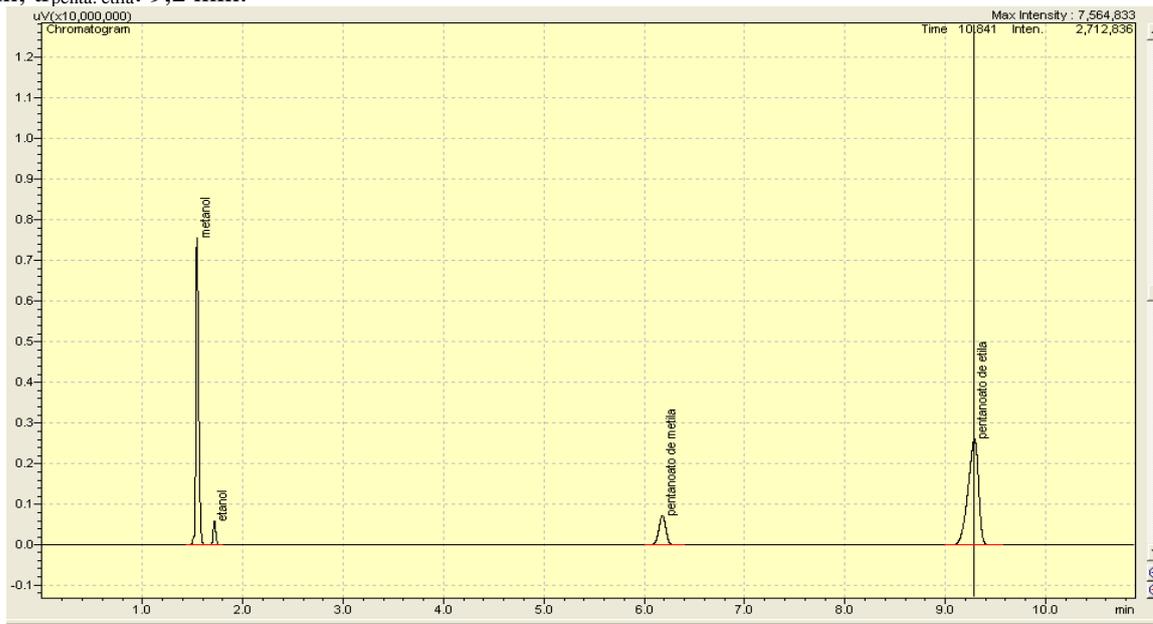


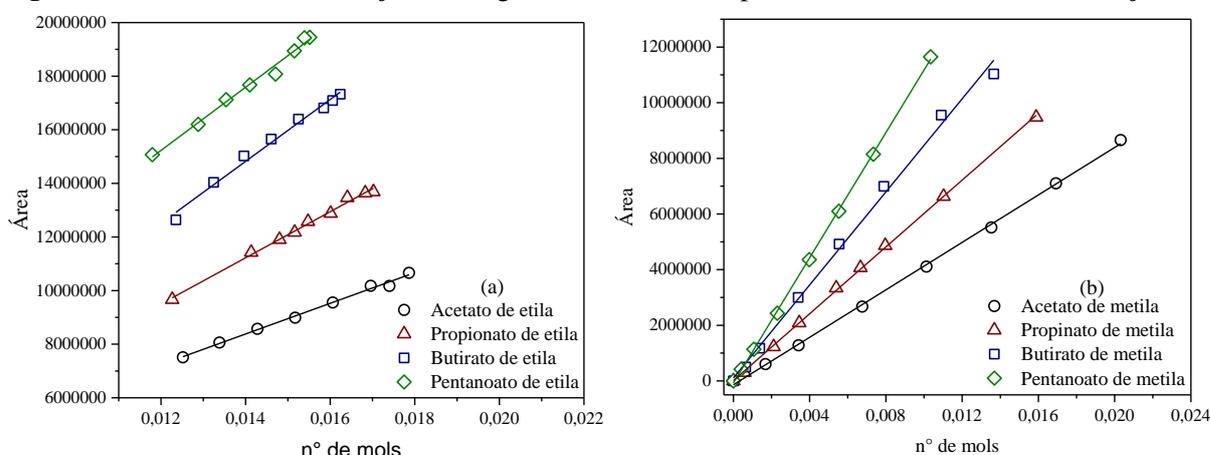
Figura D. 4 - Cromatograma típico da reação de transesterificação do pentanoato de etila e metanol. Tempos de retenção durante a análise cromatográfica: $t_{r_{\text{metanol}}}$: 1,5 min; $t_{r_{\text{etanol}}}$: 1,7 min; $t_{r_{\text{penta.metila}}}$: 6,1 min; $t_{r_{\text{penta. etila}}}$: 9,2 min.



2. Curvas de Calibração

As curvas de calibração foram realizadas em duplicata, utilizando o produto de interesse das reações (calibração externa), onde foram preparadas diferentes misturas reacionais na mesma razão molar utilizada nas reações (6:1 metanol/éster) e nelas foram adicionados diferentes teores do produto de interesse mantendo sempre a massa total próxima de 5,0 g. A partir desses dados foi possível obter duas curvas (Figura D.5), a curva do reagente limitante e a curva do produto de interesse, com a área dos picos obtidos no cromatograma (Figuras D.1-D.4) em função do número de mols de cada um deles. Foram ajustadas retas, com bons coeficientes de ajuste (R^2) obtendo-se as equações de cada uma dessas curvas com seus respectivos coeficientes angulares e lineares.

Figura D. 5 - Curvas de calibração do reagente limitante (a) e produto (b) em cada uma das reações.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

As Tabelas D.1 e D.2 apresentam os coeficientes de cada uma das reações.

Tabela D. 1 - Coeficientes da equação $y=a.x+b$ para a calibração do reagente limitante (éster etílico) em cada uma das reações.

Ésteres etílicos (reagentes limitantes)	Parâmetros		
	a	b	R^2
Acetato de etila	$5,72 \cdot 10^8$	$3,72 \cdot 10^5$	0,995
Propionato de etila	$8,60 \cdot 10^8$	$-8,19 \cdot 10^5$	0,987
Butirato de etila	$1,15 \cdot 10^9$	$-1,33 \cdot 10^6$	0,988
Pentanoato de etila	$1,18 \cdot 10^9$	$1,08 \cdot 10^6$	0,989

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela D. 2 - Coeficientes da equação $y=a.x+b$ para a calibração do produto (éster metílico) em cada uma das reações.

Ésteres metílicos (produtos)	Parâmetros		
	a	b	R ²
Acetato de metila	$4,26. 10^8$	$-1,38. 10^5$	0,999
Propionato de metila	$6,00. 10^8$	$1,33. 10^5$	0,999
Butirato de metila	$8,36. 10^8$	$1,04. 10^5$	0,996
Pentanoato de metila	$1,12. 10^9$	$-7,47. 10^4$	0,999

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

3.Cálculo de conversão

Considerando a reação:

Acetato A → Acetato B

A conversão do Acetato A (reagente limitante, X_A) pode ser dada pela equação abaixo:

$$X_A = \frac{-\Delta N_A (Total)}{N_{A_0}} \quad (D.1)$$

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A_0})}{N_{A_0}} \quad (D.2)$$

Onde,

N_A = Número total de mols de Acetato A ao final da reação (ou seja, o que não foi convertido em Acetato B);

N_{A_0} = Número total de mols de Acetato A que havia no início da reação.

Considerando que o Acetato A seja convertido apenas em Acetato B, ou seja, que não haja reações paralelas, pode-se dizer que:

$$N_{A_0} = N_A + N_B \quad (D.3)$$

Assim, a equação da conversão pode ser reescrita como:

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A_0})}{N_{A_0}} \quad (D.2)$$

$$X_A = \frac{-[N_A - (N_A + N_B)]}{N_A + N_B} \quad (\text{D.4})$$

$$X_A = \frac{-[-(N_B)]}{N_A + N_B} \quad (\text{D.5})$$

$$X_A = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (\text{D.6})$$

Os valores de N_B e N_A são ajustados, por sua vez, a partir dos parâmetros obtidos pelas curvas de calibração. Conhecendo-se os parâmetros a e b das curvas $y = ax.b$ (Tabelas D.1 e D.2) calcula-se o número de mols de cada reagente A e produto B a partir de cada uma das curvas.

O rendimento em Acetato B (R_B) pode ser dado pela seguinte equação:

$$R_B = \frac{\Delta N_{A,B}}{N_{A_0}} \quad (\text{D.7})$$

Onde, $\Delta N_{A,B}$ é o número de mols do Acetato B formado subtraído pelo número de mols do Acetato B que havia inicialmente.

Considerando-se que no início da reação tinha-se apenas o acetato A, podemos dizer que:

$$\Delta N_{A,B} = N_B - N_{B_0} = N_B \quad (\text{D.8})$$

Assim,

$$R_B = \frac{N_B}{N_{A_0}} \quad (\text{D.9})$$

$$R_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (\text{D.10})$$

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