

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

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE SÍLICA TIPO M41S CONTENDO CÁTIOS CTA EM
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

Demian Patrick Fabiano

SÃO CARLOS

2010

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE SÍLICA TIPO M41S CONTENDO CÁTIOS CTA EM
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

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

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE SÍLICA TIPO M41S CONTENDO CÁTIOS CTA EM
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA**

Demian Patrick Fabiano*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

*** Bolsista CNPq**

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS

2010

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

F118sa

Fabiano, Demian Patrick.

Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica / Demian Patrick Fabiano. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
128 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Catálise. 2. Peneiras moleculares. 3. Transesterificação. 4. Biodiesel. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DEMIAN PATRICK FABIANO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 13 DE AGOSTO DE 2010.

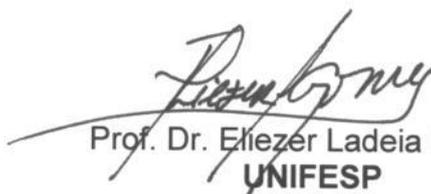
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Dilson Cardoso
PPG-EQ/UFSCar



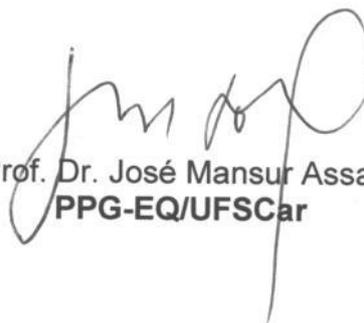
Profª Drª Karina de Arruda Almeida
UFSJ



Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes
UNIFESP



Prof. Dr. Leandro Martins
IQ/UNESP



Prof. Dr. José Mansur Assaf
PPG-EQ/UFSCar

*Dedico este trabalho a todos os
Professores que tive durante minha vida,
Como reconhecimento do valor de seus ensinamentos.*

AGRADECIMENTOS

A **Deus** pela oportunidade de evolução moral e intelectual neste mundo; por permitir estar rodeado de pessoas boas e pela maravilhosa família que tenho.

Aos meus pais **Neiva** e **Inácio Fabiano**, que mesmo à distância velam por mim e que são meus maiores exemplos de bondade, honestidade, simplicidade e amor.

Ao **Prof. Dr. Dilson Cardoso** pela oportunidade de desenvolver um tema que muito me motivou e por me orientar durante o doutorado, pela ajuda no primeiro semestre do curso, e por todos seus esforços para a melhoria e conclusão deste trabalho.

À **Dr.^a Nadine Essayem** pela oportunidade do estágio de doutorado em Lyon, pelos ensinamentos profissionais e de vida; pela paciência e sobre tudo pelo carinho, amizade, dedicação que foram além da missão de orientadora.

Ao **Prof. Dr. José Maria C. Bueno** por estar presente nos momentos mais difíceis e me incentivar a continuar no doutorado – minha eterna gratidão.

Ao amigo **Prof. Dr. Leandro Martins** que foi mais que mestre - um excelente profissional, que muito me ajudou na parte experimental e discussão desse trabalho.

À amiga **Prof.^a Dr.^a Alcinéia Oliveira** pelo apoio durante todo desenvolvimento deste trabalho; por me ensinar a sintetizar os catalisadores; pelas palavras amigas e conselhos que fizeram toda a diferença durante o curso, pela amizade e carinho.

À amiga **Dr.^a Miriam Tokumoto** pelo grande auxílio no LabCat, tanto no desenvolvimento da parte experimental como na discussão dos resultados.

Às amigas **Prof.^a Dr.^a Karina Almeida** e **Prof.^a Dr.^a Sandra Rocha (Ballu)** que tanto me incentivaram no crescimento profissional e pessoal.

À **Dr.^a Berna Hamad** que muito me auxiliou no desenvolvimento do trabalho realizado na França.

Aos meus amigos que por longos ou curtos períodos de convivência marcaram minha existência de maneira tão gratificante e positiva; em especial aos amigos π 's: **Letícia Marciniuk, Ivana Cruz e Nestor Puentes**; à minhas amigas e colegas de trabalho na França: **Adriana Maldonado, Mayra Álvares e Mary Djoufak**. Aos amigos da UFSCar: **César Rosa, Vanessa Mortola, Ediane Scherer, Edilene Deise, Karla Viera, Cássia Santiago, Kátia Dionísio, Andrea Marins, Edson Nucci, Adriana Ferreira e Patrícia Lima**; à minha amiga **Joseane Rodrigues**; e ao meu grande companheiro e amigo **Thiago Tofanelli**.

À **Vanessa Fuscaldo, Jonas Morselli e Fabiano Tyczkowski** que eu tive a oportunidade de auxiliá-los no desenvolvimento de seus trabalhos de Iniciação Científica.

À amiga **MSc. Fernanda Cruz** pela ajuda na discussão e correção deste trabalho.

A todos os colegas do LabCat, em especial aos técnicos do **Espanhol e Rômulo** pelas análises dos catalisadores, ao **Oscar** pelo auxílio na confecção de sistemas e equipamentos que foram utilizados nos testes catalíticos; e aos técnicos do IRCE-Lyon: **Gilbert e Marion** por toda a ajuda na durante a caracterização dos catalisadores e testes catalíticos realizados na França.

Às secretárias e auxiliares administrativas: **Kátia, Alcione, Luciana e Evelyn**.

Ao **CNPq** por conceder a bolsa de estudos no Brasil e na França.

E, finalmente, a todos aqueles que de forma direta ou indireta auxiliaram na conclusão desse trabalho.

SUMÁRIO

BREVE CURRICULUM DO AUTOR.....	IV
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT	X
RÉSUMÉ.....	XI
CAPÍTULO I	12
INTRODUÇÃO	12
CAPÍTULO II.....	17
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. PENEIRAS MOLECULARES	17
2.2. FAMÍLIA M41S	19
2.3. A BASICIDADE DE MATERIAIS MESOPOROSOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA BASICIDADE	23
2.4. FAMÍLIA M41S E A CATÁLISE BÁSICA	25
2.5. TRANSESTERIFICAÇÃO	29
CAPÍTULO III	33
MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	33
3.1.1. [CTA]Si-MCM-41.....	33
3.1.2. [CTA]Si-MCM-48.....	34
3.1.3. [CTA]Si-MCM-50.....	35
3.1.4. ZrOCs	35
3.2. CALCINAÇÃO	35
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	36
3.3.1. Difração de raios X	36
3.3.2. Termogravimetria.....	39

3.3.3. Fisissorção de nitrogênio	40
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	40
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão	40
3.3.6. Microcalorimetria de Adsorção de CO ₂	41
3.3.7. Gravimetria da Adsorção de CO ₂	41
3.3.8. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X	42
3.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA - TRANSESTERIFICAÇÃO	42
3.4.1. Transesterificação com monoésteres	42
3.4.2. Transesterificação com óleos vegetais	44
3.4.3. Cinética e avaliação da estabilidade catalítica	45
3.4.4. Teste de lixiviação	46
CAPÍTULO IV	48
RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES M41S	48
4.1.1. [CTA]Si-MCM-41	48
4.1.2. [CTA]Si-MCM-48	54
4.1.3. [CTA]Si-MCM-50	59
4.2 PROPRIEDADES BÁSICAS DOS CATALISADORES M41S	64
4.2.1. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X	64
4.2.2. Microcalorimetria com adsorção de CO ₂	66
4.2.3. Análise gravimétrica com adsorção de CO ₂	70
4.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES M41S	73
4.3.1. Transesterificação com monoésteres	73
4.3.2. Transesterificação com óleo vegetal	78
4.3.3. Avaliação da estabilidade catalítica	81
4.3.4. Teste de lixiviação	105
CAPÍTULO V	107
CONCLUSÕES	107
CAPÍTULO VI	109
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

APÊNDICE	114
APÊNDICE A – PLANILHAS PARA A SÍNTESES DOS CATALISADORES	114
1. <i>[CTA]Si-MCM-41</i>	114
2. <i>[CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50</i>	115
APÊNDICE B – PROGRAMAÇÃO DO FORNO DO CROMATÓGRAFO PARA ANÁLISE DOS PRODUTOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEOS VEGETAIS.....	116
APÊNDICE C – CROMATOGRAMA TÍPICO OBTIDO NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL	117
APÊNDICE D – RESULTADO DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	119
APÊNDICE E – DISTRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS DOS POROS DOS CATALISADORES	120
ANEXO.....	123
ANEXO A – ÓLEO DE CANOLA	123
LISTA DE FIGURAS.....	124
LISTA DE TABELAS	129

BREVE CURRICULUM DO AUTOR

DEMIAN PATRICK FABIANO nasceu dia 18 de fevereiro de 1980, na cidade de Araguari, estado de Minas Gerais, filho de Neiva de Fátima Mendes Fabiano e Inácio Fabiano Sobrinho.

De 1987 a 1997 realizou os estudos fundamentais e médios na Escola Estadual Isolina França Soares Tôrres, na cidade de Araguari.

Ingressou, em março de 1999, no curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), concluindo-o em dezembro de 2003. Durante a graduação realizou, no período de três anos, a Iniciação Científica no Instituto de Química da UFU, sob a orientação do Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero, desenvolvendo o tema: “*Valorização de resíduos de indústrias sucroalcoélicas*”, com bolsa de estudos concedida pela FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais). No último ano da graduação foi convidado, pelo Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, a fazer parte do Grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da UFU, desenvolvendo o projeto de pesquisa “*Desenvolvimento de catalisador e processos para a conversão direta do gás natural*”, com bolsa concedida pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

Em 2004 ingressou no curso de Mestrado em Engenharia Química com bolsa concedida pelo CNPq, ainda sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Reis Soares e em meados 2006 defendeu a dissertação intitulada “*Avaliação de catalisadores de Co/Nb_2O_5 na Síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado*”.

No segundo semestre de 2006, iniciou os estudos de Doutorado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso, na área de catálise básica, com bolsa concedida pelo CNPq. De abril de 2009 a março de 2010 realizou um estágio de doutorado no Institut de Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon (IRCE-Lyon) na França, sob a orientação da Dr.^a Nadine Essayem. Defendeu, em agosto de 2010, a Tese de Doutorado intitulada “*Avaliação catalítica das peneiras moleculares M41S na transesterificação*”.

Em 2010 foi aprovado no concurso público para Professor Adjunto da Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ), em Minas Gerais. Esta é oportunidade de retribuir ao País os investimentos feitos ao longo de sua vida.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE

1. PEDIDOS DE PATENTES

- 1.1. CARDOSO, D., FABIANO, D. P., TYCZKOWSKI, F. S., INNOCENTINI, M. D. M., VIEIRA, A. C. R. *SENSOR DE CONDUTIVIDADE E MÉTODO PARA CONTROLE DO ESCOAMENTO DO BIODIESEL E DE PRODUTOS EM FASE LÍQUIDA DE CONDUTIVIDADES DIVERSAS*. Patente (PI0705954-0), 2007.
- 1.2. FABIANO, D. P. MARTINS, L., OLIVEIRA, A. C., CARDOSO, D., *PROCESSO CATALÍTICO À BASE DE PENEIRAS MOLECULARES PARA REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO*. Patente (PI0803611-0), 2008.
- 1.3. CARDOSO, D., TOKUMOTO, M. S., SILVA, S. C. F., CRUZ, I. H., FABIANO, D. P., *ESTABILIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS ÚTEIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E QUÍMICA FINA*, (em fase de depósito no INPI), 2010

2. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS INTERNACIONAIS

- 2.1. FABIANO, D. P., ROSA, C. A., CARDOSO, D., *TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO: SIMULAÇÃO DAS REAÇÕES DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL*. In: XXI Simpósio Iberoamericano de Catálise (XXI SICAT), Benalmádena-Costa, Málaga - Espanha, 2008.
- 2.2. FABIANO, D. P., MARTINS, L., CARDOSO, D., *TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÉSTERES SIMPLES CATALISADA PELA PENEIRA MOLECULAR [CTA]Si-MCM-41*. In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios-RJ, 2009.
- 2.3. MORSELLI, J., FABIANO, D. P., CARDOSO, D., *SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR Si-MCM-41 UTILIZANDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL*. In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios-RJ, 2009.

2.4. FABIANO, D. P., OLIVEIRA, K. D., CARDOSO, D., *OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE CATALISADOR COM PROPRIEDADES BÁSICAS, VIA PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO* In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios-RJ, 2009.

3. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS NACIONAIS

3.1. FABIANO, D. P., ROSA, C. A., CARDOSO, D., *FORMAÇÃO DO BIODIESEL: SIMULAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DA TRIOLEÍNA*. In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinha – PE, 2007.

3.2. FABIANO, D. P., ROSA, C. A., CARDOSO, D., *EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO NA TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÉSTERES SIMPLES E TRIOLEÍNA*. In: 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha-MG, 2007.

3.3. FABIANO, D. P., ROSA, C. A., CARDOSO, D., *SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL*. In: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Brasília-DF, 2007.

3.4. FABIANO, D. P., INNOCENTINI, M. D. M., CARDOSO, D., *SENSOR PARA CONTROLE DO ESCOAMENTO DO BIODIESEL E LÍQUIDOS IMISCÍVEIS*. In: 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Lavras-MG, 2008.

3.5. FABIANO, D. P., MARTINS, L., CARDOSO, D., *UTILIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA [CTA]Si-MCM-41 COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO BÁSICO PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO*. In: CONBIEN - CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROBIOENERGIA & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, Uberlândia-MG, 2008.

4. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS INTERNACIONAIS

- 4.1. FABIANO, D. P., MARTINS, L., CARDOSO, D., *BASIC HETEROGENEOUS CATALYST [CTA]Si-MCM-41 FOR TRANSESTERIFICATION REACTIONS* In: EuropaCat 2009, Salamanca-Espanha, 2009.
- 4.2. FABIANO, D. P., MARTINS, L., CARDOSO, D., *HIGHLY BASIC HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR TRANSESTERIFICATION REACTIONS*. In: 6th World Congress on Catalysis by Acids and Bases, Genova-Itália, 2009.

5. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS REGIONAIS

- 5.1. FABIANO, D. P., CARDOSO, D., *CÁLCULO DA CONVERSÃO NO EQUILÍBRIO PARA REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO*. In: 1ª Semana do Biodiesel, São Carlos-SP, 2007.
- 5.2. FABIANO, D. P., CARDOSO, D., *EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO NA TRANSESTERIFICAÇÃO DA TRIOLEÍNA*. In: 7º Jornada Científica da UFSCar e IV Congresso de Pós-Graduação (CoPG), São Carlos-SP, 2007.
- 5.3. FABIANO, D. P., ESSAYEM, N., CARDOSO, D., *APLICAÇÃO DE UM CATALISADOR HÍBRIDO NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE OLEO DE CANOLA*. In: IX Encontro Regional de Catálise, Lavras-MG, 2010.

6. ARTIGOS COMPLETOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO EM REVISTAS

- 6.1. FABIANO, D. P., HAMAD, B., CARDOSO, D., ESSAYEM, N., *ON THE UNDERSTANDING OF THE REMARKABLE ACTIVITY OF BASIC TEMPLATE CONTAINING MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES IN THE TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL WITH ETHANOL*. Journal of Catalysis, 2010.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

A_{0,3} – área superficial obtida pelo método de BET com pressão relativa menor que 0,3;

a_C – parâmetro de arranjo cúbico;

a_H – parâmetro de arranjo hexagonal;

a_L – parâmetro de arranjo lamelar;

BET - método de Brunauer, Emmett e Teller – para determinar a área superficial específica;

BJH – método de Barret-Joyner-Halenda - para determinara a distribuição de tamanhos dos mesoporos;

CTA⁺ - cátion cetiltrimetilamônio;

CTABr – brometo de cetiltrimetilamônio;

DIC – detector de ionização de chama;

D_p – diâmetro mais freqüente de poros;

Ia3d (MCM-48) – I: simétrica cúbica centrada; a: a difração corresponde com a estrutura (amorfo); 3d: tridimensional.

MCM-n - Mobil Composition Matter of number n

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

P6mm (MCM-41) – P: primitivo; 6: hexagonal; mm: simétrico como um espelho;

t – espessura da parede;

TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio;

V_p – volume de poros.

Resumo

Os investimentos na produção de biocombustíveis aumentaram significativamente nos últimos anos devido, principalmente, aos menores danos causados ao meio ambiente em comparação aos combustíveis convencionais derivados de petróleo. A reação de formação do biodiesel é denominada transesterificação e, atualmente, essa reação ocorre na presença de catalisador homogêneo como o metóxido de sódio, hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH). Entretanto, esses catalisadores possuem problemas como possibilidade de formação de sabões e necessitam de etapas como a neutralização e lavagem do biodiesel, além disso, os resíduos dos hidróxidos são agressivos ao meio ambiente. Para eliminar estes e outros problemas o presente trabalho apresenta uma nova tecnologia em catalisadores heterogêneos com força básica suficiente para realizar a transesterificação de óleos vegetais em condições amenas. Pela primeira vez, catalisadores híbridos do tipo peneiras moleculares da família M41s ([CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50) foram sintetizados e utilizados, sem modificação, em reações de transesterificação com monoésteres e óleos vegetais. Os resultados mostram que catalisadores atingem conversões em torno de 96 % na transesterificação de óleo de canola (1:18) a 79 °C, porém a atividade é reduzida no reuso do catalisador, devido, principalmente, à lixiviação do cátion CTA^+ . Entretanto, novas técnicas estão em desenvolvimento para aumentar a estabilidade dos catalisadores.

Palavras-chaves: catálise básica, peneiras moleculares, M41S, transesterificação.

Abstract

The investments in the biofuel production have increased a lot in the last years mainly because of smaller damages they cause to the environment in comparison with the derived conventional petroleum fuels. The reaction of biodiesel formation is denominated transesterification and, nowadays that reaction happens in the presence of homogeneous catalyst as the sodium methoxide, sodium hydroxide, (NaOH) or potassium hydroxide (KOH). However, those catalysts create problems such as the possibility of soap formation and they need stages such as the neutralization and washing of the biodiesel. Moreover, the residues of the hydroxides are aggressive to the environment. To eliminate these and other problems, the present work presents a new technology in heterogeneous catalysts with enough basic force to accomplish the transesterification of vegetable oil in tender conditions. For the first time, hybrid catalysts of the type molecular sieves of the family M41S ([CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 and [CTA]Si-MCM-50) were synthesized and used, without modification, in transesterification reactions with monoesters and vegetable oils. The results show that catalysts reach conversions around 96 % in the transesterification of canola oil (1:18) at 79 °C, however the activity is reduced when the catalyst is reused, due, mainly, to the lixiviation of the CTA⁺ cation. However, new techniques are being developed in order to increase the catalyst stability.

Keywords: basic catalysis, molecular sieves, M41S, transesterification.

Résumé

Les investissements dans la production de biocarburants ont considérablement augmenté ces dernières années, surtout en raison de dommages moins importants causés à l'environnement par rapport aux carburants classiques dérivés du pétrole. La réaction de formation du biodiesel s'appelle transestérification et, actuellement, cette réaction se passe en présence d'un catalyseur homogène tel que le méthylate de sodium, l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de potassium (KOH). Cependant, ces catalyseurs posent des problèmes comme la possibilité de formation de savons et exigent de différentes étapes telles que la neutralisation et le lavage de biodiesel, en plus, les déchets d'hydroxydes sont nocifs pour l'environnement. Pour éliminer ces problèmes et d'autres, ce travail présente une nouvelle technologie dans les catalyseurs hétérogènes avec une force basique suffisante pour effectuer la transestérification des huiles végétales dans des conditions douces. Pour la première fois, les catalyseurs hybrides du type tamis moléculaire de la famille M41S ([CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 et [CTA]Si-MCM-50) ont été synthétisés et utilisés, sans modification, dans des réactions de transestérification avec des monoesters et des huiles végétales. Les résultats montrent que les catalyseurs atteignent les conversions environ 96 % de la transestérification de l'huile de canola (1:18) à 79 ° C, mais l'activité est réduite à la réutilisation du catalyseur, principalement en raison de la lixiviation du cation CTA⁺. Cependant, nouvelles techniques sont développées pour augmenter la stabilité des catalyseurs.

Mots-clés: catalyse basique, tamis moléculaires, M41S, transestérification.

CAPÍTULO I

Introdução

Atualmente, há um crescente interesse na busca por fontes alternativas para produção de combustíveis, estimulado principalmente pela oscilação do preço do barril de petróleo e pela conscientização mundial dos efeitos poluidores dos combustíveis derivados de petróleo.

A utilização de biocombustíveis mostra-se como uma alternativa para a produção de combustíveis líquidos, podendo substituir ou serem misturados aos combustíveis derivados de petróleo, atendendo tanto as necessidades energéticas quanto as ambientais.

A principal diferença entre as propriedades do diesel e dos óleos vegetais encontra-se na estrutura molecular desses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres do glicerol (triglicerídeos), ou seja, produtos naturais da condensação do glicerol com ácidos graxos, cujas cadeias possuem número de carbono variando entre dez e dezoito. Além da presença do grupamento funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem massas moleculares cerca de três vezes maior que o diesel.

A transesterificação (alcoólise) de um óleo vegetal com um monoálcool primário, geralmente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerol como subproduto. A massa molecular desses monoésteres produzidos é próximo ao do diesel, podendo ser utilizado em carros e qualquer outro veículo com motor do ciclo diesel. Esses ésteres, sejam derivados do metanol ou etanol, são chamados de biodiesel.

O biodiesel pode ser também utilizado como aditivo ao óleo diesel, garantindo lubricidade ao combustível (INTRATEC, 2006).

O governo brasileiro, objetivando a implementação técnica e econômica de forma sustentável da produção do biodiesel, publicou em 2005 a lei nº 11.097, que estabelece a obrigatoriedade de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. O percentual inicial obrigatório foi de 2 %, três anos após a publicação da referida lei e de 5 %, oito anos após mesma. Nesse mesmo ano, foi publicado o decreto nº 5.448 que já autoriza a adição antecipada de 2 % de

biodiesel ao óleo diesel (B2) comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional.

Em julho de 2008, o governo brasileiro publicou a lei que torna obrigatória a adição 3 % de biodiesel ao diesel (B3) comercializado no país. E recentemente, a partir de 1º de julho de 2009 esse percentual aumentou para 4 % (B4). O percentual obrigatório de 5 % de biodiesel (B5) foi antecipado para o ano de 2010.

A utilização do biodiesel puro (B100) ou misturado com o óleo diesel não necessita da modificação do motor, apenas é preciso que o biodiesel se encaixe dentro de um padrão de qualidade bem definido.

Neste sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologia para a produção dos biocombustíveis. Em princípio, a reação de transesterificação de óleos vegetais com monoálcoois pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico (SERIO *et al.*, 2005). A maior parte dos trabalhos aponta para vantagens no processo de catálise básica, onde se observa maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. O metóxido ou o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) vêm sendo utilizados em fase homogênea, com a desvantagem de ser necessária uma posterior etapa de neutralização e não podendo, portanto ser reutilizados (SERIO *et al.*, 2006). Além disso, o uso desse tipo de catalisador pode levar à saponificação dos óleos, ou seja, a formação de sabões, de difícil separação do próprio biodiesel.

A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos, no entanto, é bem menos estudada que os sistemas homogêneos nesse processo de transesterificação. Vale dizer que cerca de 90 % dos processos catalíticos na indústria química utilizam catalisadores heterogêneos por vantagens significativas:

- a) Menor contaminação dos produtos;
- b) Facilidade de separação do catalisador do meio reacional;
- c) Possibilidade de reaproveitamento do catalisador
- d) Diminuição dos problemas de corrosão.

Além disso, catalisadores heterogêneos básicos, em comparação com os homogêneos, despertam interesses devido à redução das operações de separação e neutralização envolvidas, podendo ser reutilizados trazendo grande economia para os

processos industriais e ainda pela redução do impacto ambiental decorrente dos rejeitos líquidos.

O biodiesel permite a economia de divisas com a importação de petróleo e óleo diesel, trata-se de uma vantagem estratégica ao reduzir a dependência das importações de petróleo. Esse combustível renovável terá, possivelmente, impacto na balança comercial brasileira por permitir a redução da importação de óleo diesel. O Brasil apresenta reais condições para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo por dispor de solo e clima adequados. Assim, além de assegurar o suprimento interno, o biodiesel produzido no Brasil tem grande potencial de exportação. Espera-se, portanto, que novos catalisadores permitam uma maior produção de biodiesel, além do menor custo de processamento, pois a reação ocorreria em fase heterogênea.

As peneiras moleculares microporosas e as mesoporosas com propriedades básicas apresentam potencial para aplicação em muitas reações de importância comercial. Parte desse potencial está na possibilidade de ajuste das propriedades catalíticas, da atividade, da seletividade e da estabilidade, através do controle da composição química e por tratamentos químicos posteriores às sínteses (MONTEIRO, 2003).

Particularmente, a MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa que possui um sistema de poros ordenados de diâmetro ajustável entre 1,5 e 10 nm e área superficial muito alta - aproximadamente $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (GRUN *et al.*, 1999). A MCM-41 vem sendo aplicada em diversas reações que apresentam perspectiva de aplicação industrial: acilação, alquilação, rearranjo de Beckmann, ligação C-C (Diels-Alder, Heck, Pauson-Khand, etc.), epoxidação, esterificação, hidrodesulfurização, remoção de NO_x , craqueamento, hidrocraqueamento, entre outros. Adicionalmente, estudos indicam a viabilidade da utilização de misturas de MCM-41 e Zeólita Y no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) (DIAS, 2008). Mas todas estas aplicações são possíveis somente após a calcinação ou modificação desta peneira molecular, pois ela é composta de sílica, que é um material inerte cataliticamente.

Posteriormente, uma propriedade muito interessante dessa peneira molecular foi descoberta: as peneiras moleculares tal como sintetizadas apresentam fortes propriedades básicas. Kubota e colaboradores (2004; 2006) e Martins e colaboradores (2006) testaram as propriedades básicas da Si-MCM-41 tal como sintetizada, ou seja, ainda contendo o cátion CTA no interior dos poros, na reação modelo de Condensação de Knoevenagel. O CTA^+ refere-se ao cátion cetiltrimetilamônio ($\text{CTA}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$) utilizado na síntese como direcionador para a formação da peneira molecular Si-MCM-41. Esta peneira molecular,

denominada [CTA]Si-MCM-41, mostrou-se bastante ativa, na reação citada, até mesmo em baixas temperaturas (10 °C) (MARTINS *et al.*, 2006).

Proposta de Tese

Como a transesterificação para a formação do biodiesel pode ser realizada na presença de sítios ácidos e básicos e, atualmente, é uma reação de grande interesse industrial. Devido ao fato da peneira molecular híbrida [CTA]Si-MCM-41 apresentar alta atividade na condensação de Knoevenagel (KUBOTA *et al.*, 2004; MARTINS *et al.*, 2006), o presente trabalho visa sintetizar e avaliar cataliticamente as peneiras moleculares M41S ([CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48, [CTA]Si-MCM-50) na transesterificação para a produção de biodiesel.

A síntese da [CTA]Si-MCM-41 foi baseada na metodologia de Cheng e colaboradores (1997) e para a síntese [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50 foi baseada na metodologia de Doyle e colaboradores (2006).

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas: (i) difração de raios X em ângulo pequenos; (ii) termogravimetria; (iii) fisissorção de nitrogênio; (iv) microscopia eletrônica de varredura; (v) microscopia eletrônica de transmissão; (vi) microcalorimetria de adsorção do CO₂; (vii) gravimetria da adsorção do CO₂; e, (viii) espectroscopia de fotoelétrons de raios X.

Os catalisadores M41S sintetizados foram avaliados, inicialmente, na transesterificação de monoésteres. A reação com monoésteres é uma reação modelo, de fácil manipulação, realizada em fase líquida e, por serem voláteis, podem ser analisados em um cromatógrafo a gás, sem a necessidade de colunas especiais.

As reações foram realizadas no Laboratório de Catálise da UFSCar com os seguintes objetivos:

- a) Estudar a atividade, seletividade e estabilidade destes catalisadores, com potencial de aplicação industrial;
- b) Verificar a influência das variáveis operacionais da transesterificação:
 - i) Temperatura de reação;

- ii) Tempo de reação;
- iii) Porcentagem mássica de catalisador utilizado;
- iii) Razão molar entre os reagentes;
- iv) Tamanho da cadeia carbônica do éster utilizado.

Em um segundo momento, a atividade e a seletividade dos catalisadores M41S foram avaliadas na transesterificação com triglicerídeos (óleo de canola). Devido à complexidade da reação e necessidade de um cromatógrafo a gás com colunas cromatográficas especiais para a análise dos produtos, a reação foi realizada em laboratório apropriado no *Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCE-Lyon)* na França, com a colaboração da Dr.^a Nadine Essayem.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

2.1. Peneiras Moleculares

O termo “peneira molecular” foi criado por McBain em 1923 e se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo diâmetro cinético permite a entrada nos seus canais. Atualmente, o termo abrange uma variedade de sólidos porosos.

A seletividade das peneiras moleculares pode ser usada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas e indesejáveis. A Figura 2.1 mostra os tipos de seletividade de forma que as peneiras moleculares podem apresentar (LUNA; SCHUCHARDT, 2001):

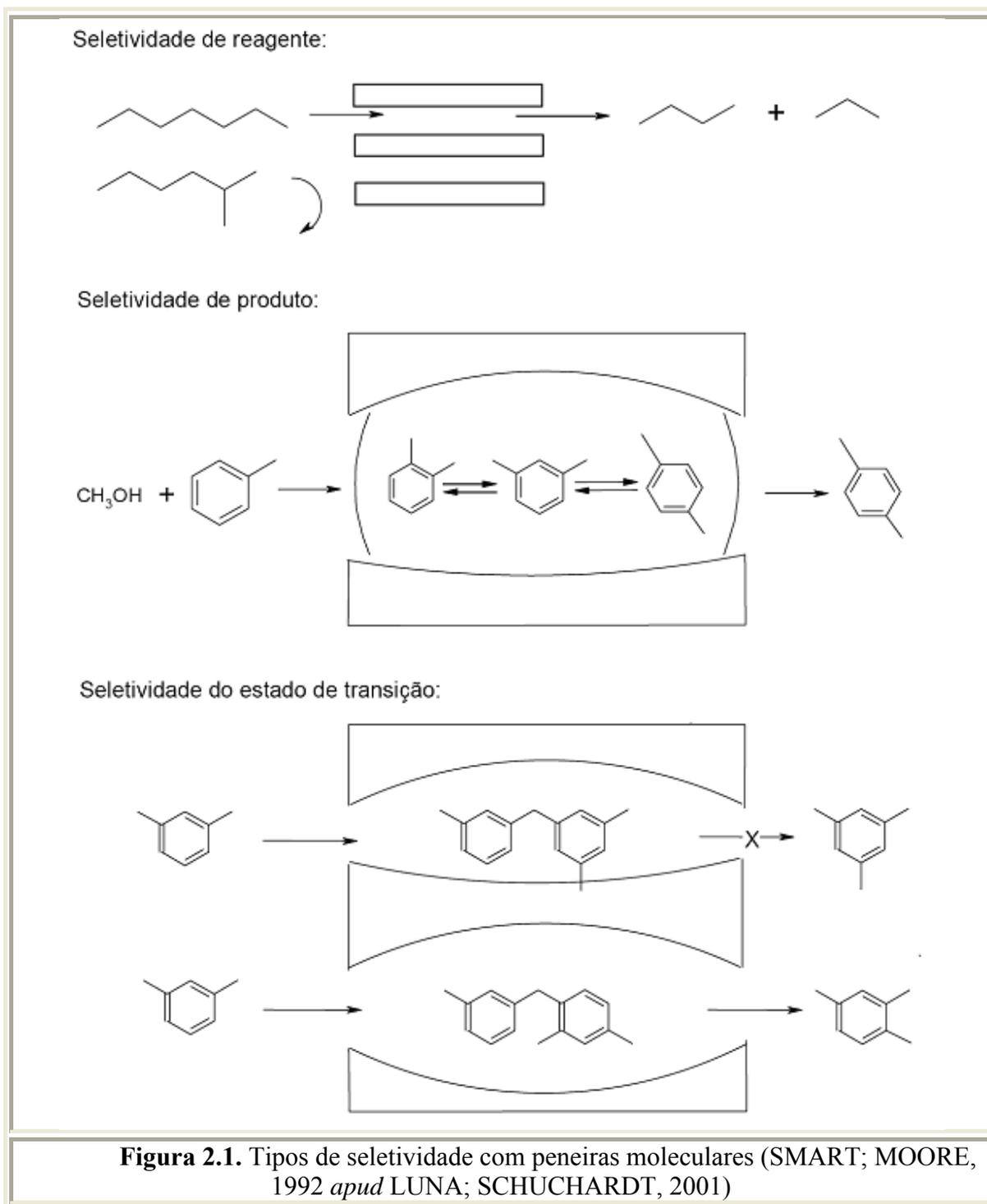
a) *Seletividade de reagente*: dos diferentes substratos, apenas os reagentes que conseguem penetrar no sistema poroso são transformados.

b) *Seletividade de produtos*: dos diferentes produtos que podem ser formados, somente os que podem sair do sistema poroso são obtidos.

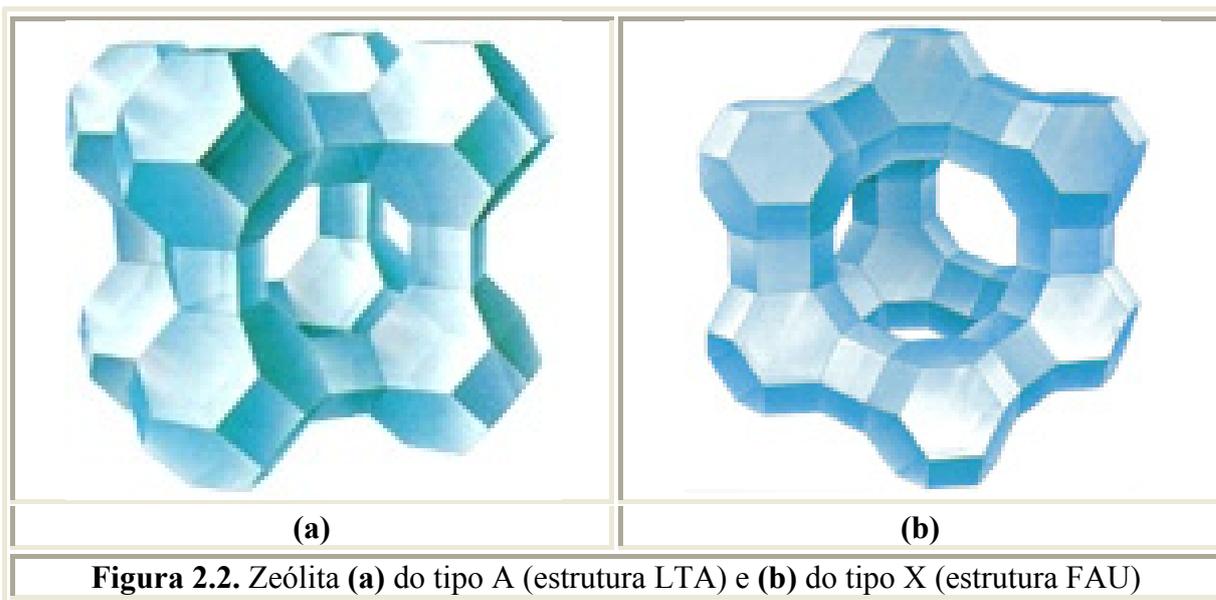
c) *Seletividade ao estado de transição*: o espaço oferecido nas cavidades do catalisador permite apenas certas conformações do estado de transição e, portanto, somente os produtos que resultam desse estado de transição são formados.

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

- Peneiras moleculares microporosas: $D_p \leq 2 \text{ nm}$
- Peneiras moleculares mesoporosas: $2 \text{ nm} < D_p \leq 50 \text{ nm}$
- Peneiras moleculares macroporosas: $D_p > 50 \text{ nm}$



As zeólitas são peneiras moleculares microporosas compostas por átomos de alumínio e silício (aluminossilicatos). Esses materiais são atrativos para a catálise e para inúmeras outras aplicações, devido, principalmente, à combinação de um arranjo cristalino estável, com configuração regular de microporos com dimensões bem definidas e pela possibilidade de modelar propriedades superficiais (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). A Figura 2.2 mostra zeólitas do tipo A (estrutura LTA) e do tipo X (estrutura FAU).



Zeólitas são utilizadas, principalmente, como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 1 nm (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

2.2. Família M41S

Devido à necessidade de processamento de moléculas volumosas (superior a 0,75 nm) para melhorar o desempenho dos processos industriais, os cientistas da *Mobil Oil Corporation*, publicaram em 1992, a síntese de um novo material mesoestruturado chamado de MCM (*Mobil Composition Matter of number n*) (KRESGE *et al.*, 1992) ou também designada como família M41S (BECK *et al.*, 1992), constituída pelos seguintes materiais:

- MCM-41: possui um arranjo mesoporoso hexagonal, com sistema de poros unidimensional.
- MCM-48: possui um arranjo mesoporoso cúbico com canais interconectados e sistema de poros tridimensional.
- MCM-50: possui um arranjo mesoporoso lamelar constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica, com sistema de poros bidimensional.

A Figura 2.3 mostra um esquema representativo do arranjo mesoporoso dos sólidos da família M41S. Estes materiais, por serem ordenados, podem ser enquadrados em grupos espaciais de simetria. A MCM-41 (Figura 2.3 (a)), com arranjo hexagonal, pertence ao grupo $P6mm$; a MCM-48 (Figura 2.3 (b)), com arranjo cúbico, ao grupo $Ia3d$; e a MCM-50 (Figura 2.3 (c)) devido ao arranjo bidimensional não pode ser enquadrada em um grupo de simetria (GOMES, 2005).

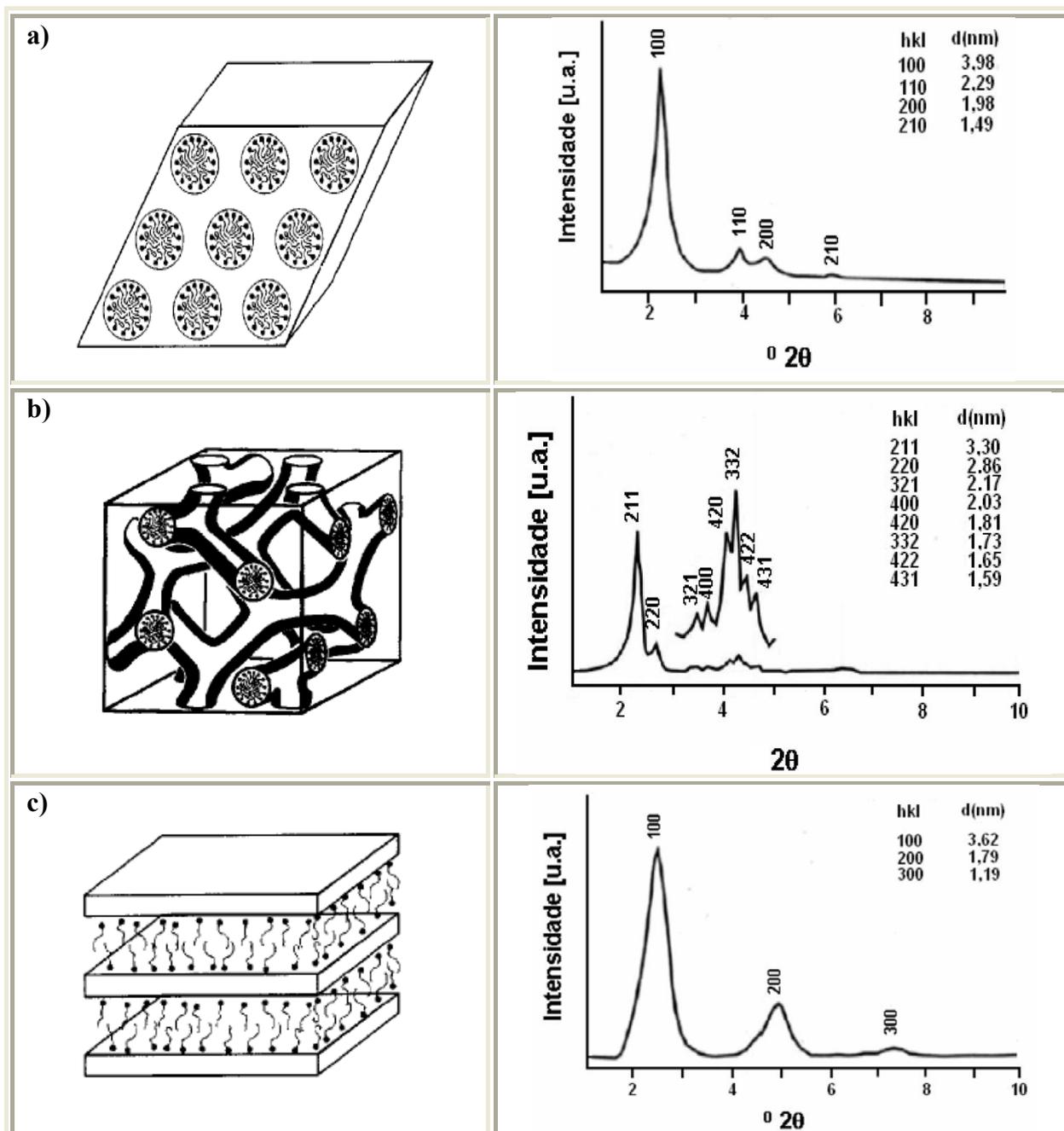
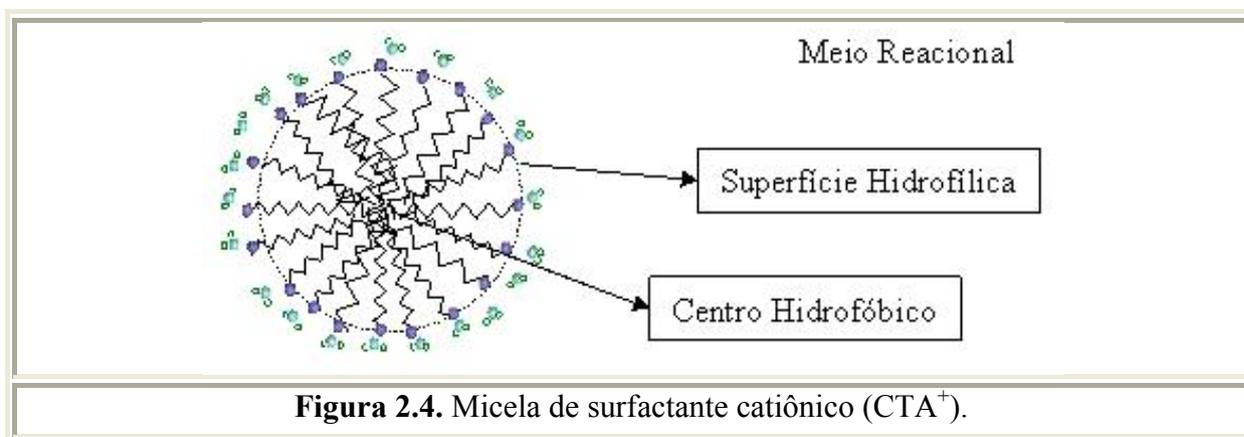


Figura 2.3. Esquema representativo dos materiais M41S e seus respectivos difratogramas de raios X, com os índices de Miller e as distâncias interplanares (a) MCM-41 (b) MCM-48 e (c) MCM-50. (BECK *et al.*, 1992; BEHRENS *et al.*, 1997).

Os materiais M41S, diferente das zeólitas, possuem as paredes amorfas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica não possuem uma distribuição regular no espaço. A ordenação do material é devido ao arranjo dos poros (ØYE *et al.*, 2001).

A MCM-41 e a MCM-48 possuem mesoporos com diâmetros entre 1,5 e 10 nm (BECK *et al.*, 1992, ØYE *et al.*, 2000) que podem ser modificados dependendo do tamanho da cadeia do direcionador (C_6 - C_{20}) (BEHRENS *et al.*, 1997; BLIN; SU, 2002), por adição de agentes expansores (BECK *et al.*, 1992; BEHRENS *et al.* 1997; YAMAKAWA, 2006) ou por variação no tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico (ØYE *et al.*, 2000; BLIN; SU, 2002; YAMAKAWA, 2006). Outras interessantes propriedades físicas dos materiais são a elevada área superficial, maior que $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de poros, em torno de $1,3 \text{ mL/g}$ e alta estabilidade térmica, que possibilita diversas aplicações em catálise (GRUN *et al.*, 1999). A MCM-50 não forma um composto mesoporoso, pois devido ao arranjo lamelar, a estrutura colapsa, após a calcinação (BEHRENS *et al.*, 1997).

Os surfactantes são moléculas que possuem uma cabeça hidrofílica e uma cadeia hidrofóbica e quando em solução aquosa, formam as micelas, como apresentado na Figura 2.4.

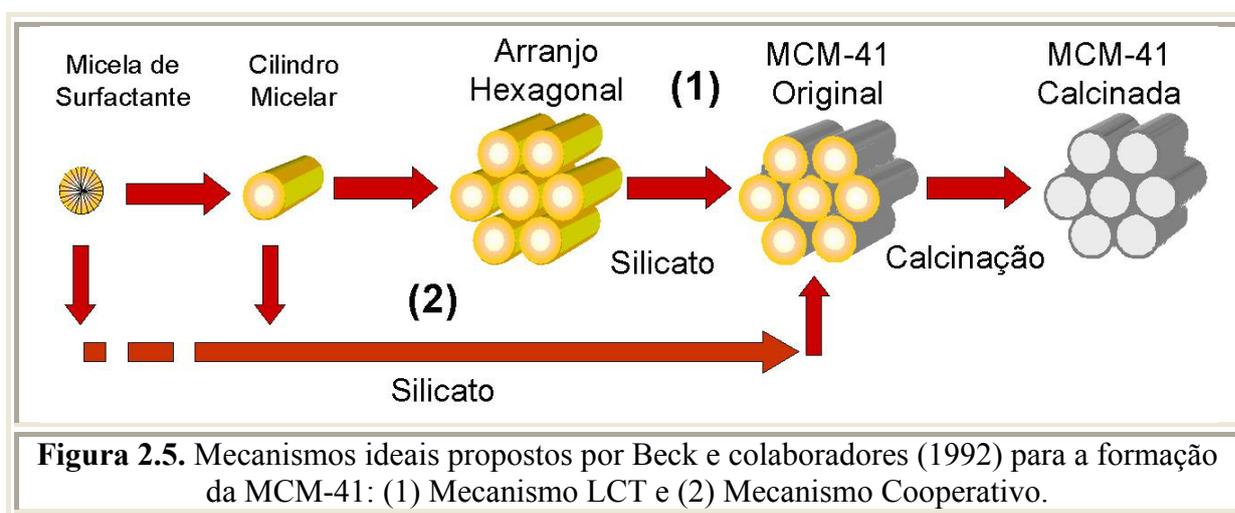


Segundo Huo e colaboradores (1994), em um primeiro instante as micelas se organizam em formas esféricas e, à medida que se aumenta a concentração de surfactante no meio, as micelas se fundem formando bastonetes que darão origem aos canais dos materiais M41S.

Beck e colaboradores (1992), baseados em seus resultados experimentais, propuseram dois mecanismos ideais para explicar a formação da MCM-41 (Figura 2.5):

a) Mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*): neste mecanismo, primeiramente, é formado o molde hexagonal de cristal líquido, pela organização das micelas do surfactante. Após a adição do silicato, este se organiza em torno do molde de cristal líquido. Com a calcinação, o direcionador orgânico é eliminado, restando os cilindros vazios num arranjo hexagonal (Figura 2.5 – rota 1).

b) Mecanismo Cooperativo: neste mecanismo são as espécies silicato que promovem a formação da fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura (Figura 2.5 – rota 2).



O aumento da concentração de surfactante no meio reacional ocasiona uma transformação do arranjo mesoporoso, ou seja, muda-se de uma estrutura hexagonal (MCM-41) para uma estrutura cúbica (MCM-48) ou lamelar (MCM-50). Beck e colaboradores (1992) realizaram um estudo da razão surfactante/silício para a formação de cada fase: (i) a MCM-41 forma com razão surfactante/silício menor que 1; (ii) a MCM-48 forma com a razão surfactante/silício entre 1 e 2; e (iii) A MCM-50 forma com a razão surfactante/silício maior que 2.

A síntese dos materiais M41S ocorre em meio aquoso e, geralmente, envolve os seguintes reagentes:

a) **Fonte de silício:** sua função é servir como unidades de construção das paredes do material mesoporoso. São descritas na literatura várias fontes: sílica pirolisada (Aerosil), ortossilicato de tetraetila (TEOS), silicato de sódio (27 % SiO₂ em 14 % NaOH), Cab-o-Sil, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, entre outras.

b) **Surfactante:** tem a função de direcionar a formação da estrutura dos mesoporos. A fonte de surfactante comumente empregada é o cetiltrimetilamônio. Entretanto, a cadeia do surfactante ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$), pode ser variável de $6 \leq n \leq 20$.

c) **Fonte de OH⁻:** podem ser várias bases orgânicas ou inorgânicas. Podem ser: hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG *et al.*, 1997); NaOH (DOYLE *et al.*, 2006); NH₄OH (CAI *et al.*, 1999). O controle do pH é muito importante, pois está relacionado à solubilização da sílica e ao comportamento das espécies em solução (KRUK *et al.*, 1999).

2.3. A basicidade de materiais mesoporosos e técnicas de caracterização da basicidade

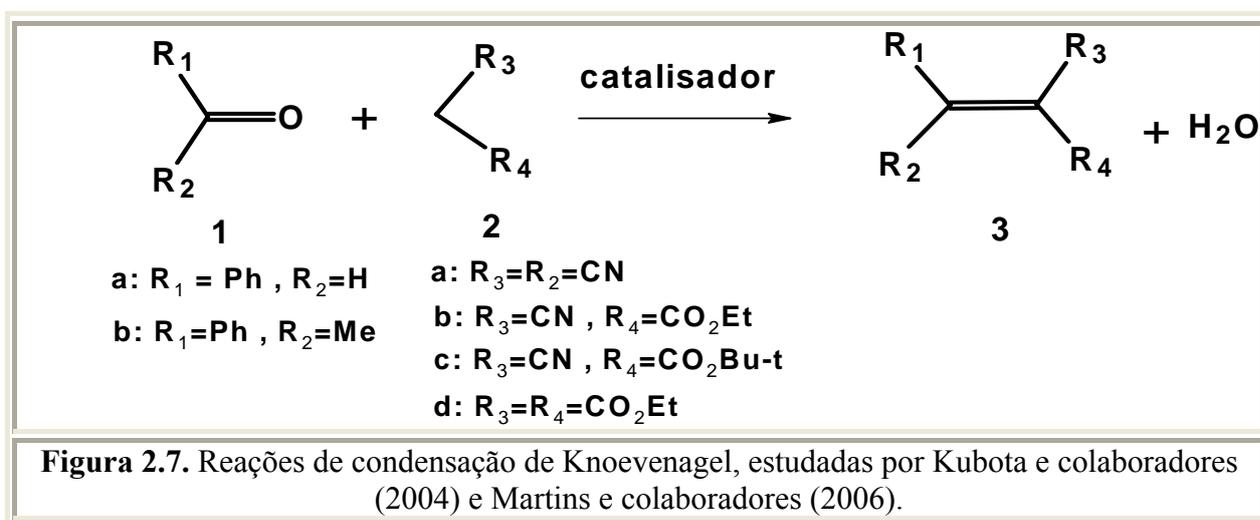
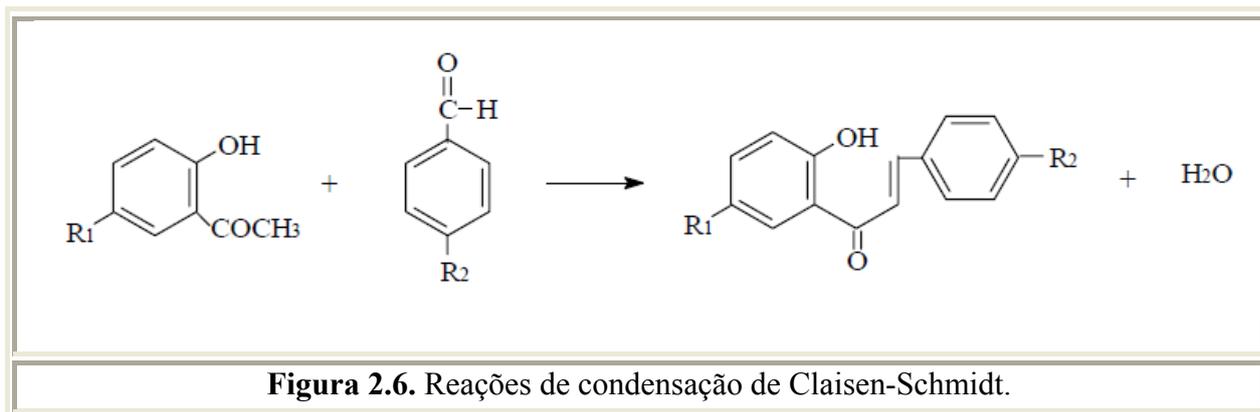
Segundo Martins (2008) existem quatro formas de gerar basicidade nos materiais mesoporosos:

1. Basicidade intrínseca, gerada por elementos trivalentes pertencentes à rede, como por exemplo, o alumínio; e que pode ser controlada através de procedimentos de troca-iônica (39, 40, 41). Com a incorporação do alumínio na estrutura de silício do material mesoporoso uma carga negativa é induzida, o que gera uma acidez quando existe um próton como compensador de carga. A basicidade pode ser gerada por uma simples troca-iônica com metais alcalinos;
2. Pela dispersão de óxidos metálicos com alto caráter básico nos canais dos materiais mesoporosos (42 e 43); Por exemplo, uma solução concentrada de acetato de cério pode ser impregnada sobre a Si-MCM-41, seguindo-se de uma calcinação para a decomposição do íon acetato.
3. Grupos $\equiv SiO^-$ terminais, de alta basicidade, pertencentes à estrutura e presentes na superfície externa ou nos canais (13, 44, 45, 46); Por exemplo, a utilização de materiais mesoporosos tal como sintetizados, que possuem, na sua estrutura, o surfactante iônico (como o $C_{16}H_{33}(CH_3)N^+$). Esse tipo de basicidade será discutida posteriormente.
4. Compostos orgânicos ligados à rede, contendo grupos funcionais como propriedades básicas (funcionalização) (47, 48, 49). Após a síntese os materiais

mesoporosos foram calcinados para a geração de grupos silanóis, que serviriam, posteriormente, de pontos de ancoragem de amins termais.

Algumas técnicas para a caracterização de força básicas dos materiais mesoporosos básicos são descritas abaixo:

- a) **Dessorção de CO₂ à temperatura programada:** esta técnica consiste em realizar uma adsorção de CO₂ sobre os materiais básicos. Após a adsorção, a amostra é aquecida sob fluxo de um gás inerte até 600 °C. A quantidade de CO₂ dessorvida da amostra pode ser quantificada por um espectrômetro de massas. Esta técnica não pode ser usada nas peneiras moleculares tal como sintetizadas, devido ao fato do surfactante degradar-se com temperaturas próximas a 120 °C.
- b) **Espectroscopia de fotoelétrons de raios X:** A energia de ligação do átomo de oxigênio BE-O1s indica, indiretamente, a força básica do oxigênio. Pequenas variações na energia de ligação do oxigênio indicam em uma significativa diferença na basicidade do oxigênio estrutural. Esta técnica foi utilizada para avaliar a basicidade das peneiras moleculares tal como sintetizadas.
- c) **Espectroscopia na região do infravermelho (IV) com adsorção de pirrol:** O pirrol é uma molécula com hidrogênio ácido e pode, portanto interagir com espécies básicas. O deslocamento do estiramento ν (NH), medido por espectroscopia na região do infravermelho (IV), fornece informações sobre a basicidade dos ânions oxigênio presentes na estrutura dos materiais básicos.
- d) **Microcalorimetria de adsorção de CO₂:** Pela adsorção de uma molécula sonda ácida, como por exemplo, o CO₂ é possível quantificar a energia da ligação dessa molécula sonda sobre os catalisadores sólidos básicos. Esta técnica será melhor discutida nos materiais e métodos por ter sido utilizada com as peneiras moleculares tal como sintetizadas.
- e) **Reações que são catalisadas por sítios básicos:** As reações de condensação de Claisen-Schmidt (Figura 2.6) Knoevenagel (Figura 2.7) e de são excelentes reações modelo, pois não ocorre a formação de subprodutos, possibilitando a avaliação adequada da basicidade dos catalisadores. A transesterificação de monoésteres, que será discutida adiante, é outra reação que pode caracterizar a basicidade de catalisadores básicos.



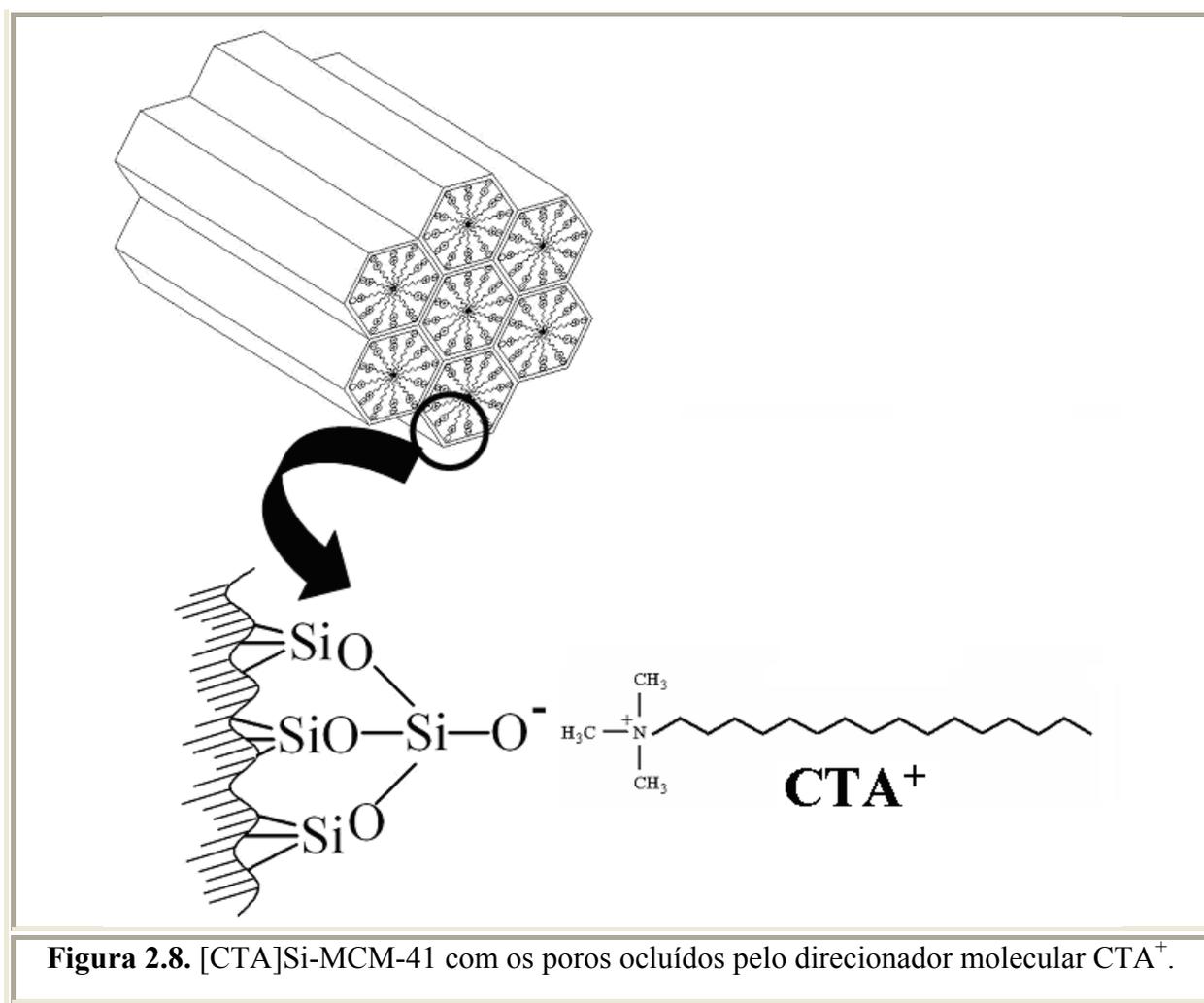
2.4. Família M41S e a catálise básica

Em comparação com a vasta aplicação de peneiras moleculares ácidas como catalisadores sólidos em processos químicos industriais, pouca atenção é dada àquelas com propriedades básicas (WEITKAMP *et al.*, 2001).

Conforme explicado anteriormente uma das maneiras de gerar a basicidade das peneiras moleculares M41S é obtida através da funcionalização de sua superfície com compostos orgânicos que contém aminas terminais (YANG; CHAO, 2002; VALKENBERG; HÖLDERICH, 2002). No entanto, antes da funcionalização o surfactante catiônico, presente no interior dos poros, é removido por calcinação, gerando grupos silanóis, que são os pontos de ancoragem. Outra maneira de se obter peneiras moleculares básicas é através da dispersão de óxidos de metais alcalinos em seus canais (YANG; CHAO, 2002), mas devido ao alto

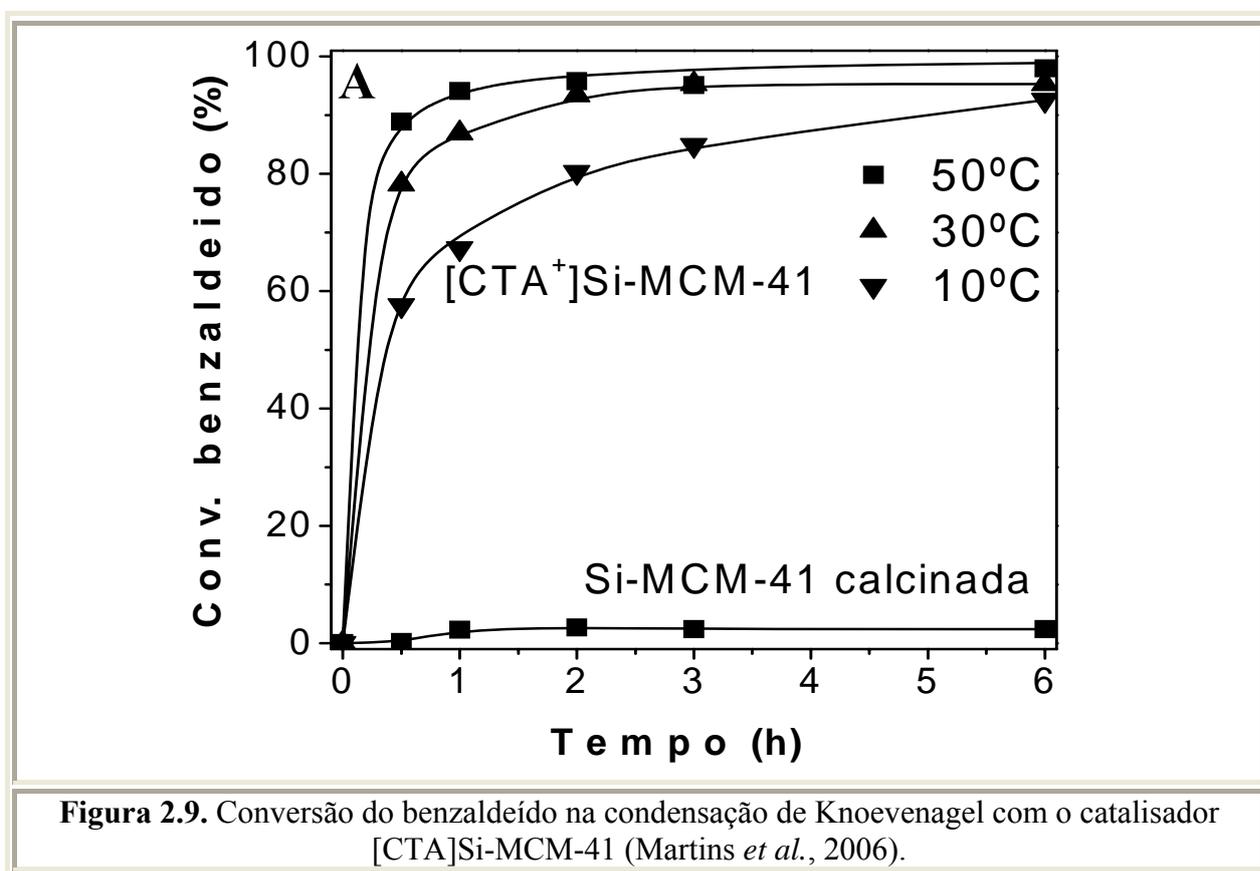
valor do pH durante a preparação a estruturas das peneiras MCM são de alguma forma danificadas (PÉREZ *et al.*, 2000).

Kubota e colaboradores (2004; 2006) descobriram que materiais porosos, como MCM-41 tal como sintetizados, ou seja, com o direcionador estrutural ocluído em seus poros apresentam propriedades básicas devido ao ânion siloxi (SiO^-), de acordo com a Equação 2.1, na qual o direcionador estrutural é o CTA^+ ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+$). A Figura 2.8 mostra o esquema da sílica MCM-41 com seus poros ocluídos. Kubota e colaboradores (2004) testaram o catalisador na reação de condensação de Knoevenagel (Figura 2.7) e obtiveram uma alta conversão em temperatura ambiente.



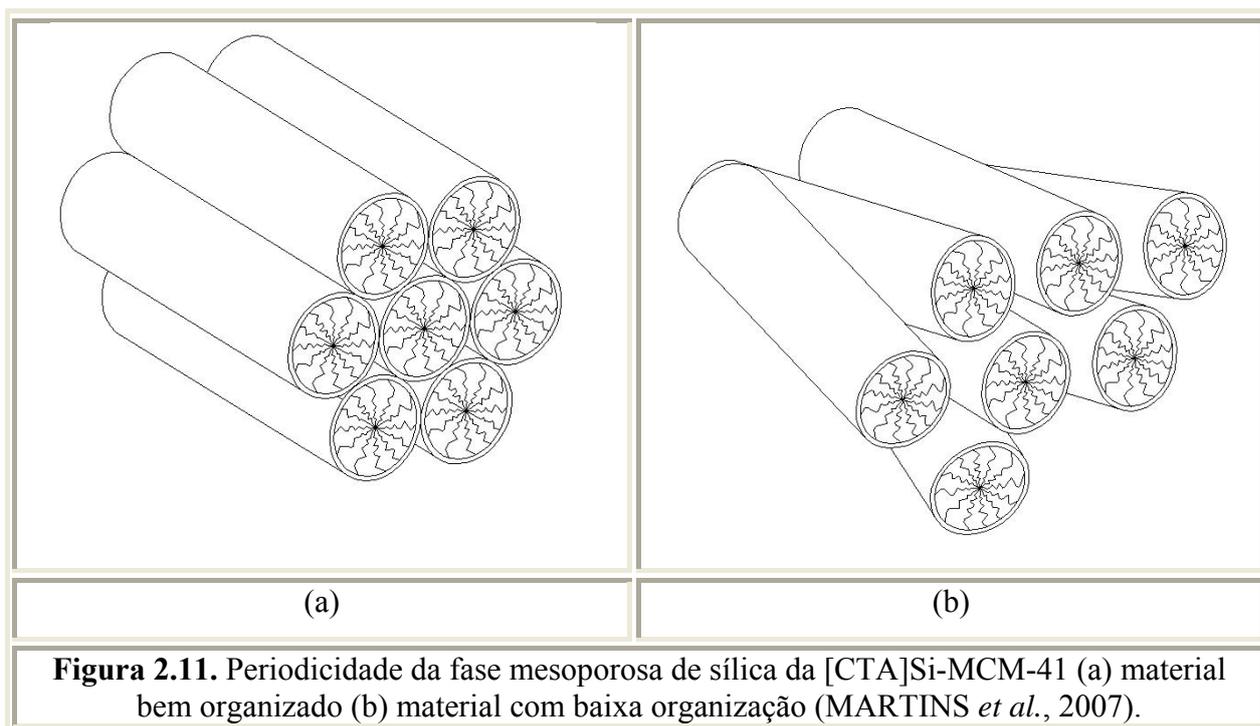
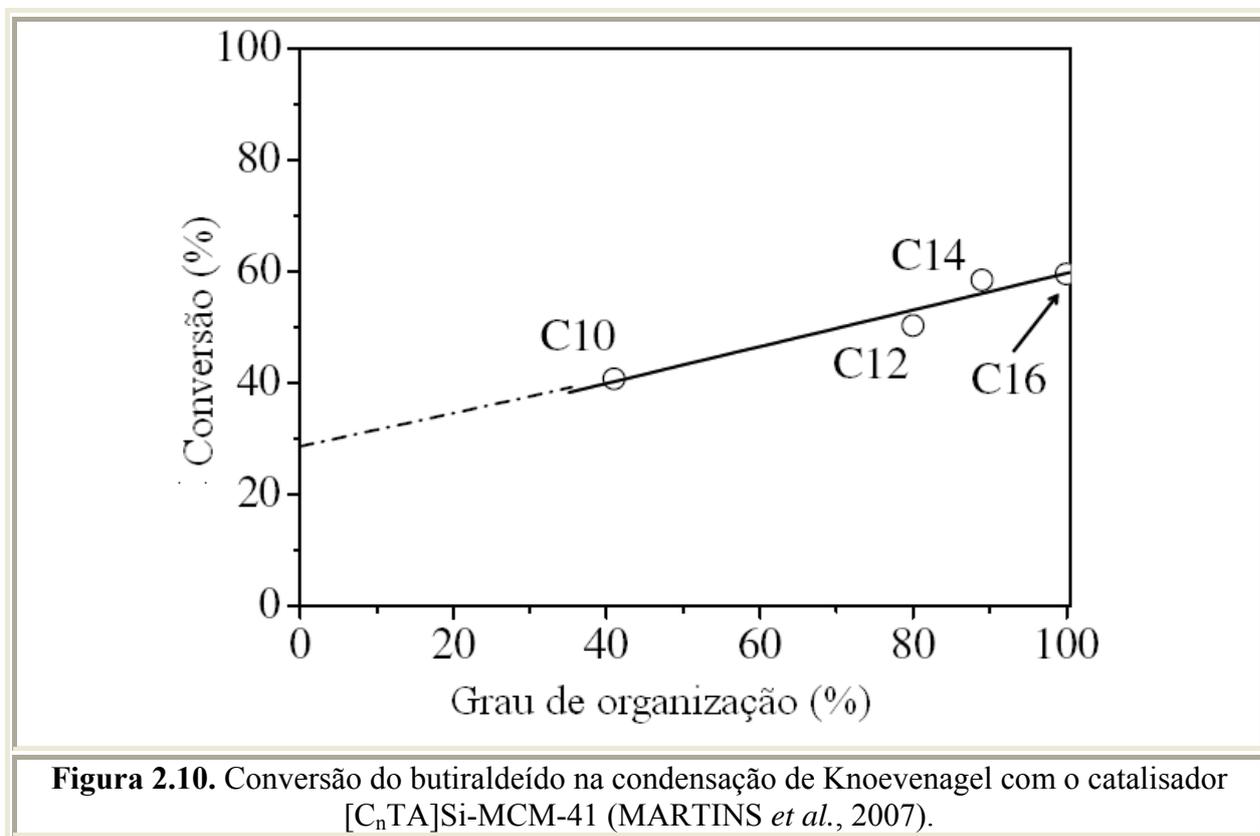
Utilizando as técnicas de ^{29}Si MAS NMR (*nuclear magnetic resonance*) e O1s XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) Martins e colaboradores (2006) demonstraram que os sítios ativos são os ânions siloxi SiO^- e, como os mesoporos estão ocluídos, a reação ocorre apenas na boca dos poros (KUBOTA *et al.*, 2004).

Martins e colaboradores (2006) estudaram a reação de condensação de Knoevenagel, entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, em diferentes temperaturas, utilizando o catalisador básico $[\text{CTA}^+]\text{Si-MCM-41}$. Os resultados são apresentados na Figura 2.9. Observou-se uma alta conversão proporcionada pelo catalisador nesta reação até mesmo a 10°C .



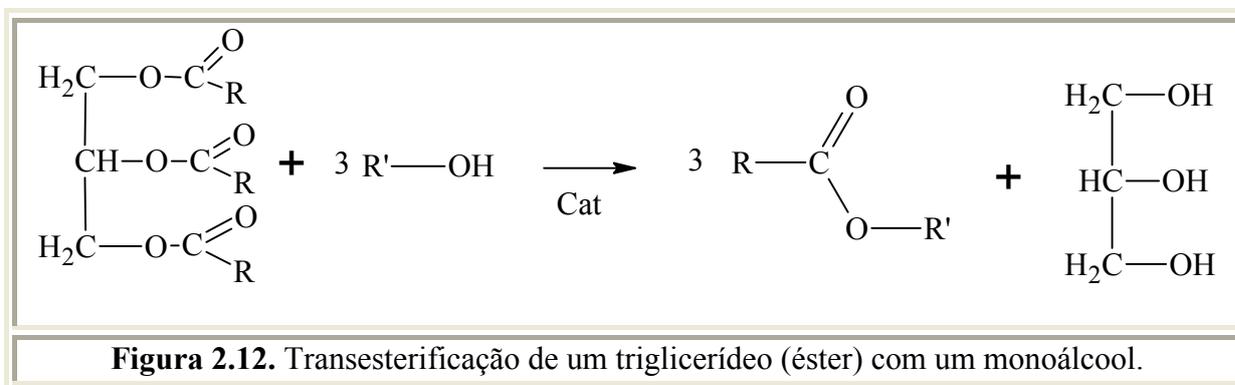
Em outro trabalho, Martins e Cardoso (2007) estudaram a influência do comprimento da cadeia carbônica do $\text{CTA}[n]$ ($10 \leq n \leq 16$) na atividade catalítica da $[\text{CTA}^+]\text{Si-MCM-41}$, os resultados são apresentados na Figura 2.10. Os resultados mostram que o aumento do comprimento da cadeia do cátion CTA^+ resulta no aumento na atividade do catalisador. O aumento da atividade dos catalisadores, segundo os autores, está ligado à organização dos materiais sintetizados, ou seja, os materiais mais ativos são os que possuem maiores

organizações. Conforme observado pela Figura 2.11 os materiais com alta organização (a), ao contrário dos materiais com menor organização (b), possuem uma maior quantidade de boca de poros espalhadas pela sua superfície, sobre as quais ocorre a catálise, resultando em uma maior atividade.



2.5. Transesterificação

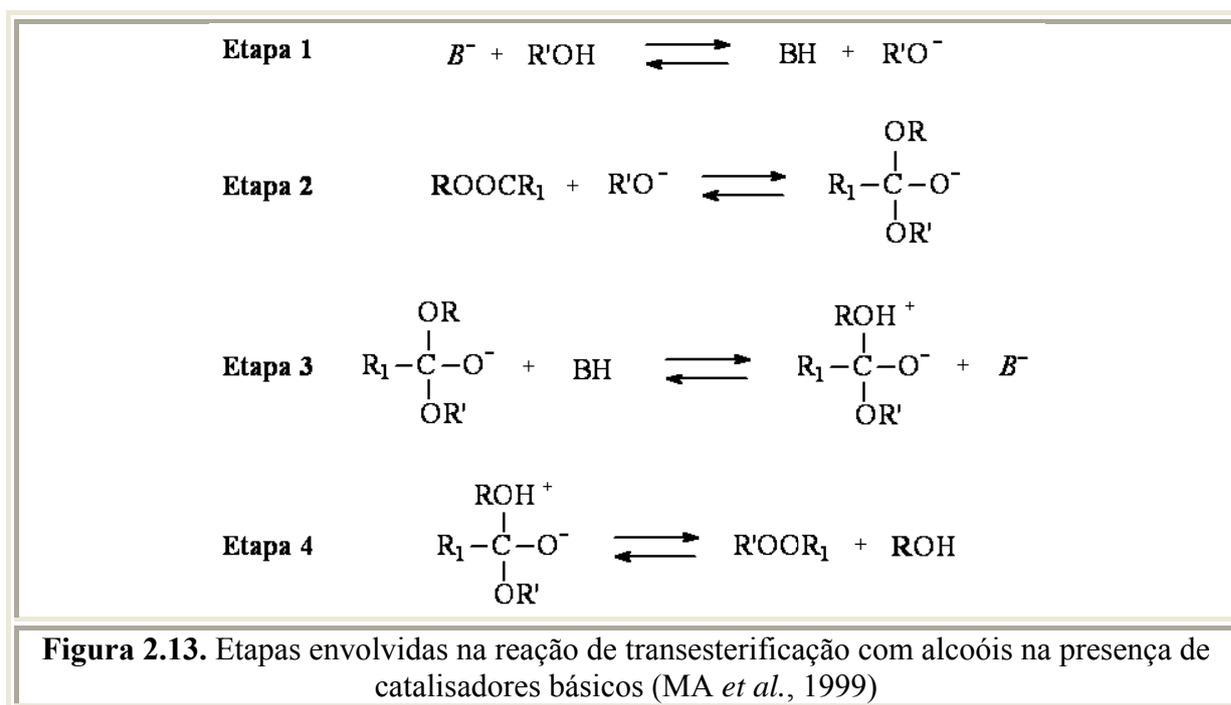
A transesterificação ou alcoólise consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com um monoálcool primário, estimulada por um catalisador (SERIO, 2006), da qual também se extrai o glicerol, produto com aplicações diversas na indústria química (Figura 2.12). A transesterificação ocorre, preferencialmente, com alcoóis de baixa massa molecular, sendo o metanol preferido pelo preço e pela maior atividade. O etanol pode ser utilizado desde que anidro, uma vez que a água atuaria como inibidor da reação, por favorecer a reação indesejada de hidrólise dos ésteres, formação de ácidos carboxílicos.



Outro ponto importante a ser tratado é o equilíbrio químico da transesterificação. A conversão de equilíbrio desse processo é usualmente baixa em temperaturas brandas. O deslocamento do equilíbrio, favorecendo a produção de biodiesel, pode ser alcançado através da utilização de grandes excessos de álcool (CORMA, 1995) ou simplesmente retirando-se o glicerol (subproduto formado), sendo esse último o modo economicamente mais atraente.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por sítios ácidos ou básicos, em meio homogêneo ou heterogêneo. Os hidróxidos de sódio e de potássio (NaOH e KOH) são usualmente utilizados como catalisadores para esta reação, pois eles são baratos e bastante ativos (MA *et al.*, 1999). Por outro lado, a sua utilização na transesterificação de óleos vegetais gera uma grande quantidade de sabão ou emulsão, que é uma reação indesejada por consumir o catalisador (VICENTE *et al.*, 2004). A remoção do catalisador, quando a transesterificação ocorre em fase homogênea, é dificultada, encarecendo o produto final, por necessitar de etapas de neutralização e lavagem do biodiesel para retirar eventuais resíduos de sabão. Quando se utiliza um catalisador heterogêneo não ocorre saponificação.

A Figura 2.13 mostra as possíveis etapas envolvidas na reação de transesterificação com um monoálcool na presença de catalisadores básicos, que consiste em certo número de reações consecutivas (MA *et al.*, 1999). A primeira etapa consiste na abstração de um próton do álcool (R'OH) por um sítio básico (representado como B⁻), gerando um alcóxido. Na segunda etapa o alcóxido ataca a carbonila do éster ROOCR₁. Na terceira etapa, o intermediário tetraédrico reage com o sítio BH, recuperando-se o sítio ativo B⁻. Na última etapa o rearranjo do intermediário tetraédrico leva à formação de um novo éster R'OOR₁.



Atualmente, é observado um aumento crescente na descoberta de novos catalisadores para a produção de biodiesel. Percebe-se que a maior parte dos estudos está focada nos catalisadores heterogêneos. A seguir são citados alguns trabalhos publicados e patentes que utilizam catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleos e gorduras.

A transesterificação de óleos vegetais foi investigada utilizando-se carbonato de cálcio (CaCO₃) como catalisador (SUPPES *et al.*, 2001). Conversões acima de 95 % foram obtidas, mas foi necessário empregar-se temperaturas superiores a 260 °C. O catalisador pode ser utilizado por semanas e não foi observado decréscimo na sua atividade.

A transesterificação do óleo de canola, a diferentes razões molares (metanol:óleo), foi realizada na presença de zeólitas faujasitas contendo céσιο (Cs-FAU), óxido de magnésio

(MgO) e hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) como catalisadores (LECLERCQ *et al.*, 2001). O hidróxido de bário foi bastante ativo a uma razão molar de metanol:óleo igual a 6, sob refluxo e após um período de 1 h, levando a uma conversão do óleo de quase 80 %. Por outro lado, para os catalisadores Cs-FAU e MgO foi necessário empregar um longo período de reação e uma alta razão molar metanol:óleo (36:1) para se obter conversões semelhantes para o óleo de canola (LECLERCQ *et al.*, 2001).

A transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de uma série de zeólitas NaX (estrutura FAU) e zeólita ETS-10 foi estudada (SUPPES *et al.*, 2004). Uma razão molar de álcool:óleo igual a 6 e 10 % de catalisador em massa foi utilizados. Foi observado que a atividade do catalisador nesta reação depende de sua força básica, pois com o emprego da zeólita ETS-10, de maior força básica, uma maior conversão de óleo foi obtida (maior que 80 %).

Na patente ES2124166, Corma e colaboradores (1999) descrevem a atividade de catalisadores heterogêneos básicos para reações de transesterificação de óleos de origem vegetal ou animal. Os catalisadores compreendem (1) óxidos de metais alcalinos terrosos, (2) hidrotalcitas, contendo cátions tri e divalentes, como por exemplo, Al, Cr, Mg, Zn, Ca, Cu e Mn e (3) zeólitas trocadas e impregnadas com cátions inorgânicos. Com esses catalisadores foi possível obter-se 85 % de conversão do óleo com uma seletividade de 100 %, no entanto, foi empregada uma temperatura de 260 °C.

Na patente US2005/0266139 A1 (LACOME *et al.*, 2005) foram utilizados como catalisadores heterogêneos, para a reação de transesterificação, uma mistura de alumina com três tipos de óxidos: óxidos de titânio, óxido de zircônio e óxido de antimônio. Os resultados mostraram uma alta conversão dos triglicerídeos (acima de 95 %), entretanto foram necessárias altas temperaturas (em torno de 200 °C), alta pressão (50 bar) e tempos de reação muito longos (em torno de 24 h).

Como já mencionado peneiras moleculares M41S podem ser modificadas através da funcionalização de sua superfície com compostos orgânicos que contém aminas terminais (YANG; CHAO, 2002; VALKENBERG; HÖLDERICH, 2002). Dessa forma é possível obter-se, por exemplo, as peneiras mesoporosas Si-MCM-41 e SBA-15 com propriedades básicas. Shang-Yi e Radu (2006) estudaram a reação de transesterificação de óleos vegetais, utilizando um reator com volume útil de 100 mL, uma razão molar metanol:óleo de 20:1 e a temperatura de reação foi variada de 65 °C até 120 °C. A peneira molecular funcionalizada SBA-15 foi a que forneceu a maior conversão de 85 % a 120 °C (SHANG-YI; RADU, 2006).

Hamad e colaboradores (2010) estudaram um catalisador com propriedades básicas na transesterificação de óleo de canola com etanol e metanol. O catalisador foi uma zircônia promovida com cério (ZrOCs). Este catalisador foi preparado pela troca catiônica do hidróxido de zircônio com carbonato de cério em meio básico; o sólido obtido foi calcinado a 550 °C. O catalisador apresentou uma conversão de 64 % e seletividade de 91 % a biodiesel, a 79 °C, com razão etanol/óleo de (18:1) e 5 h de reação. Posteriormente, os resultados obtidos com este catalisador serão comparados com os resultados obtidos com os catalisadores híbridos da família M41S.

CAPÍTULO III

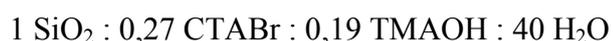
Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais para a preparação das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S ([CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50) bem como as caracterizações físico-químicas. É apresentando também o procedimento experimental para a avaliação das propriedades catalíticas dos materiais sintetizados na transesterificação com monoésteres e óleos vegetais.

3.1. Síntese dos Catalisadores

3.1.1. [CTA]Si-MCM-41

A [CTA]Si-MCM-41 foi sintetizada seguindo a metodologia proposto por Cheng e colaboradores (1997), com a seguinte composição molar:



A planilha com os cálculos das massas de reagentes utilizada na síntese encontra-se no Apêndice A.

A síntese envolveu os seguintes reagentes:

- a) Fonte de silício: sílica pirolisada (Aerosil-380, Degussa);
- b) Surfactante: CTABr - brometo de cetiltrimetilamônio (99 %, Acros);
- c) Fonte de hidroxila: TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio (95 %, Fluka).

A síntese consiste das seguintes etapas: (i) misturou-se o TMAOH e o CTABr em água deionizada a 40 °C sob agitação, até obter uma solução límpida; (ii) após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente, adicionou-se a sílica, cuidadosamente, sob agitação, permanecendo nessas condições por 2 h; (iii) a mistura reacional foi acondicionada em autoclaves (recipiente de teflon com revestimento de aço inox) e deixada a envelhecer (despolimerização parcial da sílica) por 24 h; (iv) a seguir, as autoclaves foram colocadas em

uma estufa a 150 °C para o tratamento hidrotérmico, sob pressão autógena, por 48 h; (v) o material obtido, foi lavado com água deionizada e centrifugado por várias vezes; (vi) o sólido úmido foi seco em estufa a 60 °C por 24 h; (vii) finalmente, o material foi peneirado (70 Tyler/mesh) e levado para as caracterizações físico-químicas.

Foram utilizadas amostras sintetizadas por Martins e colaboradores (2007); a [CTA]Si-MCM-41 foi sintetizada pelo método de Grün *et al.* (1999) com surfactante com diferentes comprimentos de cadeia ($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3$, na qual n é igual a 10, 12, 14 e 16), com a seguinte composição:

1,0 TEOS: 0,3 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$: 11 NH_3 : 144 H_2O : 28 $EtOH$ ($n = 10, 12$ and 14)

Após a formação do gel de síntese, este foi agitado por 2 h, filtrado, lavado com água deionizada e seco a 60 °C por 24 h.

3.1.2. [CTA]Si-MCM-48

A [CTA]Si-MCM-48 foi sintetizada seguindo a metodologia proposta por Doyle e colaboradores (2006), com a seguinte composição molar:

1 TEOS: 0,55 CTABr: 0,5 NaOH: 101,4 H_2O

A síntese envolveu os seguintes reagentes:

- Fonte de silício: TEOS – ortossilicato de tetraetila (98 %, Acros);
- Surfactante: CTABr - brometo de cetiltrimetilamônio (99 %, Acros);
- Fonte de hidroxila: NaOH – hidróxido de sódio (Merck).

A síntese consiste das seguintes etapas: (i) misturou-se o NaOH e o CTABr em água deionizada a 40 °C sob agitação, até obter uma solução límpida; (ii) após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente, adicionou-se o TEOS, sob agitação, permanecendo nessas condições por 1 h; (iii) a mistura reacional foi acondicionada nas autoclaves; (iv) as autoclaves foram colocadas em uma estufa a 100 °C para o tratamento hidrotérmico, sob pressão autógena, por 72 h; (v) o material obtido, foi lavado com água deionizada e centrifugado por várias vezes; (vi) o sólido úmido foi seco em estufa a 60 °C por 24 h; (vii) finalmente, o material foi peneirado (70 Tyler/mesh) e levado para as caracterizações físico-químicas. A planilha com os cálculos das massas de reagentes utilizada na síntese encontra-se no Apêndice A.

3.1.3. [CTA]Si-MCM-50

A [CTA]Si-MCM-50 foi sintetizada com a mesma metodologia empregada para a síntese da [CTA]Si-MCM-48 (DOYLE *et al.*, 2006). Entretanto, o gel de síntese sofreu um tratamento hidrotérmico em estufa a 150 °C por 72 h sob pressão autógena.

3.1.4. ZrOCs

A zircônia promovida com céσιο foi preparada pela troca catiônica do hidróxido de zircônio com carbonato de céσιο em meio básico; o sólido obtido foi calcinado a 550 °C. Devido à formação de carbonato sobre os sítios básicos da ZrOCs, este catalisador necessita de uma ativação para ser utilizado como catalisador. A ativação é feita sob vácuo a 400 °C por 1 h (Hamad *et al.*, 2010);

O catalisador ZrOCs foi escolhido por ser, na época, um dos melhores catalisadores básicos, ativos na transesterificação, do laboratório do IRCE-Lyon.

3.2. Calcinação

Para caracterizar os materiais mesoporosos sintetizados foi necessário fazer a calcinação para remover o material orgânico (surfactante) que estava ocluído nos poros.

A calcinação foi realizada em um reator de vidro com placa porosa, sob fluxo de ar sintético (100 mL.min⁻¹), a 540 °C por 6 h, com taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹. Pois, segundo diversos autores (KRUK *et al.*, 1999; CORMA *et al.*, 1994; HOLMES *et al.*, 1998), na temperatura de 540 °C o surfactante ocluído foi removido.

Vale ressaltar que o cátion CTA⁺ (parte orgânica), ocluído no interior dos poros dos materiais, é responsável pela geração da basicidade, por compensar a carga do ânion siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$), ou seja, estes catalisadores são utilizados na transesterificação tal como sintetizados, sem nenhuma modificação.

3.3. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores híbridos M41S tal como sintetizados, calcinados e utilizados nos testes catalíticos foram caracterizados pelas técnicas: (i) difração de raios X em ângulos pequenos; (ii) termogravimetria; (iii) fisissorção de nitrogênio; (iv) microscopia eletrônica de varredura; (v) microscopia eletrônica de transmissão; (vi) microcalorimetria de adsorção do CO₂; (vii) gravimetria da adsorção do CO₂; e, (viii) espectroscopia de fotoelétrons de raios X.

3.3.1. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X em pequenos ângulos foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica dos materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para identificar as fases, para investigar os arranjos dos poros, para determinar o parâmetro de rede e comparar a Organização Relativa (OR) dos materiais tal como sintetizados e após a utilização na transesterificação.

Segundo Brinker (1996), o número de picos obtidos no difratograma de raios X para a [CTA]Si-MCM-41 deve ser considerado como um parâmetro relacionado ao ordenamento do material, pois a presença de estruturas formadas por canais hexagonais ordenados fornece mais picos que as estruturas onde os canais estão dispostos desordenadamente, conforme apresentado na Figura 3.1.

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação de comprimento de onda λ característico ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) e o material de planos cristalográficos com distâncias interplanar “d”. A difração produz um máximo de interferência de ordem “n” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg (Equação 3.1).

A Lei de Bragg considera apenas a distância interplanar entre planos (hkl) os quais perfazem um ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao ângulo do feixe refratado (CULLITY, 1967).

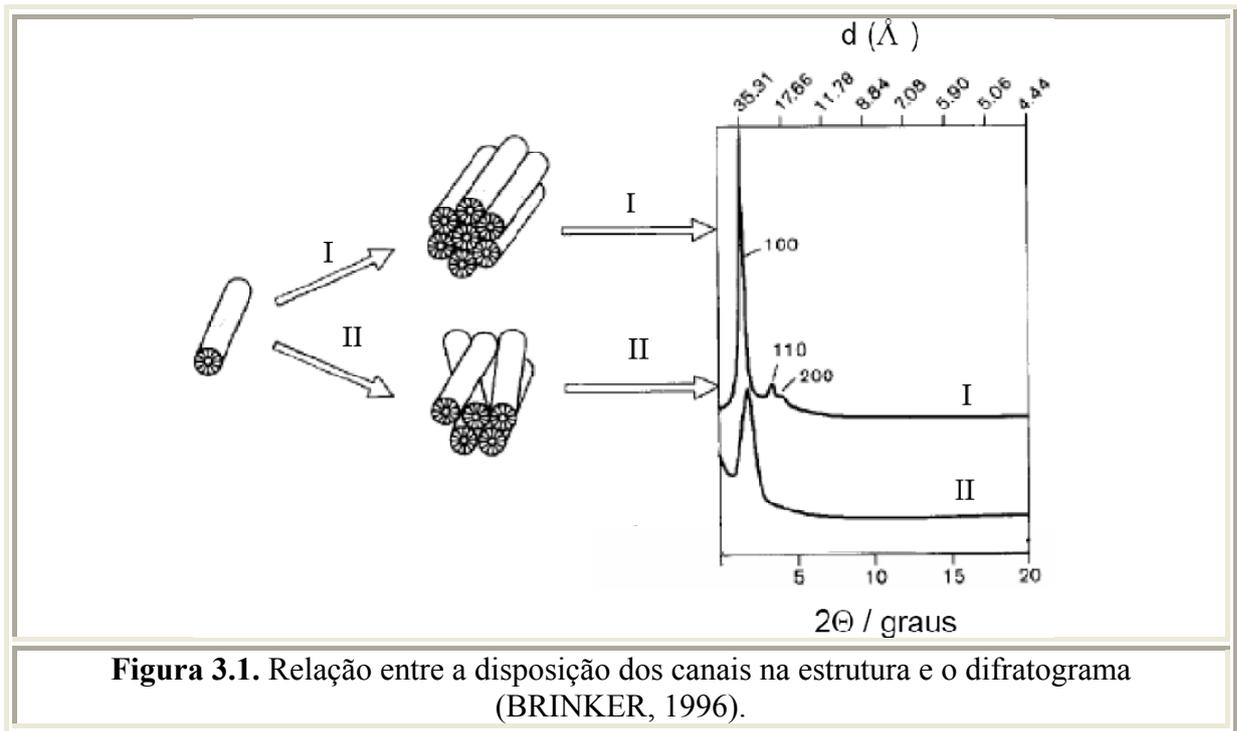


Figura 3.1. Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma (BRINKER, 1996).

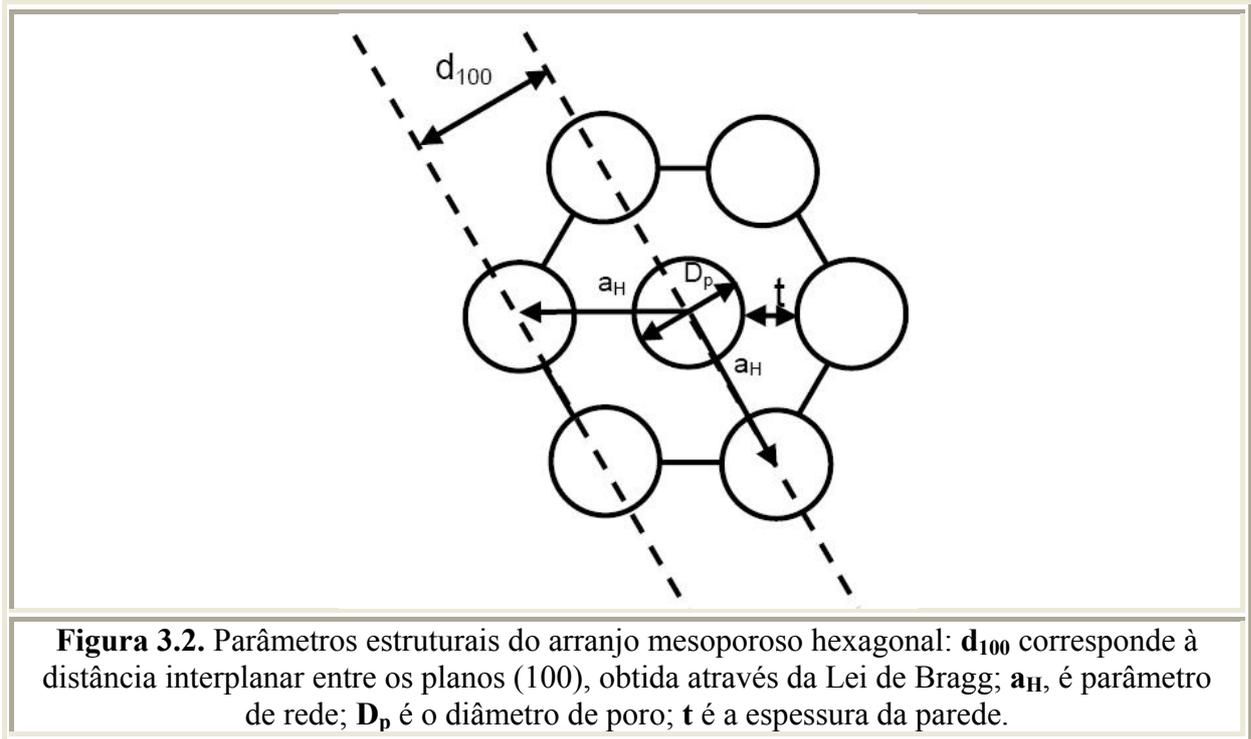
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

Na qual: λ é o comprimento de onda ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$); d é a distância interplanar; θ é o ângulo de Bragg (em radianos); e n é uma constante (foi adotado $n = 1$).

Simplificando a Equação 3.1, temos a Equação 3.2, que foi utilizada para o cálculo das distâncias interplanares relativas ao plano (hkl), em nanômetro (nm).

$$d_{hkl} = \frac{0,15418}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad (3.2)$$

A Figura 3.2 apresenta os principais parâmetros estruturais: D_p o diâmetro de poro (determinado através da fisissorção de nitrogênio) e o parâmetro de rede a_H (determinado através da difração de raios X em pequenos ângulos).



Com as distâncias dos planos (hkl) é possível calcular o parâmetro do arranjo mesoporoso em cada plano (a_{hkl}). A seguir, são relacionadas as equações utilizadas para o cálculo de a_{hkl} :

a) Para sólidos com simetria hexagonal (MCM-41)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 4 \cdot \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{3 \cdot a_{hkl}^2} \right) + \frac{l^2}{c} \quad (3.3)$$

b) Para sólidos com simetria cúbica (MCM-48)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2} \right) \quad (3.4)$$

c) Para sólidos com simetria lamelar (MCM-50)

$$d_{hkl} = a_{hkl} \quad (3.5)$$

Após o cálculo de a_{hkl} em cada plano, utilizou-se o método de Debye-Scherrer para o cálculo do parâmetro de arranjo mesoporoso dos materiais mesoporosos.

O método de Debye-Scherrer consiste em traçar um gráfico dos valores de a_{hkl} (determinado anteriormente) versus $\sin^2(\theta)$ e, após um ajuste linear, encontrar-se o *parâmetro do arranjo mesoporoso* (a_0) no ponto onde a reta cruza o eixo das ordenadas (CULLITY, 1967).

A Organização Relativa (OR) foi adotada como a razão entre a largura a meia altura da amostra com maior organização (LMA_{ref}) e a largura a meia altura da amostra (LMA), como apresentada na Equação 3.6.

$$OR(\%) = \left(\frac{LMA_{ref}}{LMA} \right) \cdot 100 \quad (3.6)$$

O pico de maior intensidade da [CTA]Si-MCM-41 e da [CTA]Si-MCM-50 refere-se ao plano [100] e para a [CTA]Si-MCM-48 no plano [211].

A difração de raios X foi realizada em um difratômetro Rigaku Multiflex instalado no Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. A análise emprega o método do pó e utiliza radiação Cu-K α ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,15418$ nm), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com filtro de níquel. Por serem peneiras moleculares mesoporosas, as amostras foram varridas em ângulos pequenos na faixa de 2θ entre 1 e 10°, com velocidade do goniômetro de 0,5°.min⁻¹.

3.3.2. Termogravimetria

A termogravimetria foi realizada com o intuito de quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos. A análise foi feita em uma termobalança (Therma Analyst 2100, TA Instruments) instalada no Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas, em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera oxidante (ar sintético) a 40 mL.min⁻¹.

3.3.3. Fisissorção de nitrogênio

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada com o intuito de calcular a área superficial, o diâmetro e o volume dos mesoporoso formados pela remoção dos cátions orgânicos após a utilização dos catalisadores na transesterificação.

A análise foi feita em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas a 120 °C em vácuo por 2 h, para remover a água fisissorvida. A área superficial específica ($A_{0,3}$) foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo o cálculo realizado utilizando a região de pressão relativa (P/P_0) entre 0 e 0,3 (BRUNAUER *et al.*, 1938); a distribuição do diâmetro dos mesoporoso foi determinada pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET *et al.*, 1951); e o volume dos poros foi calculado pelo volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa P/P_0 igual a 0,98.

A espessura da parede de sílica (t) da Si-MCM-41 calcinada foi determinada pela Equação 3.7.

$$t = a_H - D_p \quad (3.7)$$

Na qual “ a_H ” é o parâmetro do arranjo hexagonal da [CTA]Si-MCM-41 obtido pela difração de raios X; e D_p é o diâmetro mais freqüente de poros, obtido pela fisissorção de nitrogênio das amostras calcinadas.

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de determinar a morfologia dos materiais mesoporosos antes e após a transesterificação. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30-FEG, operando a 10 kV no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada com a finalidade de conhecer o arranjo mesoporos dos catalisadores e verificar se a organização mesoporosa se mantém

após o uso catalítico na transesterificação. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão *JEOL*, modelo 2010-FEG, operando a 200 kV, com resolução de 0,19 nm entre pontos. O microscópio está instalado no IRCE-Lyon.

3.3.6. Microcalorimetria de Adsorção do CO₂

Foram realizadas medidas do calor de adsorção do CO₂ em um microcalorímetro *Tian-Calvet* acoplado com um equipamento volumétrico que quantifica o volume de gás adsorvido. A utilização dessa técnica teve a finalidade de conhecer a energia de adsorção do CO₂ nos catalisadores. O equipamento se encontra instalado no laboratório do IRCE-Lyon.

O microcalorímetro é constituído por duas células calorimétricas idênticas, colocadas em duas cavidades gêmeas, dispostas simetricamente num bloco isotérmico de grandes dimensões. O material em estudo encontra-se numa das células e a outra célula serve de referência. O sinal físico medido é a diferença de potencial entre as células, que resulta nas diferenças de potencial geradas nos sistemas de termopares da célula de experiência e da célula de referência. O sinal físico está diretamente relacionado com o desequilíbrio térmico entre as duas células (SANTOS, 1995).

A técnica consistiu em colocar 100 mg de amostra na célula de experiência e submeter a vácuo (1.10^{-5} Torr) por 24 h, a 30 °C, para dessorver qualquer gás que poderia interferir na medida. A célula de experiência que continha a amostra foi levada ao microcalorímetro, que também se encontrava a 30 °C e deixada por 24 h para estabilizar o sinal do equipamento. Através do sistema volumétrico, volumes conhecidos de CO₂ entraram em contato com a amostra, de forma pulsada, até a saturação dos sítios básicos. O volume adsorvido do gás, bem como o calor de adsorção foi registrado pelas aparelhagens.

Para conhecer a força da interação do CO₂ com a amostra, esta foi submetida novamente a um vácuo (1.10^{-5} Torr) por um período de 12 h e repetida à adsorção do gás.

3.3.7. Gravimetria da Adsorção de CO₂

A gravimetria foi utilizada para medir o aumento da massa dos catalisadores básicos quando o CO₂ é adsorvido sobre a superfície dos materiais. Essa técnica permitiu calcular a capacidade total de adsorção de CO₂ sobre os catalisadores e quantificar os sítios básicos disponíveis em cada material.

A técnica consistiu em deixar aproximadamente 15 mg de amostra sob vácuo durante uma noite a 30 °C. Após o pré-tratamento um fluxo de Ar (50 mL.min⁻¹) passou pela amostra durante 2 h. O gás foi trocado por uma mistura de CO₂ (1 %) diluído em Ar (50 mL.min⁻¹) e deixado durante 1 hora. Em seguida, retornou-se com o fluxo de Ar puro. Pela diferença de massa da amostra antes e após o contato com o CO₂ foi possível estimar a quantidade total de CO₂ adsorvido pelos catalisadores à pressão ambiente e quantificar os sítios básicos disponíveis em cada material.

3.3.8. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*) foi utilizada para caracterizar a basicidade dos materiais. A energia de ligação do átomo de oxigênio BE-O1s indica, indiretamente, a força básica do oxigênio. Com a diminuição da energia de ligação a capacidade de doação do par de elétrons, localizados sobre o átomo de oxigênio, é maior, ou seja, maior é a força básica (MARTINS, 2008).

As análises de XPS foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP) em um analisador esférico VSW HA-100 com fonte de AlK α ($h\nu = 1486,6$ eV), sob uma pressão inferior a 10⁻⁸ mbar. Os espectros, de alta resolução, foram obtidos com energias constantes de 44 eV, as quais produziram uma largura a meia altura de 1,8 eV para a linha do Au (4f7/2).

3.4. Avaliação catalítica - Transesterificação

3.4.1. Transesterificação com monoésteres

Inicialmente, os catalisadores foram avaliados na transesterificação de um monoéster etílico com metanol, de acordo com a Figura 3.3, na qual $R = C_nH_{2n+1}$, com $1 \leq n \leq 4$. A transesterificação com etanol foi avaliada com o acetato de metila, de acordo com a Figura 3.4.

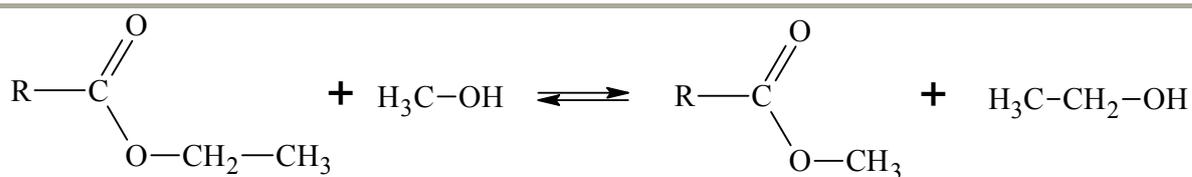


Figura 3.3. Reação de transesterificação de um monoéster etílico com metanol.

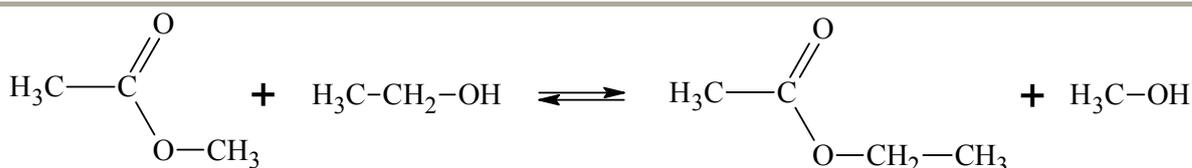


Figura 3.4. Reação de transesterificação do acetato de metila com etanol.

As reações foram realizadas em minireatores com 2 mL de volume útil. O sistema de reatores que possibilitou a realização de 6 testes catalíticos simultaneamente está representado na Figura 3.5. O sistema é composto de 6 reatores hermeticamente lacrados e adaptados a uma base dotada de encaixes para fixação dos reatores, o sistema sendo dotado de uma tampa e parafuso de fixação para contenção do sistema. A Figura 3.5 (c) mostra os reatores imersos em banho termostatizado contido em uma cuba. A mistura reacional é agitada por mini barras magnéticas e a temperatura controlada por um termopar.

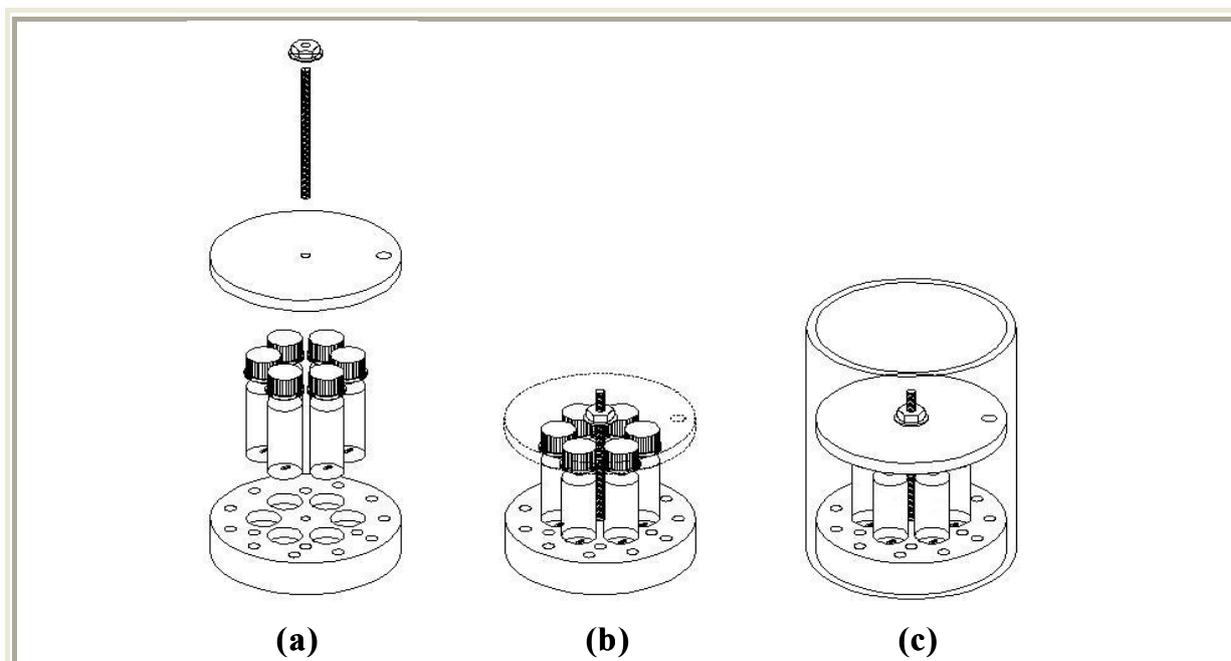


Figura 3.5. Representação esquemática do sistema reacional contendo 6 reatores de 2 mL cada, lacrados hermeticamente. (a) e (b) Sistema reacional sendo montado e (c) reatores agitados magneticamente e imersos em banho termostatizado (MARTINS, 2008).

3.4.2. Transesterificação com óleos vegetais

A avaliação catalítica utilizando óleo vegetal (óleo de canola) foi realizada nos laboratórios da Equipe Biovert do IRCE-Lyon devido a este laboratório possuir o reator e cromatógrafo a gás com coluna apropriada para fazer a análise dos produtos da transesterificação. O óleo de canola foi o escolhido para os ensaios catalíticos, por ser o óleo mais comum encontrado na França e também pela possibilidade de comparação dos resultados da transesterificação com os outros catalisadores utilizados pelo grupo.

Os catalisadores foram avaliados na transesterificação com óleos vegetais utilizando tanto o metanol quanto o etanol. A reação foi realizada, sob atmosfera inerte e pressão autógena, em um reator *Parr* (Figura 3.6) com volume útil de 50 mL, munido de um controle da agitação mecânica e de uma camisa de aquecimento.



Figura 3.6. Reator utilizado na transesterificação de óleos vegetais.

As condições padrões para os testes catalíticos foram: temperatura de 79 °C (temperatura de ebulição do etanol); 5 h de reação; agitação de 500 rpm; etanol anidro (Aldrich) e óleo de canola (comercial) foram misturados em uma razão igual a 18; 2,5 % em massa de catalisador.

O reator, após o tempo de reação, foi mergulhado em uma mistura de gelo e água com a finalidade de parar a reação. Foi adicionado à mistura reacional o THF (tetrahidrofurano), formando apenas uma fase líquida. O THF é um composto capaz de tornar miscíveis as fases apolares (biodiesel e óleo) e polares (glicerol e etanol/metanol), facilitando a análise cromatográfica. O catalisador foi facilmente removido do meio reacional por filtração.

A análise dos produtos da transesterificação foi realizada em um cromatógrafo a gás *Varian* equipado um detector de ionização de chama (DIC) com um a coluna capilar CP 9048 (comprimento: 30 m; diâmetro: 0,32 mm; espessura da fase estacionária: 0,2 mm). Esta coluna permite uma adequada separação dos triglicerídeos, dos diglicerídeos, dos monoglicerídeos, dos ésteres metílicos e etílicos e do glicerol. O gás hélio foi utilizado como arraste. A programação do forno do cromatógrafo está descrita no Apêndice B.

As amostras para a análise cromatográfica foram preparadas com 5 % em massa de produtos da transesterificação, 3 % de um padrão (octadecano) para quantificar os produtos e balanço de THF. As injeções foram de 3 μ L desta amostra. Um cromatograma típico obtido pelos produtos da transesterificação pode ser visto no Apêndice C.

3.4.3. Cinética e avaliação da estabilidade catalítica

Para obter a cinética da reação e avaliar a estabilidade dos catalisadores, a transesterificação com ésteres simples foi realizada na presença de 10 % de catalisador (m/m) em 30 g de mistura reacional (3 g de catalisador e 27 g de reagentes). Foi utilizada uma proporção estequiométrica de 6:1 de metanol/acetato de etila, ou seja, foram pesados 18,51 g (579 mmol) de metanol e de 8,49 g (96 mmol) acetato de etila. As avaliações catalíticas foram realizada a 50 °C por 2 h.

A Figura 3.7 mostra o esquema do reator utilizado para a obtenção das curvas cinéticas e a avaliação da estabilidade catalítica dos materiais sintetizados. O reator, com 50 mL de volume útil, possuía uma camisa de aquecimento na qual circulava água aquecida na temperatura da reação (50 °C); na parte superior, acoplado ao reator, havia um refluxo de vidro que era mantido em torno de 17 °C; possuía um termômetro digital que ficava em contato com o meio reacional; e uma abertura pela qual poderia retirar alíquotas da mistura para análise.

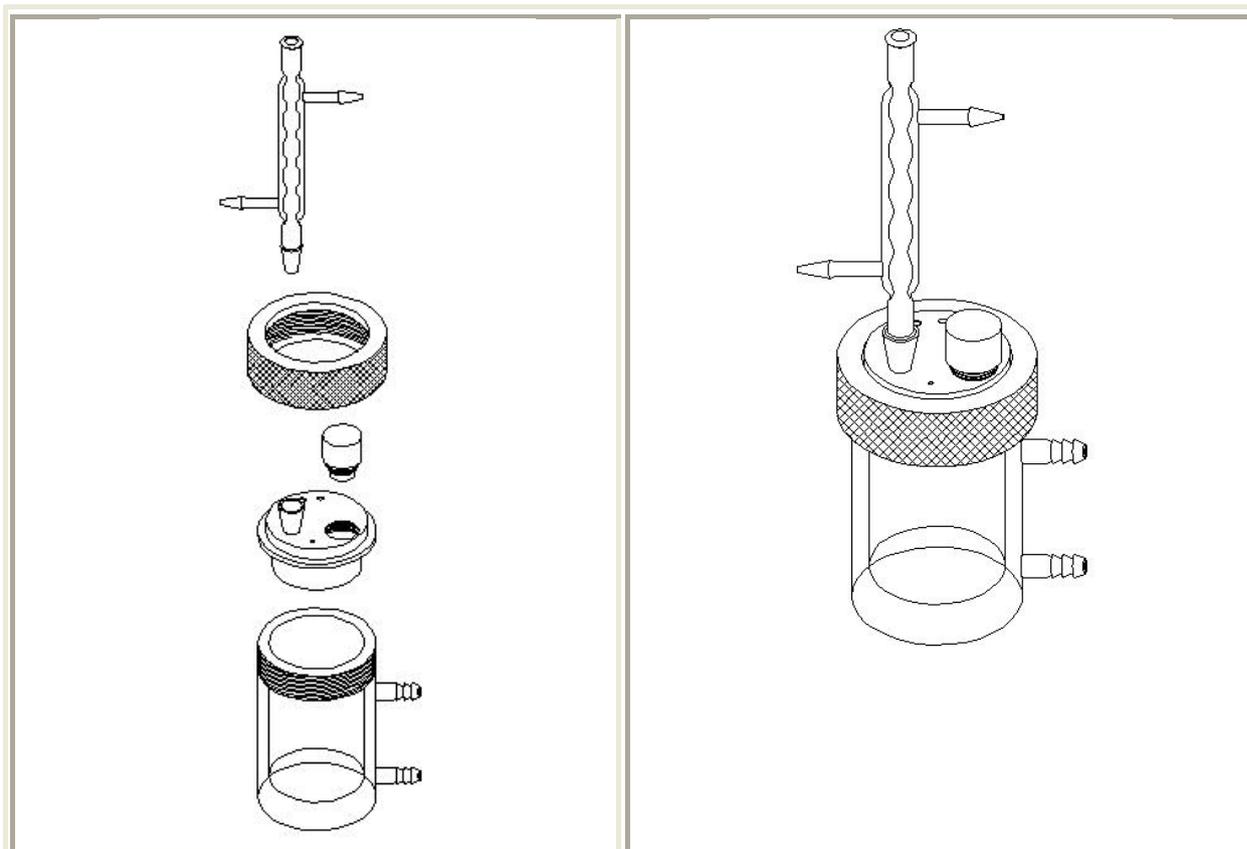


Figura 3.7. Reator utilizado para testes cinéticos e na avaliação da estabilidade dos catalisadores M41S na transesterificação de monoésteres (MARTINS, 2008).

Após a reação a mistura reacional foi colocada em um banho de gelo, interrompendo a reação. Após o resfriamento, a mistura reacional foi centrifugada para separar o catalisador (sólido) dos reagentes e produtos (líquidos).

A análise de reagentes e produtos da transesterificação de monoésteres (fase líquida) foi realizada utilizando-se cromatógrafo a gás *Varian* equipado com coluna capilar DB-1 e detector de ionização por chama (DIC). Foram injetados, com o auxílio de uma microseringa, aproximadamente 2 μL da fase líquida da transesterificação (reagentes e produtos, sem catalisador). As outras condições de análise foram: temperatura do injetor a 210 °C; temperatura da coluna a 100 °C; temperatura do detector a 100 °C; e He como gás de arraste.

3.4.4. Teste de lixiviação

O teste de lixiviação foi realizado no reator apresentado na Figura 3.6. Neste teste, procurou-se manter as mesmas condições da transesterificação com óleos vegetais: temperatura de 79 °C; 1 % em massa de catalisador; agitação de 500 rpm; e 5 h de contato do

catalisador com álcool (etanol). Após o teste, o reator foi mergulhado em uma mistura de gelo e água. A mistura (catalisador e álcool) foi filtrada; o catalisador foi seco à temperatura ambiente e levado para o teste catalítico com óleo de canola; o álcool filtrado (que esteve em contato com o catalisador) foi utilizado em um teste com óleo de canola. Este teste de estabilidade teve o intuito de verificar se a catálise estava ocorrendo apenas em fase heterogênea ou se os cátions lixiviados para o meio reacional poderiam estar formando espécies homogêneas e catalisando a transesterificação.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

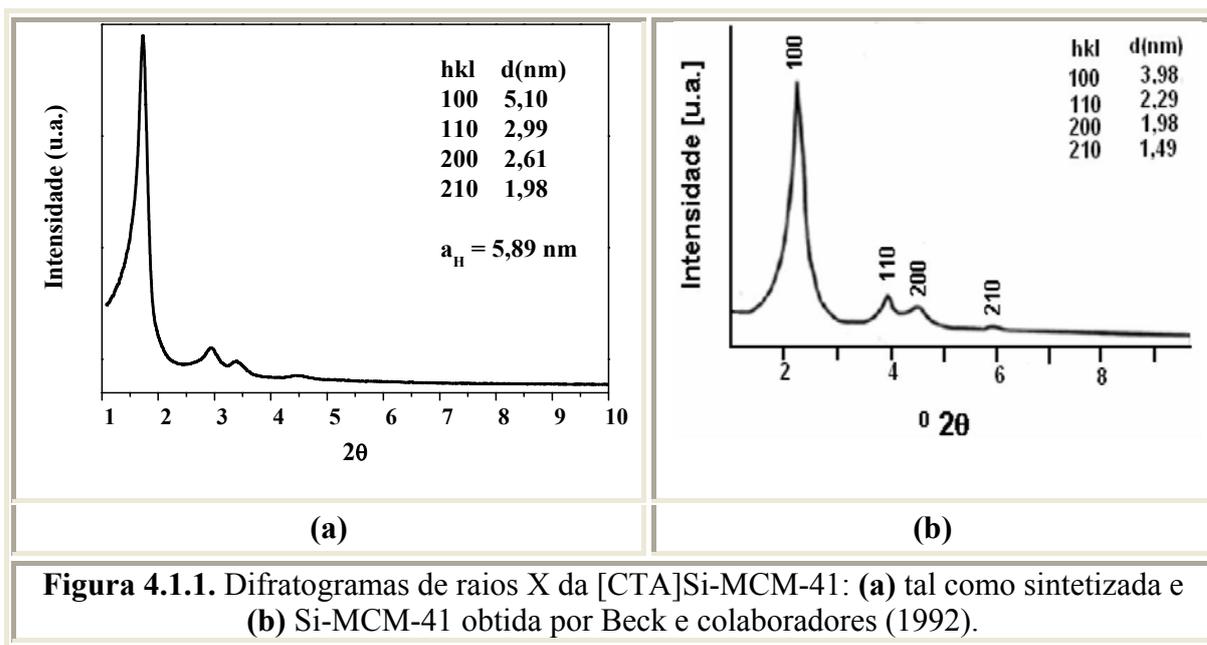
Para uma melhor discussão dos resultados este capítulo foi dividido em três partes. A primeira parte apresentará as caracterizações dos catalisadores híbridos M41S sintetizados; a segunda parte discutirá os resultados das técnicas utilizadas na caracterização da basicidade dos materiais; e, finalmente, a terceira parte apresentará os resultados da avaliação catalítica dos materiais sintetizados na transesterificação com monoésteres e com óleo vegetal.

4.1. Síntese e Caracterização dos Catalisadores M41S

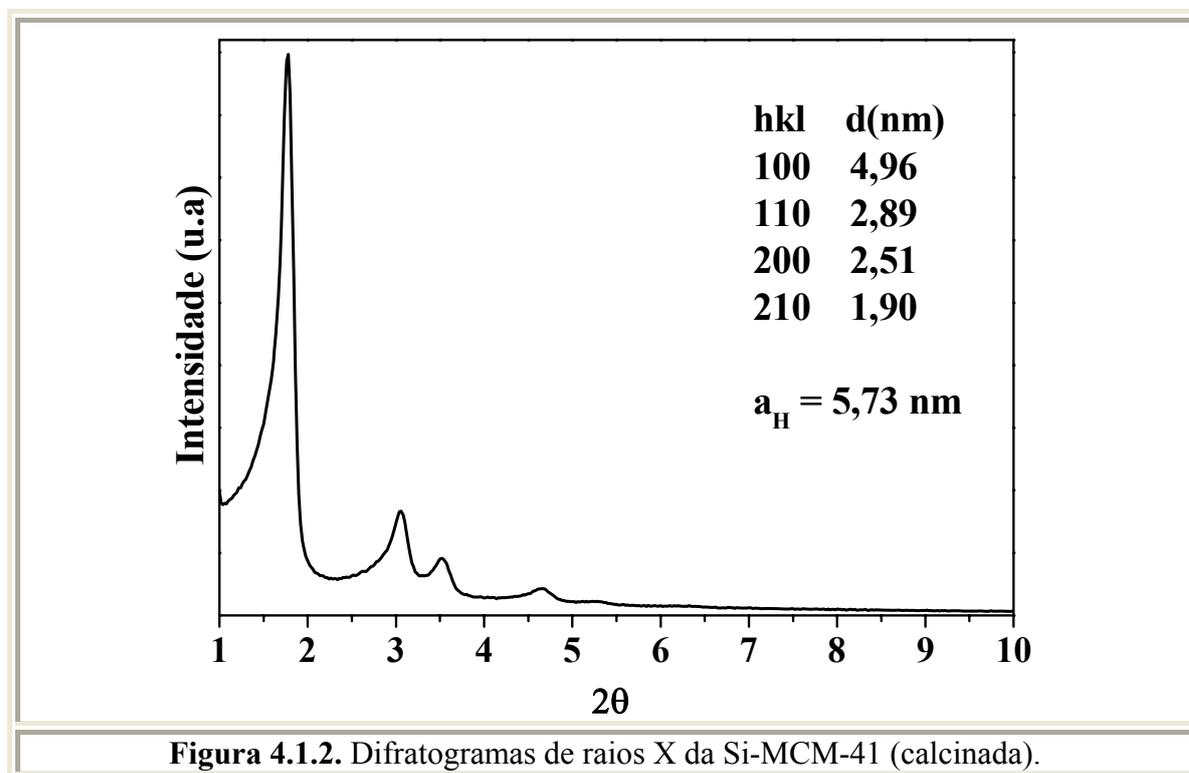
4.1.1. [CTA]Si-MCM-41

A obtenção da peneira molecular [CTA]Si-MCM-41 pode ser confirmada pelo difratograma de raios X, apresentado na Figura 4.1.1 (a), na qual está a amostra tal como sintetizada. O difratograma de raios X da amostra sintetizada pode ser comparado com o difratograma de raios X da [CTA]Si-MCM-41 obtida por Beck e colaboradores (1992), apresentado na Figura 4.1.1 (b).

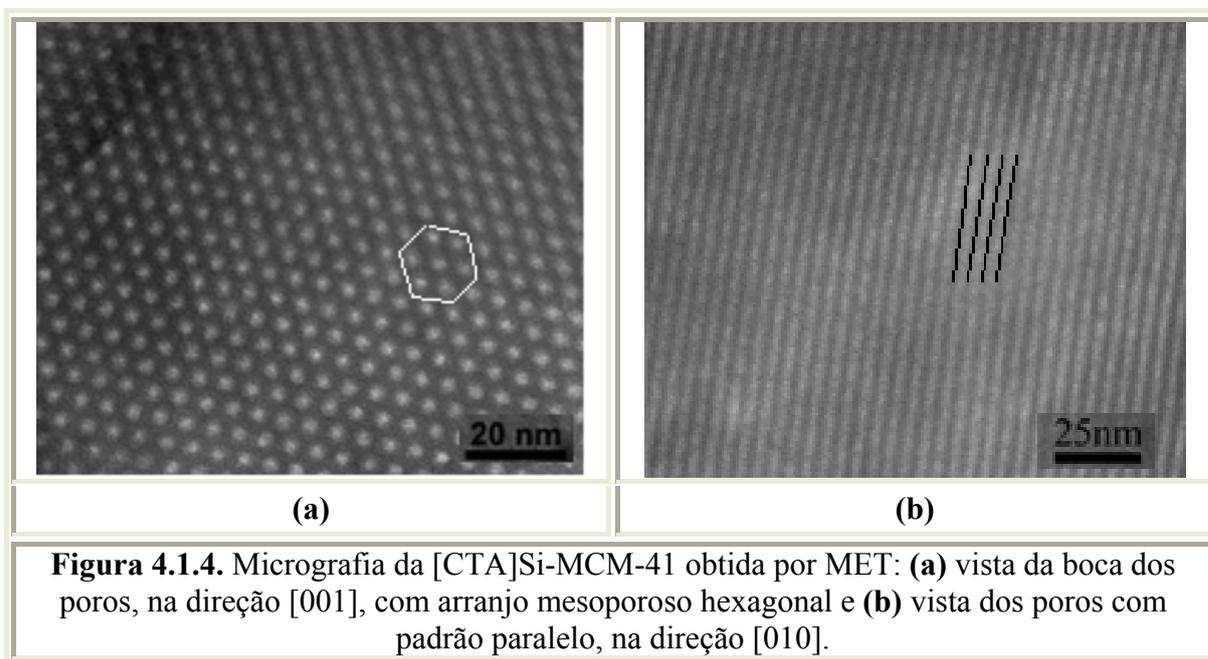
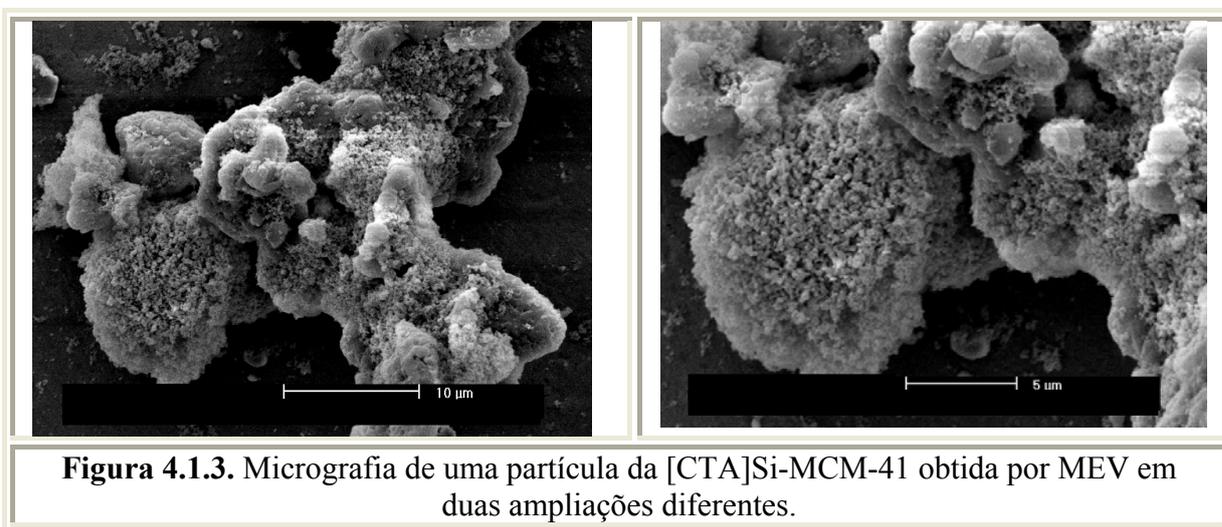
O método de Cheng e colaboradores (1997) levou à formação um material bem organizado com nítidos picos de difração. Verifica-se que, apesar de serem maiores as distâncias interplanares dos planos (hkl) da amostra sintetizada, em relação à amostra obtida por Beck e colaboradores (1992), a proporção entre os planos (hkl) das amostras (observados nos difratogramas da Figura 4.1.1), é constante. O maior valor das distâncias interplanares foi devido à amostra tal como sintetizada estar com os poros ocluídos com o surfactante, causando, conseqüentemente, a expansão do arranjo mesoporoso.



Durante a calcinação ocorreu a decomposição do material orgânico ocluído nos poros da [CTA]Si-MCM-41 e uma redução no parâmetro do arranjo hexagonal que diminuiu de 5,89 para 5,73 nm. Isso provavelmente deve-se à contração dos mesoporos, o que faz reduzir das distâncias interplanares, conforme apresentado na Figura 4.1.2.



As Figuras 4.1.3 e 4.1.4 apresentam as micrografias da [CTA]Si-MCM-41 tal como sintetizadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), respectivamente.

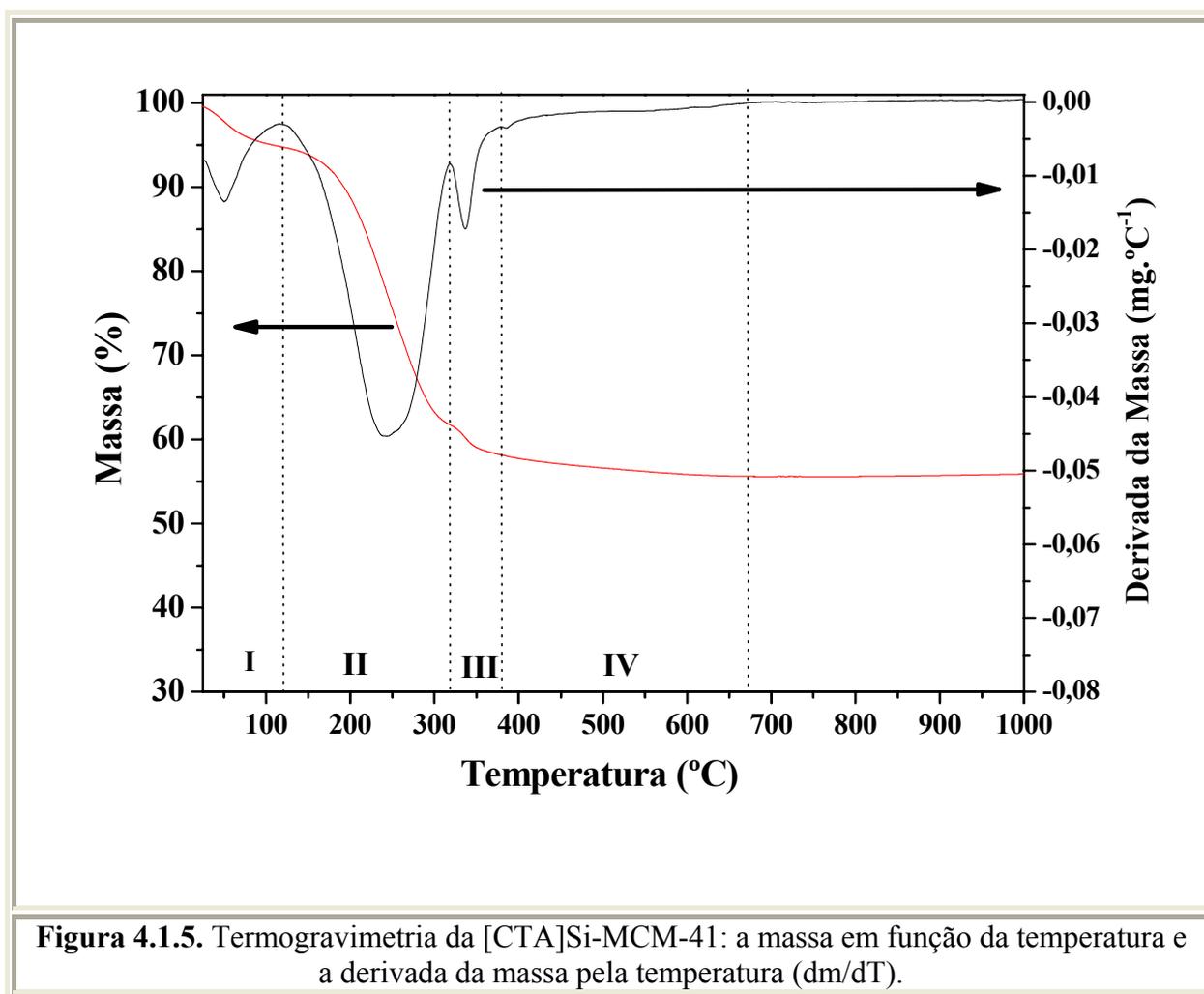


Observa-se pela Figuras 4.1.3 que as partículas [CTA]Si-MCM-41 sintetizada pelo método de Cheng e colaboradores (1997) não possuem nem a morfologia homogênea e nem o tamanho de partículas uniforme. A obtenção do material com partículas irregulares, possivelmente, está ligada ao tipo de fonte de sílica utilizada. Segundo Gomes (2005), como a sílica pirolisada é difícil de solubilizar, a nucleação heterogênea sobre as partículas é

favorecida na solução supersaturada. Assim, a solubilização da sílica é acompanhada pela formação muito rápida de um grande número de núcleos, que devido à supersaturação do sistema levam a produção de aglomerados de pequenas partículas (que podem ser observados na Figura 4.1.3).

Pela Figura 4.1.4 (a) é possível ver a boca dos poros da [CTA]Si-MCM-41 e seu arranjo mesoporoso hexagonal e pela Figura 4.1.4 (b) é possível observar os canais do material com padrão paralelo dos poros.

A Figura 4.1.5 apresenta a termogravimetria da [CTA]Si-MCM-41.



Segundo Gomes (2005), a perda de massa abaixo de 120 °C (região I) é atribuída à água fisissorvida entre os aglomerados de partículas (em torno de 5 % da massa). A perda de massa entre 120 e 318 °C (região II) é atribuída à decomposição dos cátions orgânicos (33 %

da massa). Entre 318 e 385 °C (região III) ocorre uma combustão de compostos orgânicos residuais (aproximadamente 4 % da massa). Acima de 385 °C (região IV) ocorre uma pequena perda de massa (próxima a 2 % da massa), que corresponde à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (desidroxilação). A quantidade residual de massa é atribuída à sílica (aproximadamente 56 %).

Considerando as regiões II e III, correspondente à decomposição do cátion orgânico (37 %) e a massa residual de sílica (56 %), foi possível calcular a razão mássica cátion / sílica da [CTA]Si-MCM-41, que é igual a 0,66, correspondendo a uma razão molar cátion / sílica de 0,14.

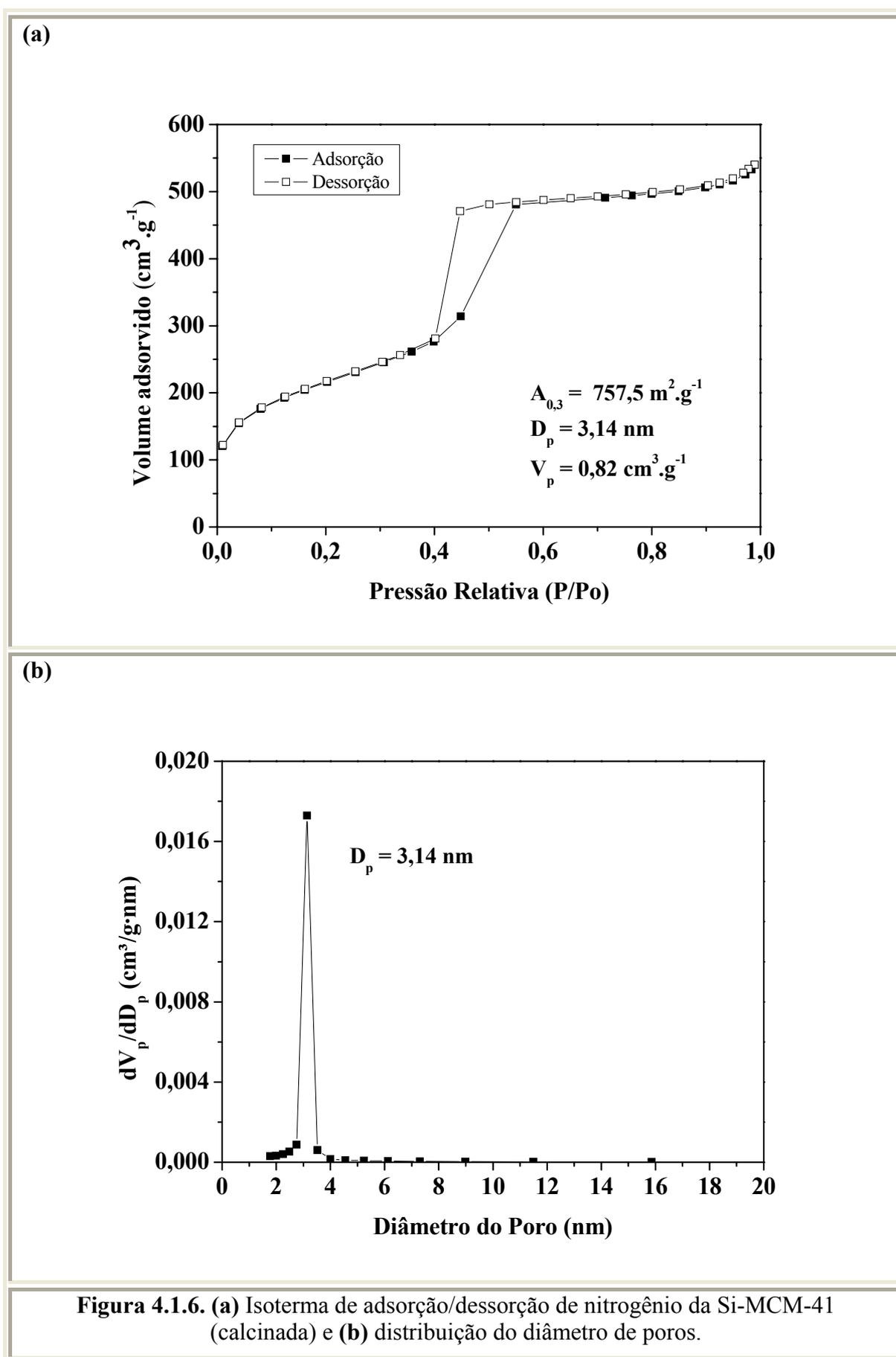
A Figura 4.1.6 (a) apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio bem como o valor dos parâmetros estruturais da Si-MCM-41 (calcinação) e Figura 4.1.6 (b) a distribuição do diâmetro de poros. A isoterma de fisissorção de nitrogênio é do tipo IV, típica de material mesoporoso. As isotermas apresentam uma histerese do tipo H2 que descreve partículas não homogêneas, aglomerados de partículas com poros irregulares, conforme visualizado nas micrografias apresentadas na Figura 4.1.3.

A Si-MCM-41 calcinada apresentou uma área BET de 758 m².g⁻¹ e diâmetro de poros de 3,14 nm. A título de comparação a [CTA]Si-MCM-41 tal como sintetizada apresenta uma baixa área superficial de apenas 11 m².g⁻¹, devido aos poros estarem ocluídos pelo material orgânico.

Pelo difratograma de raios X (Figura 4.1.2) e pela distribuição do diâmetro de poros da Si-MCM-41 calcinada (Figura 4.1.6 (b)) é possível calcular a espessura da parede de sílica pela da Equação 3.7:

$$t = a_H - D_p = 5,73 - 3,14 = 2,59 \text{ nm}$$

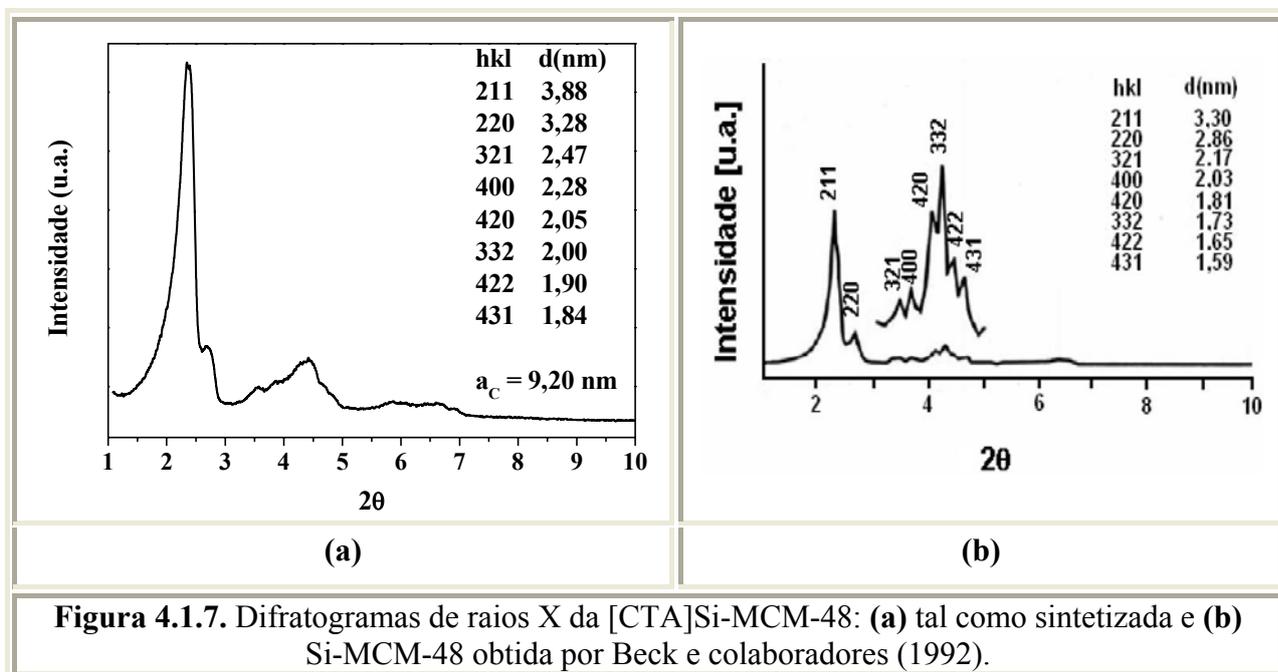
Portanto, a espessura da parede de sílica da Si-MCM-41 é de 2,59 nm. Espessuras de paredes dessa ordem foram obtidas por YAMAKAWA (2006) quando, pelo método proposto por método de Cheng e colaboradores (1997), realizou um tratamento hidrotérmico com a temperatura de 150 °C entre 3 e 10 dias.



4.1.2. [CTA]Si-MCM-48

A peneira molecular [CTA]Si-MCM-48 foi obtida pelo método proposto por Doyle e colaboradores (2006), no qual o gel de síntese foi tratado hidrotérmicamente a 100 °C por 72 h. A obtenção da [CTA]Si-MCM-48 pode ser confirmada pelo difratograma de raios X, apresentado na Figura 4.1.7 (a), na qual se tem a amostra tal como sintetizada, comparada com a Figura 4.1.7 (b), que mostra o difratograma de raios X da Si-MCM-48 sintetizada por Beck e colaboradores (1992).

O método de Doyle e colaboradores (2006) levou à formação de um material bem organizado, com nítidos picos de difração. Verificam-se maiores distâncias interplanares dos planos (hkl) da [CTA]Si-MCM-48 tal como sintetizada, em relação à amostra obtida por Beck e colaboradores (1992). Conforme explicado anteriormente para a [CTA]Si-MCM-41, o maior valor das maiores distâncias interplanares é devido ao material tal como sintetizado estar com os poros ocluídos com o surfactante, o que causa a expansão do arranjo mesoporoso.



Conforme explicado para a [CTA]Si-MCM-41, durante a calcinação da [CTA]Si-MCM-48 ocorre a contração dos mesoporos, fazendo reduzir as distâncias interplanares e intensificar a resolução dos picos, conforme apresentado na Figura 4.1.8. O parâmetro do

arranjo cúbico diminuiu de 9,20 para 8,23 nm, uma redução de 10 %, confirmando a ocorrência da contração dos poros após a retirada o material orgânico, direcionador da estrutura.

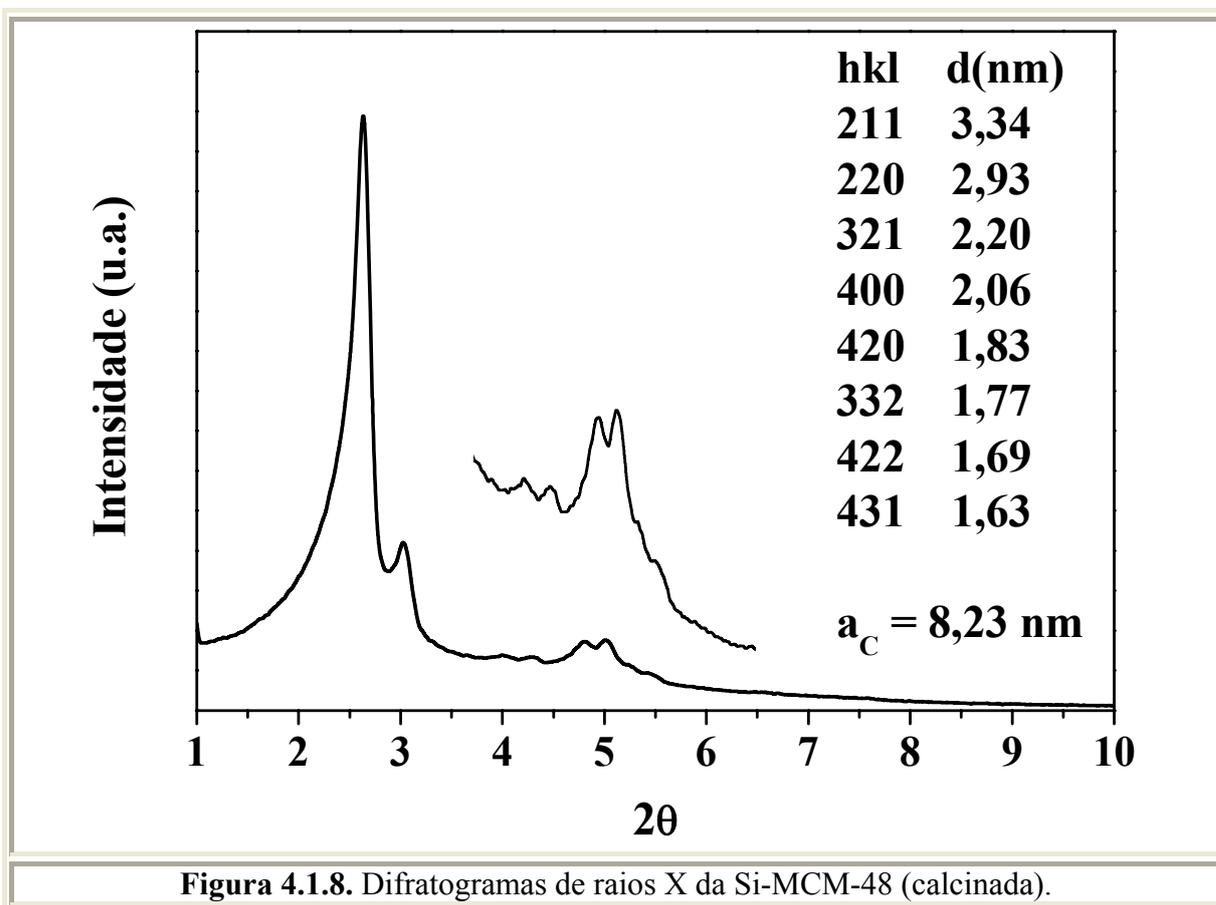
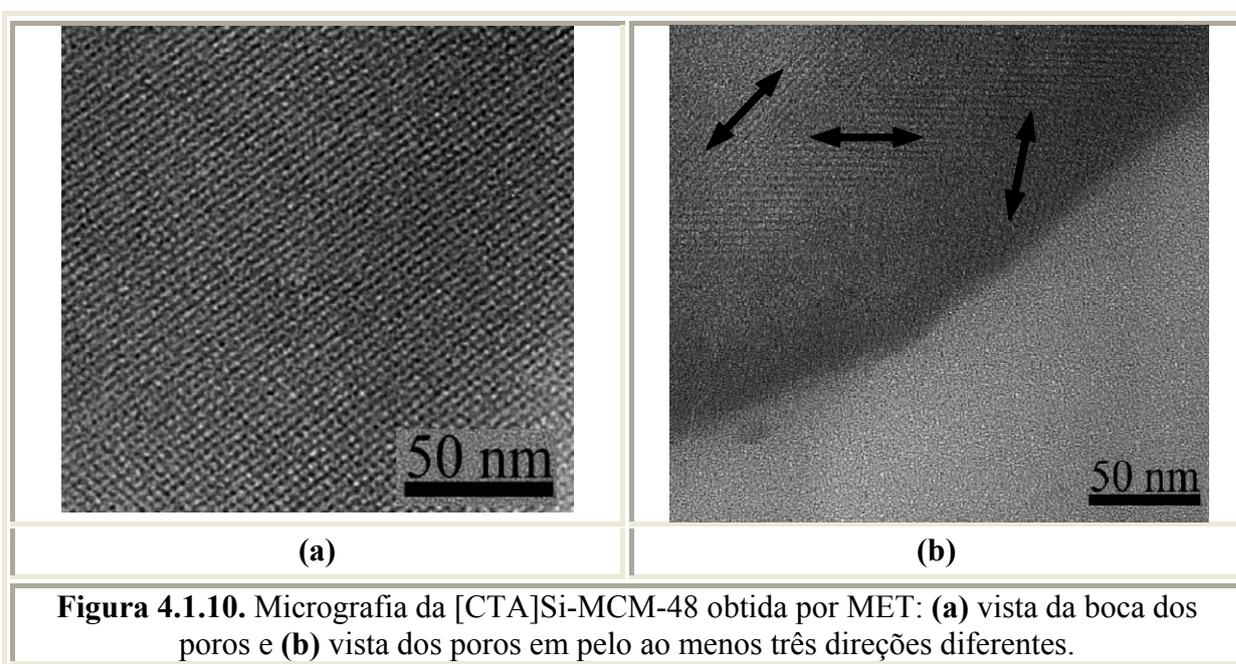
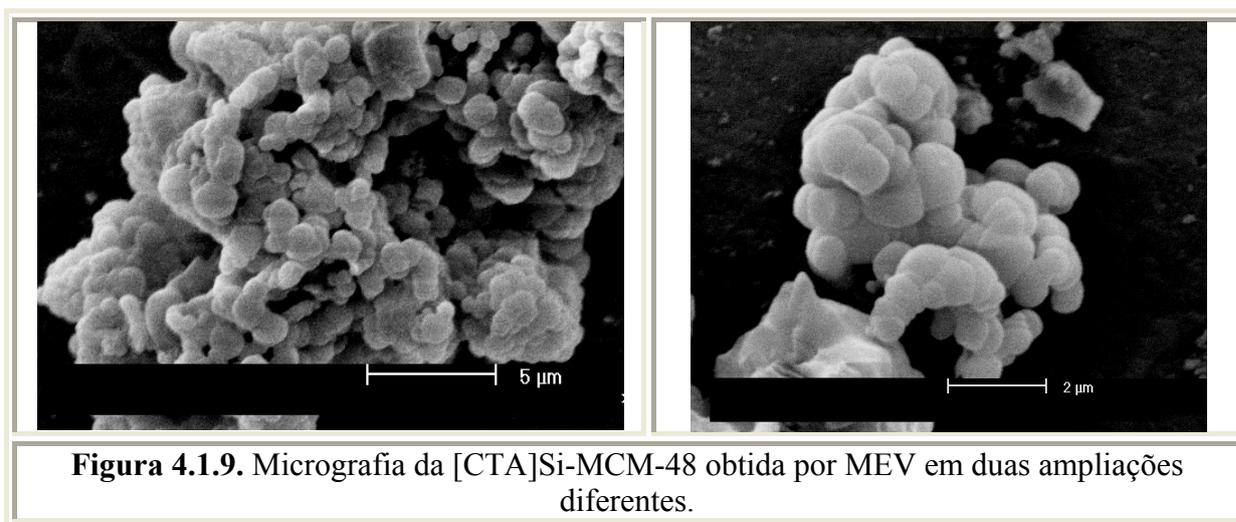


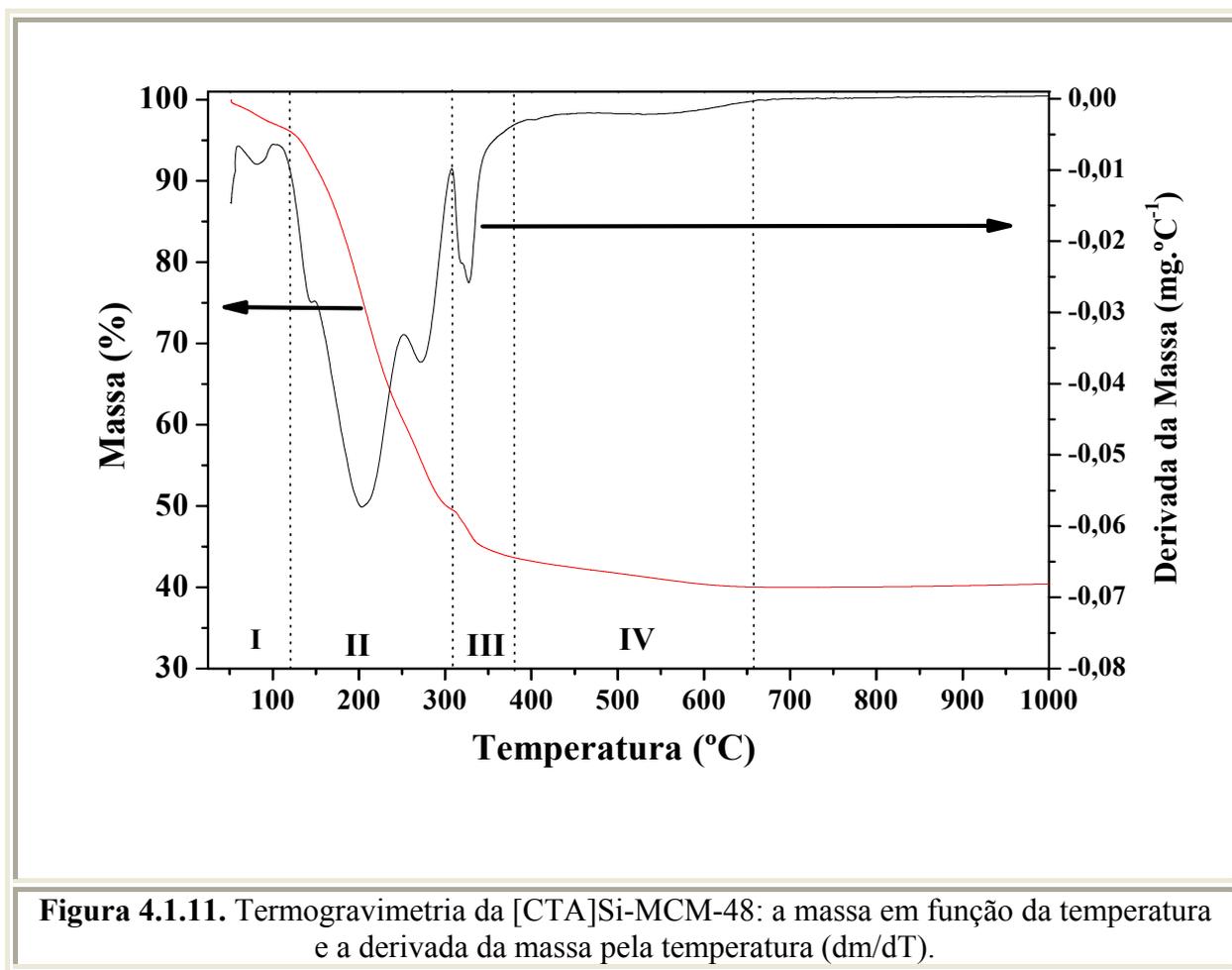
Figura 4.1.8. Difratoogramas de raios X da Si-MCM-48 (calcinada).

As Figuras 4.1.9 e 4.1.10 apresentam as micrografias da [CTA]Si-MCM-48 tal como sintetizada, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), respectivamente. Pela Figura 4.1.9 observa-se que [CTA]Si-MCM-48 sintetizada pelo método de Doyle e colaboradores (2006) possui uma morfologia homogênea, com partículas quase esféricas e com tamanho variáveis, formando aglomerados. Observa-se pela Figura 4.1.10 (a) a boca dos poros da [CTA]Si-MCM-48 e pela Figura 4.1.10 (b) os sistemas de poros em pelo ao menos três direções diferentes, lembrando-se que esse material possui um arranjo mesoporoso cúbico com sistema de poros interconectados.



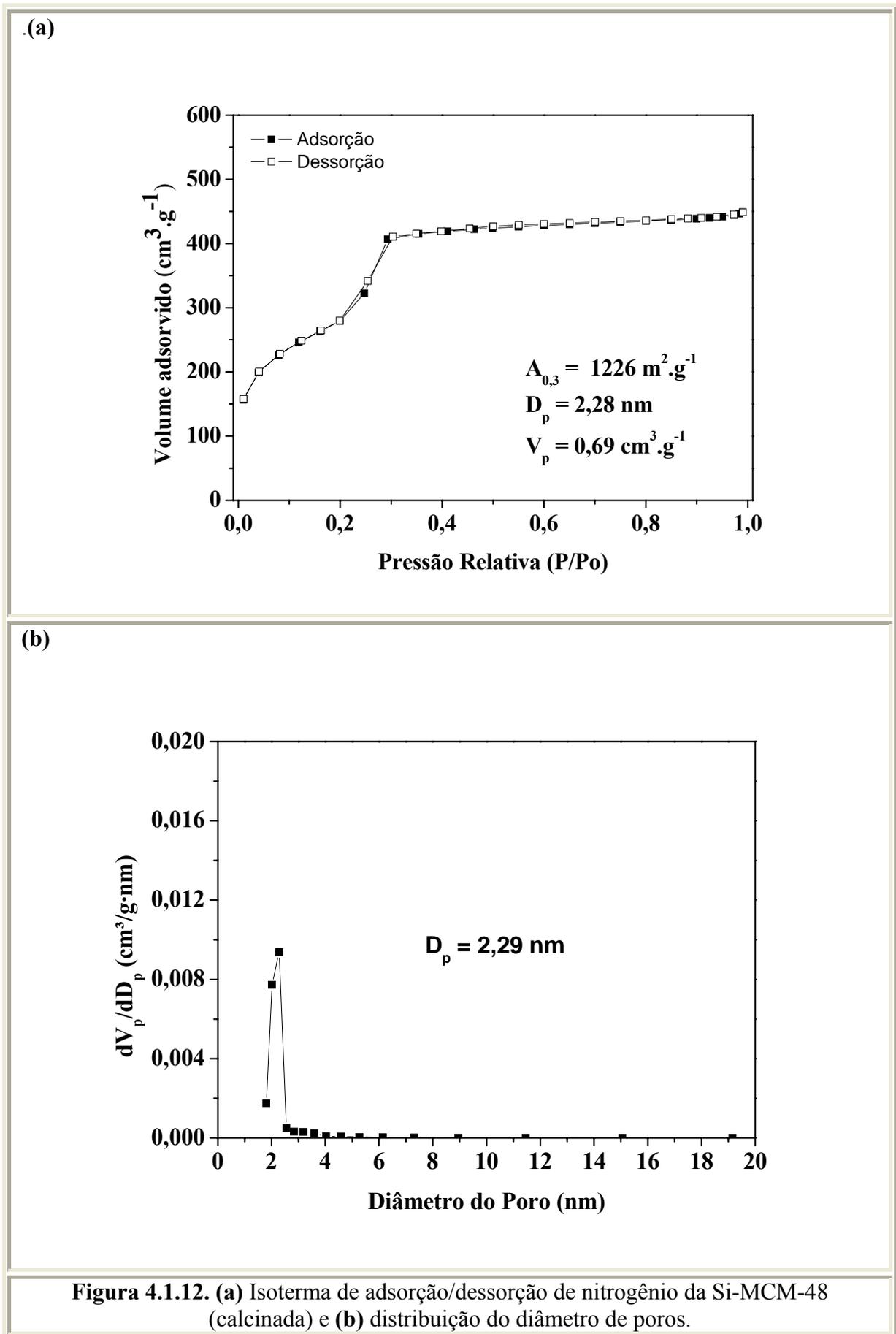
A Figura 4.1.11 apresenta a termogravimetria da [CTA]Si-MCM-48. Análogo à termogravimetria da [CTA]Si-MCM-41, a perda de massa abaixo de 120 °C (região I) é atribuída à água fisissorvida entre os aglomerados de partículas (em torno de 4 % da massa). A perda de massa entre 120 e 310 °C (região II) é atribuída à decomposição dos cátions orgânicos (47 % da massa). Entre 310 e 385 °C (região III) ocorre uma combustão de compostos orgânicos residuais (aproximadamente 6 % da massa). Acima de 385 °C (região IV) ocorre uma pequena perda de massa (próxima a 3 % da massa), que corresponde à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (desidroxilação). A quantidade residual de massa é atribuída à sílica (aproximadamente 40 %).

Considerando as regiões II e III, correspondente à decomposição do cátion orgânico (52,9 %) e a massa residual de sílica (40,4 %), foi possível calcular a razão mássica cátion / sílica da [CTA]Si-MCM-48, que é igual a 1,31, correspondendo a uma razão molar cátion / sílica de 0,28.



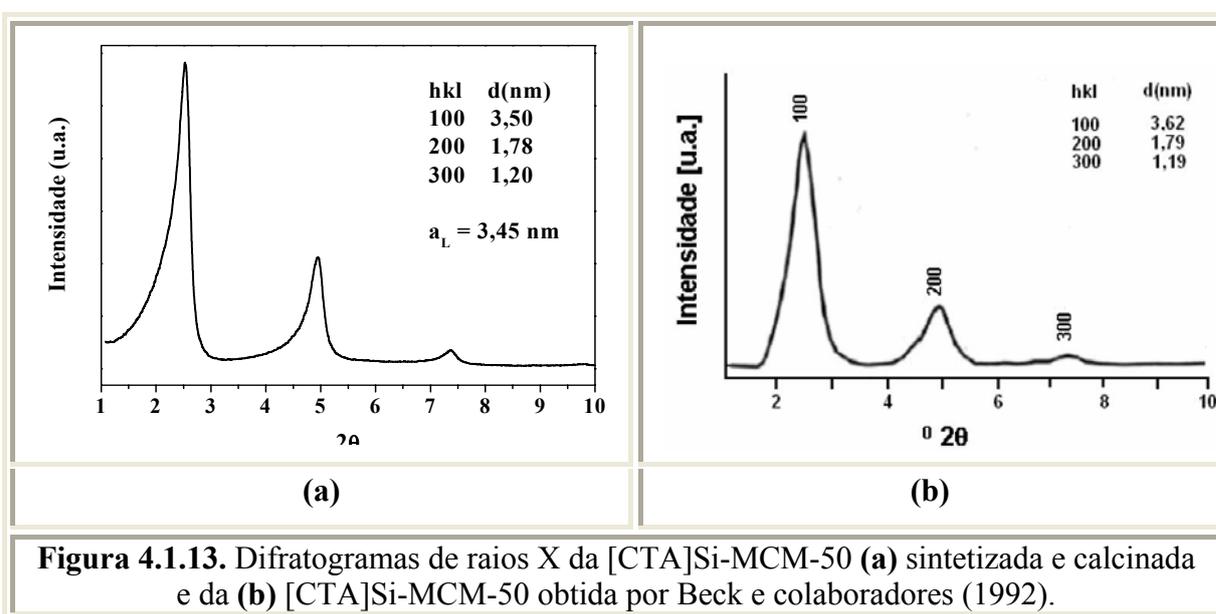
A Figura 4.1.12 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio bem como os parâmetros estruturais da Si-MCM-48 (calcinação) e a distribuição do diâmetro de seus poros. A isoterma de fisissorção de nitrogênio é do tipo IV, típica de material mesoporoso, porém não apresenta histerese, que é característico de poros cilíndricos.

A Si-MCM-48 calcinada apresentou uma área superficial de $1226 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poros de 2,28 nm. A título de comparação a [CTA]Si-MCM-48 tal como sintetizada apresenta uma baixa área superficial de apenas $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, devido aos poros estarem ocluídos pelo material orgânico.



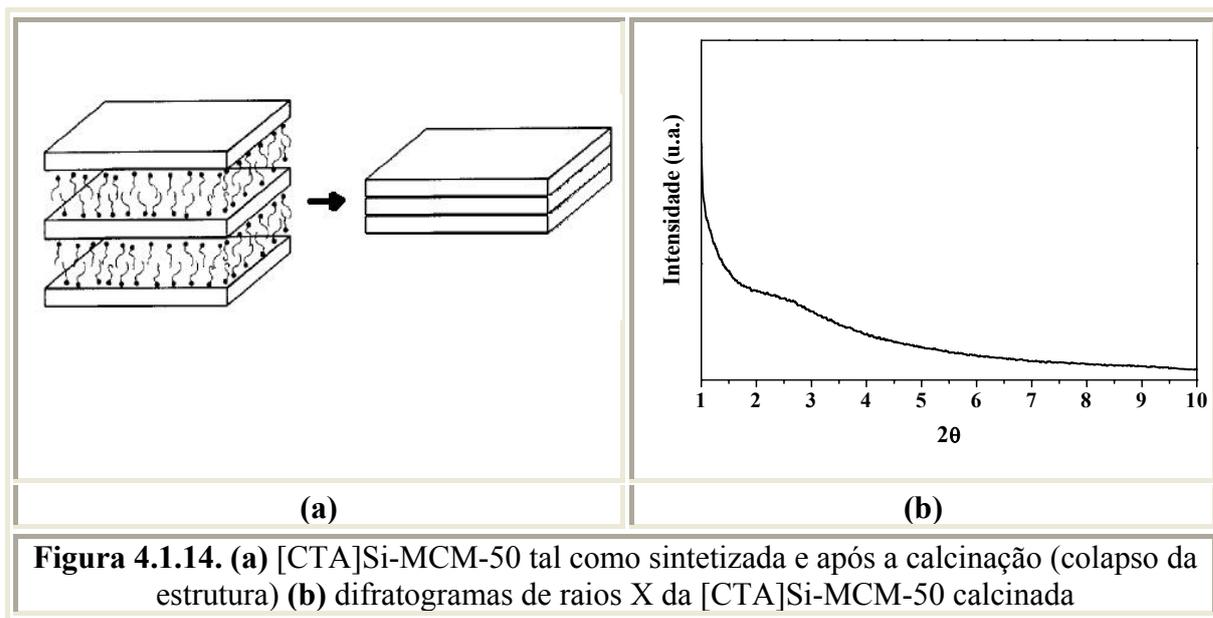
4.1.3. [CTA]Si-MCM-50

Assim como a [CTA]Si-MCM-48, a peneira molecular [CTA]Si-MCM-50 foi obtida pelo método proposto por Doyle e colaboradores (2006), entretanto, o mesmo gel de síntese foi tratado hidrotérmicamente a temperatura maior, de 150 °C por 72 h. A obtenção da [CTA]Si-MCM-50 pode ser confirmada pelo difratograma de raios X, apresentado na Figura 4.1.13 (a) e comparado com o difratograma de raios X [CTA]Si-MCM-50 sintetizada por Beck e colaboradores (1992), Figura 4.1.13 (b).

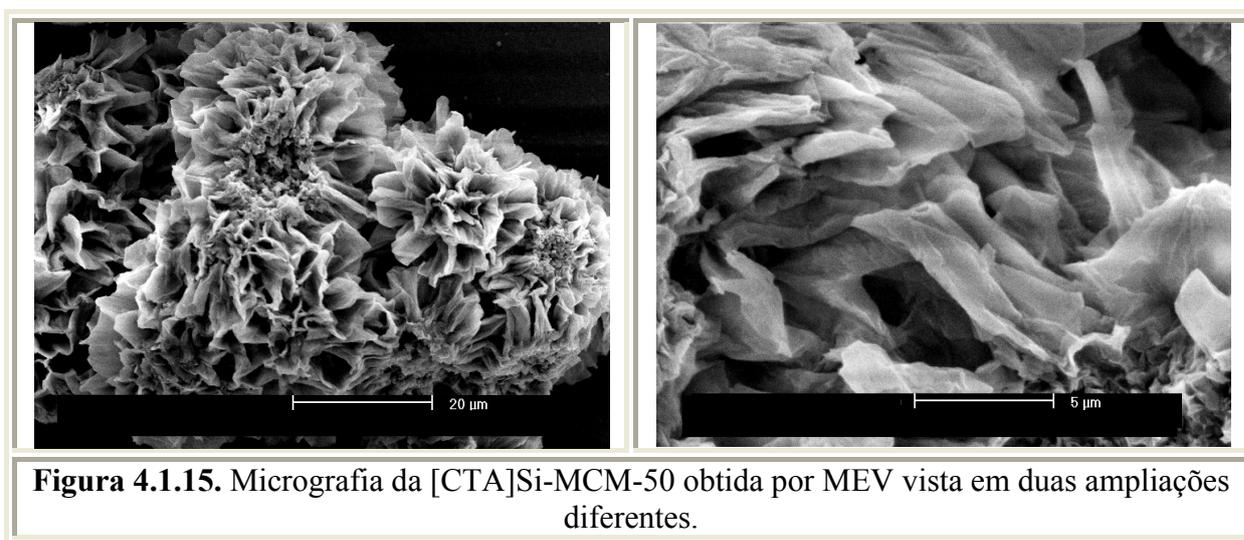


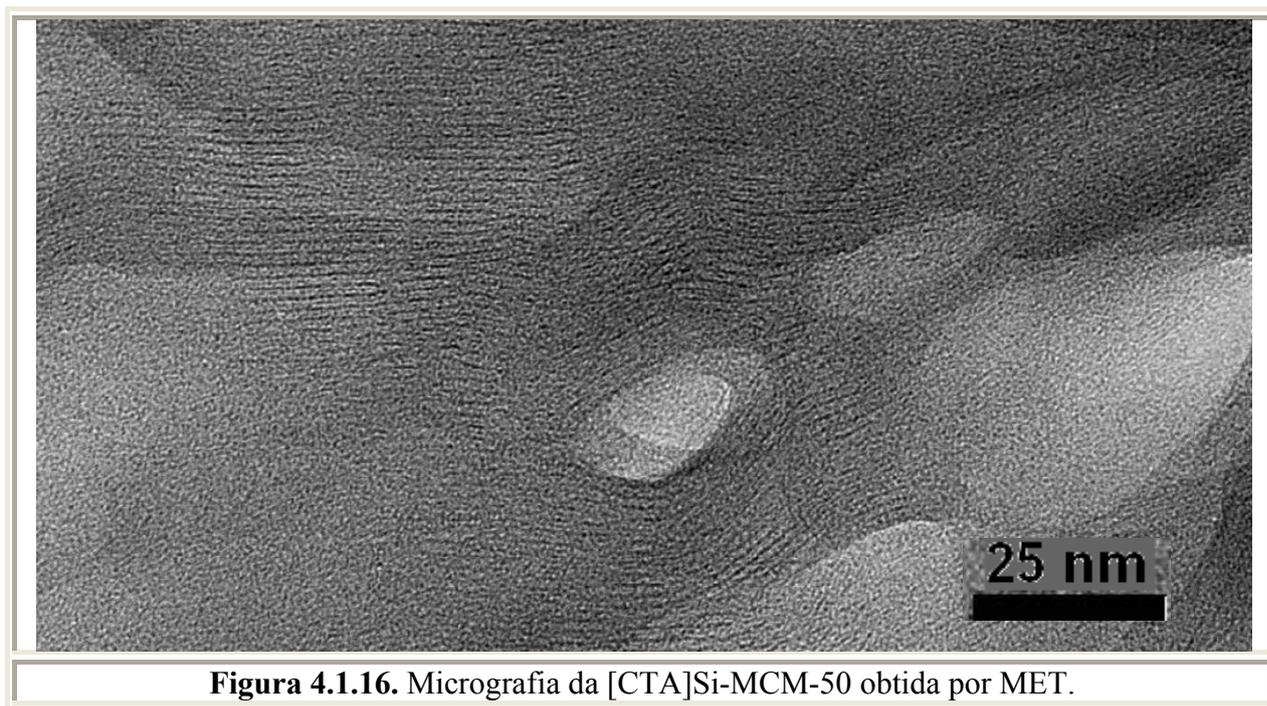
O método de Doyle e colaboradores (2006) levou a formação de um material bem organizado, com nítidos picos de difração e apresenta distância entre as placas de sílica de 3,45 nm.

Devido à estrutura lamelar da [CTA]Si-MCM-50, após a calcinação, segundo Doyle e colaboradores (2006) o material perde a organização mesoporosa, pois a estrutura colapsa (Figura 4.1.14 (a)). A Figura 4.1.14 (b) mostra o difratograma de raios X da [CTA]Si-MCM-50 calcinada.



As Figuras 4.1.15 e 4.1.16 apresentam as micrografias da [CTA]Si-MCM-50 tal como sintetizada, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), respectivamente. Observa-se pela Figura 4.1.15 que o material não possui uma morfologia homogênea e as partículas possuem um formato de lâminas retorcidas de sílica, similar a uma alface. É interessante notar que a morfologia da [CTA]Si-MCM-50 é completamente diferente da morfologia da [CTA]Si-MCM-48 (Figura 4.1.9), uma vez que os dois materiais são sintetizados a partir do mesmo gel de síntese, porém sofreram tratamentos hidrotérmicos distintos.

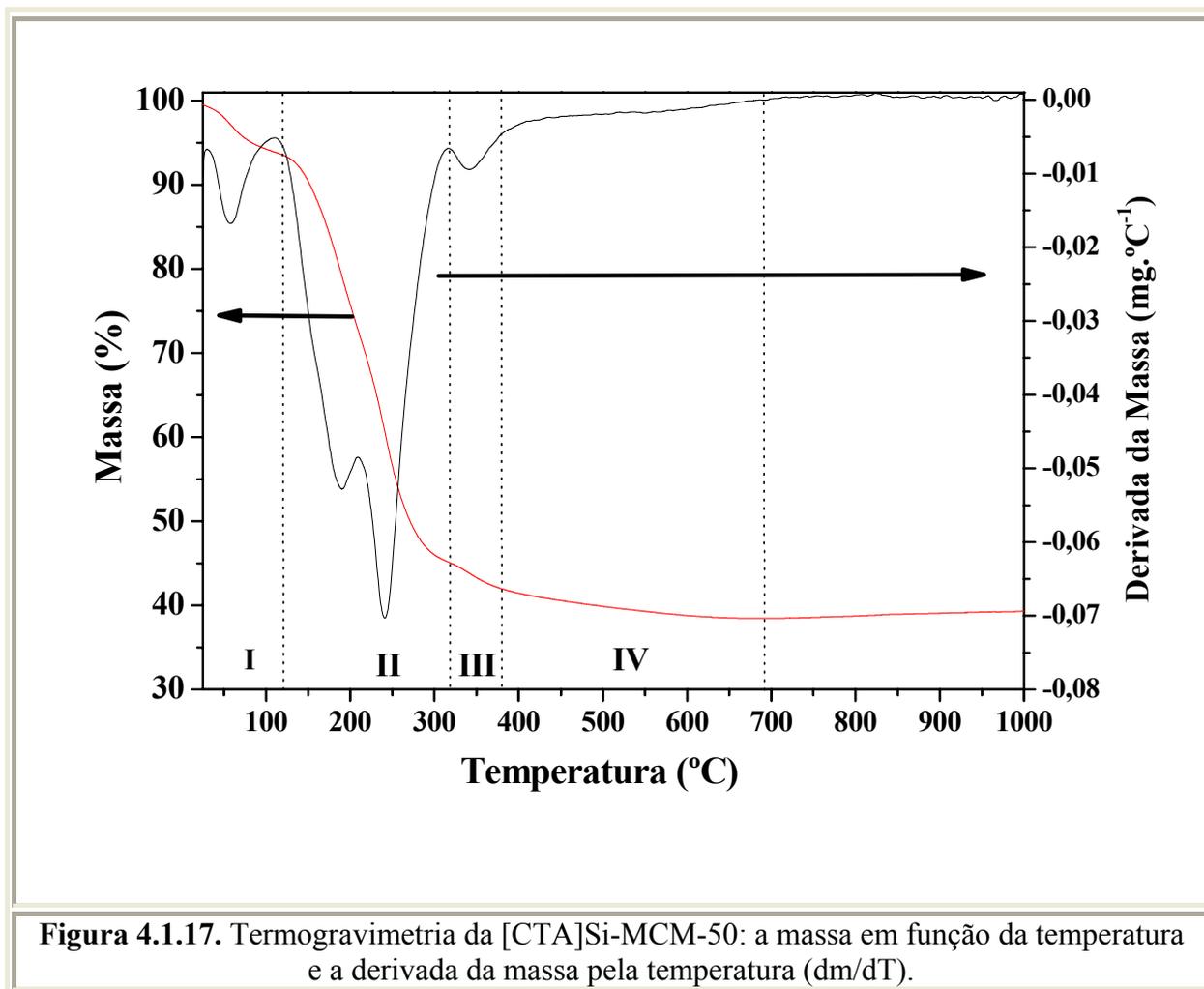




Pela Figura 4.1.16 é possível observar que o sistema lamelar da [CTA]Si-MCM-50 apesar de paralelo, não é retilíneo, ou seja, as lâminas apresentam sinuosidades em sua extensão.

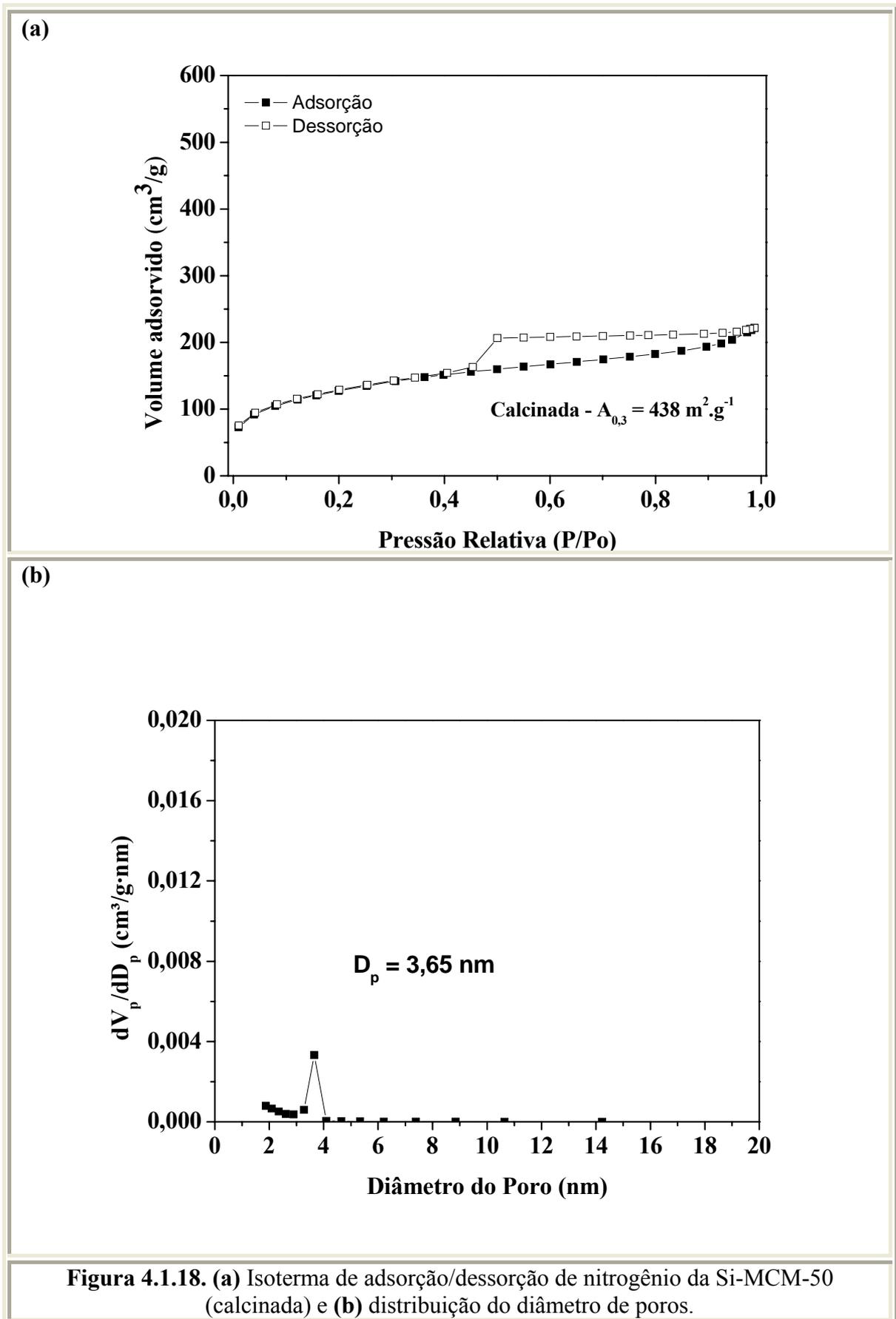
A Figura 4.1.17 apresenta a termogravimetria da [CTA]Si-MCM-50. Similar ao já descrito, possivelmente a perda de massa abaixo de 110 °C (região I) é atribuída à água fisissorvida entre os aglomerados de partículas (em torno de 6 % da massa). A perda de massa entre 110 e 315 °C (região II) é atribuída à decomposição dos cátions orgânicos (49 % da massa). Entre 315 e 420 °C (região III) ocorre uma combustão de compostos orgânicos residuais (aproximadamente 4 % da massa). Acima de 420 °C (região IV) ocorre uma pequena perda de massa (próxima a 2 % da massa), que corresponde à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (desidroxilação). A quantidade residual de massa é atribuída a sílica (aproximadamente 41 %).

Considerando as regiões II e III, correspondente à decomposição do cátion orgânico (54,8 %) e a massa residual de sílica (41 %), foi possível calcular a razão mássica cátion / sílica da [CTA]Si-MCM-50, que é igual a 1,34, correspondendo a uma razão molar cátion / sílica de 0,28, aproximadamente a mesma razão cátion / sílica encontrada na [CTA]Si-MCM-48.



A Figura 4.1.18 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e os parâmetros estruturais da Si-MCM-50 (calcinação).

Mesmo após a calcinação, com a perda da organização (Figura 4.8 (b)), a Si-MCM-50 apresentou uma isoterma de fisissorção típica de materiais mesoporosos (tipo IV) com uma área superficial de $438 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta área superficial é bem menor que os a áreas dos materiais anteriores. Possivelmente, a calcinação realizada no material (540 °C por 6 h) não foi suficiente para decompor todo material orgânico ocluído e devido à esse fato, o material apresentou porosidade e elevada área superficial.



4.2 Propriedades básicas dos Catalisadores M41S

4.2.1. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

Uma maneira de ter informações sobre a basicidade de catalisadores é pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*), na qual pequenas variações na energia de ligação do oxigênio indicam em uma significativa diferença na basicidade do oxigênio estrutural, isto acontece porque a energia do elétron 1s do oxigênio está disponível.

A Figura 4.2.1 apresenta os espectros de XPS O1s (a) dos catalisadores híbridos tal como sintetizados e (b) dos mesmos materiais calcinados. Os espectros são resultados da contribuição de dois tipos de oxigênio: o oxigênio entre os silícios ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) e do oxigênio do grupo siloxi ($\equiv\text{Si-O}^+$), no caso das amostras tal como sintetizadas, o sinal deste último se encontra na forma de um ombro em torno de 530 eV. No caso das amostras calcinadas a contribuição seria do oxigênio entre os silícios ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) e do oxigênio do grupo silanol ($\equiv\text{Si-OH}$).

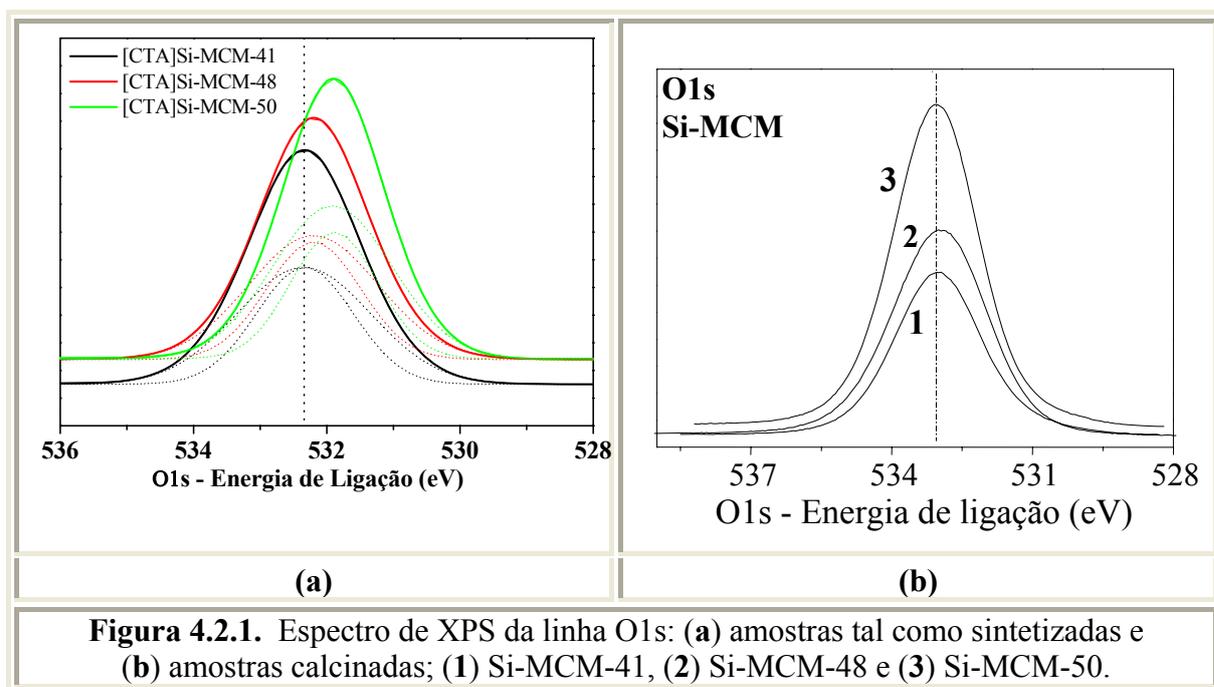


Figura 4.2.1. Espectro de XPS da linha O1s: (a) amostras tal como sintetizadas e (b) amostras calcinadas; (1) Si-MCM-41, (2) Si-MCM-48 e (3) Si-MCM-50.

Conforme observado na Figura 4.2.1 (a) a energia de ligação do elétron O1s dos catalisadores tal como sintetizados, ou seja, na presença do cátion CTA^+ , é menor que dos materiais calcinados, o que significa que a basicidade do átomo de oxigênio pertencente à superfície da sílica dos materiais tal como sintetizados é maior. Como o cátion CTA^+ é volumoso, a interação com os sítios $\equiv\text{SiO}^-$ é fraca, deixando esses sítios livres para a catálise (MARTINS, 2008), como apresentado na Figura 4.2.2.

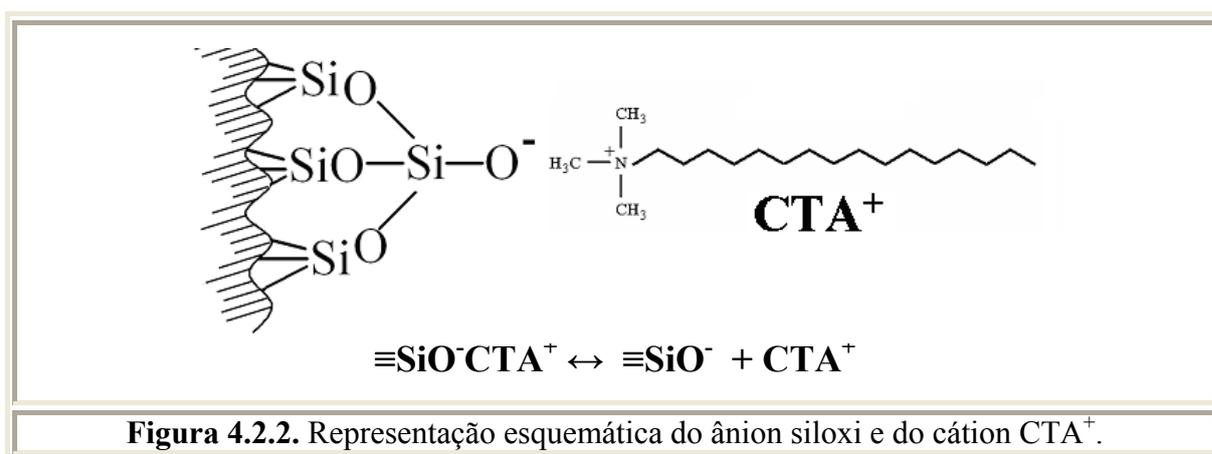


Figura 4.2.2. Representação esquemática do ânion siloxi e do cátion CTA^+ .

A Figura 4.2.3 apresenta uma melhor visualização da seqüência da basicidade dos materiais obtidas pelo XPS.

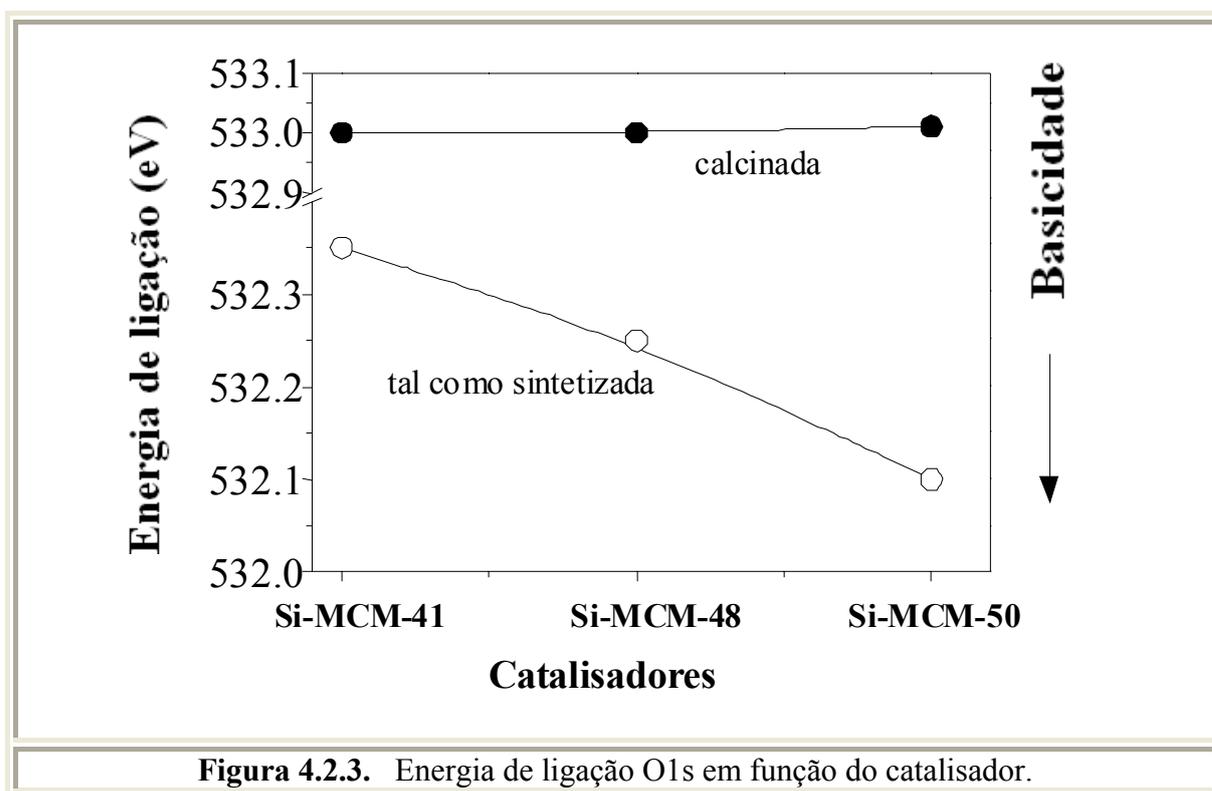


Figura 4.2.3. Energia de ligação O1s em função do catalisador.

Comparando-se os catalisadores tal como sintetizados, verifica-se pela Figura 4.2.3 que a seqüência da basicidade (menor energia de ligação do O1s) segue a seguinte ordem: [CTA]Si-MCM-50 (532,10 eV) > [CTA]Si-MCM-48 (532,25 eV) > [CTA]Si-MCM-41 (532,35 eV). Portanto a [CTA]Si-MCM-50 é o catalisador com maior basicidade, possivelmente devido à maior quantidade de CTA⁺ presente nesse material.

A Figura 4.2.3 apresenta a energia de ligação do O1s dos materiais calcinados, o sinal dos três materiais encontra-se em 533,0 eV, conforme explicado anteriormente, este sinal é referente ao grupo silanol ($\equiv\text{SiOH}$) formado pela calcinação dos materiais com a contribuição do oxigênio entre os silícios (-Si-O-Si-).

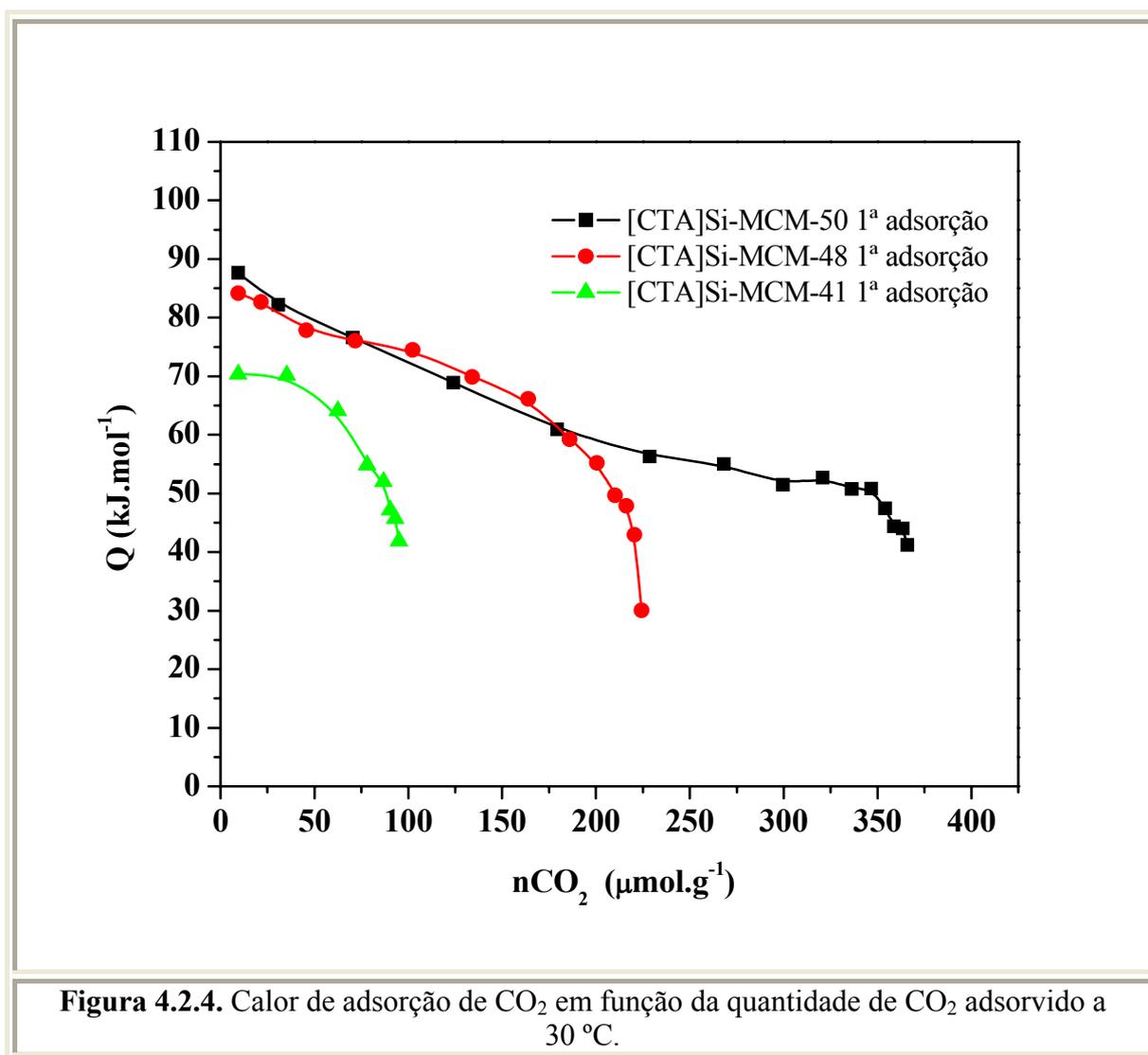
4.2.2. Microcalorimetria com adsorção de CO₂

Foi realizada uma tentativa de medir as propriedades básicas dos catalisadores por microcalorimetria com adsorção de CO₂ a temperatura isotérmica de 30 °C.

A Figura 4.2.4 apresenta a evolução do calor de adsorção de CO₂ em função da quantidade de CO₂ adsorvido para os materiais sintetizados.

A [CTA]Si-MCM-48 e a [CTA]Si-MCM-50 apresentaram, inicialmente, um calor de adsorção em torno de 85 kJ.mol⁻¹; esta energia é considerada moderada, caracterizando uma fisissorção. O calor de adsorção diminui com o aumento da quantidade de CO₂ adsorvida.

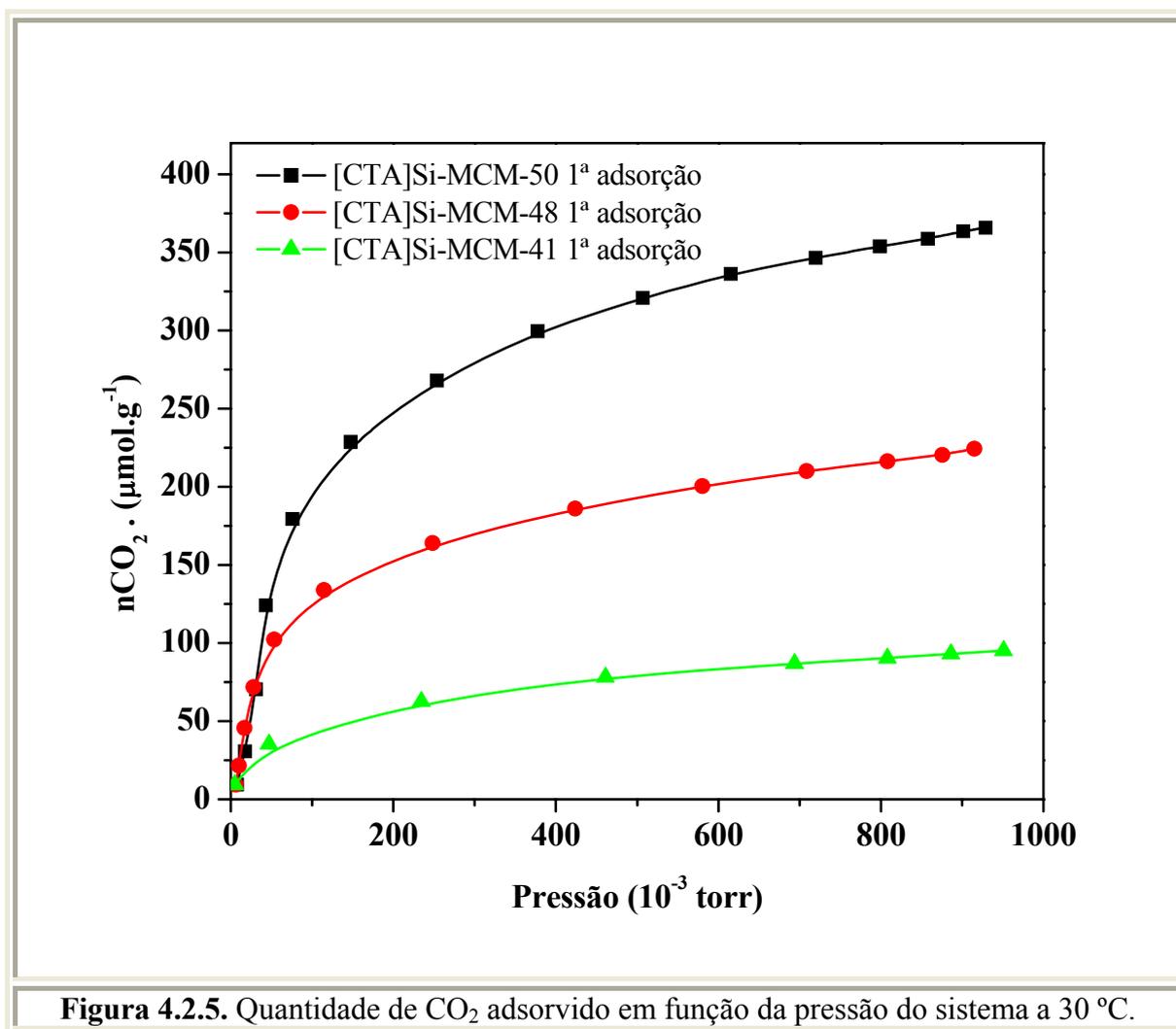
Pela análise termogravimétrica foi possível estimar a quantidade de surfactante presente em cada material, sendo que a razão cátion/sílica é 1,34 e 1,31 para a [CTA]Si-MCM-50 e para a [CTA]Si-MCM-48, respectivamente. Observa-se então que, apesar da quantidade de surfactante nos dois materiais ser praticamente a mesma, o calor diferencial de adsorção de CO₂ comporta-se de forma semelhante até em torno de 150 μmol.g⁻¹ de CO₂ adsorvido; após essa quantidade, ocorre uma saturação dos materiais; a adsorção da [CTA]Si-MCM-48 satura adsorvendo uma quantidade máxima 225 μmol.g⁻¹ de CO₂. A [CTA]Si-MCM-50 continua adsorvendo chegando a 375 μmol.g⁻¹ de CO₂. Os dois materiais são sintetizados a partir do mesmo gel de síntese, porém a geometria de cada um dos dois materiais sintetizados é diferente, sendo que a [CTA]Si-MCM-48 possui um geometria cúbica com poros tortuosos em um sistema tridimensional e a [CTA]Si-MCM-50 uma geometria lamelar com poros em um sistema bidimensional, conforme apresentada nos esquemas da Figura 2.3.



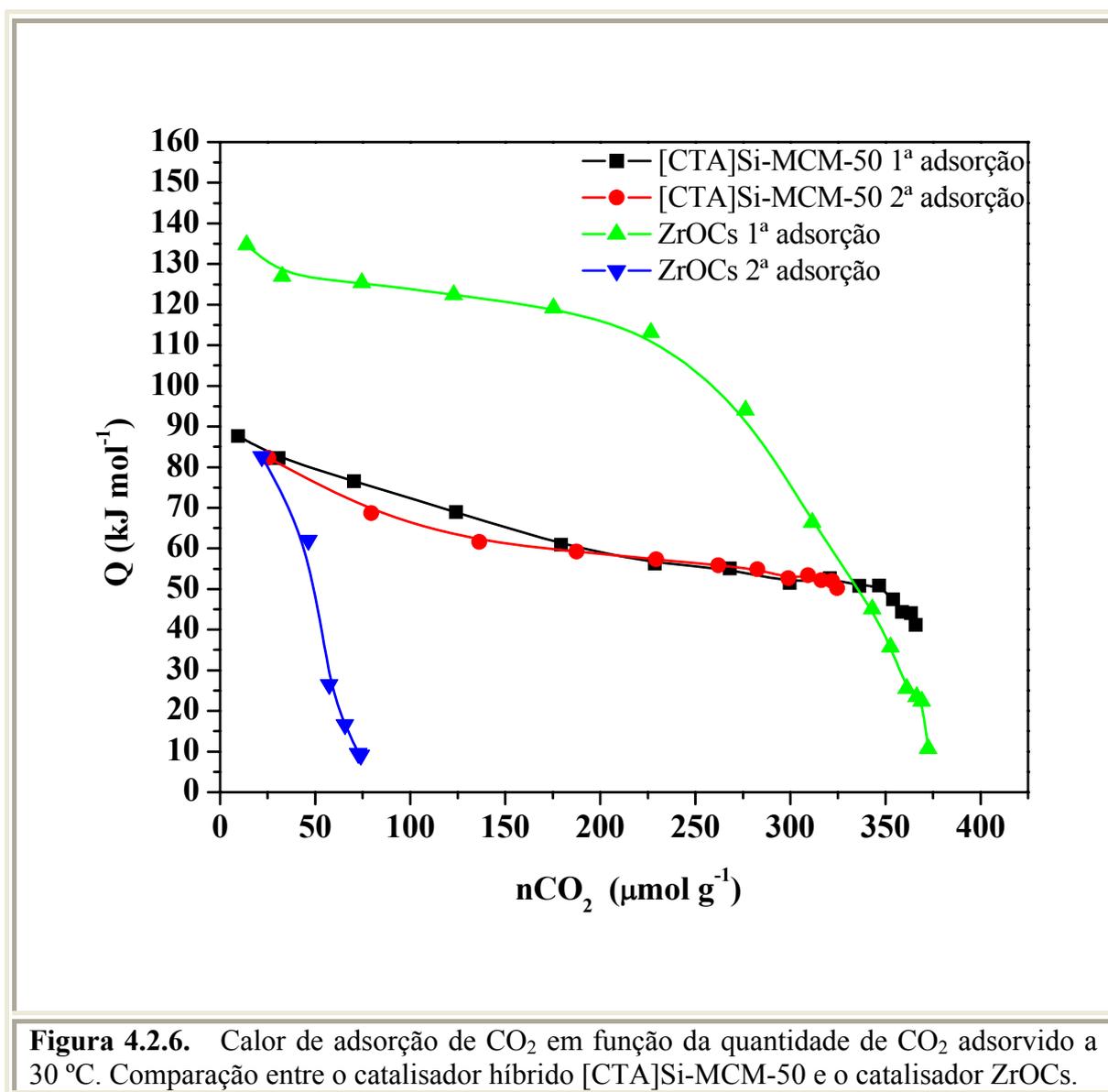
Como a única diferença entre os dois materiais é a geometria da organização de silício, considerando que o ambiente químico dos poros é a mesma nos dois materiais, por serem compostos originados do mesmo cátion o CTA^+ com 16 carbonos, pode-se concluir que a estrutura lamelar da MCM-50 permite uma melhor difusão do gás no interior para o interior das micelas de surfactante, o que é dificultado na estrutura cúbica da [CTA]Si-MCM-48.

A [CTA]Si-MCM-41 apresenta um geometria hexagonal com sistema de poros paralelos unidimensional, esse material, apresenta uma menor razão cátion/sílica (0,66), sendo a metade da quantidade dos outros materiais. Assim, devido à sua menor quantidade de surfactante, comparado com os outros materiais, e sistema de poros unidimensional, esse material inicia a adsorção de CO_2 em torno de $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e decai rapidamente, devido à sua saturação, sendo que a quantidade total fisissorvida de CO_2 é de $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$.

A Figura 4.2.5 apresenta as isotermas de adsorção de CO₂ adsorvido em função da pressão do sistema, permitindo uma melhor comparação entre a quantidade de CO₂ fisissorvido nos três catalisadores básicos. Observa-se pela Figura 4.2.5 que a quantidade de CO₂ fisissorvida na [CTA]Si-MCM-50 é 3,5 vezes maior que na [CTA]Si-MCM-41 e 1,5 vezes maior que na [CTA]Si-MCM-48, em pressões próximas a 1 torr.



A Figura 4.2.6 apresenta uma comparação dos resultados da calorimetria de adsorção de CO₂ entre o catalisador híbrido da [CTA]Si-MCM-50 e o catalisador ZrOCs. O catalisador ZrOCs foi utilizado em reações básicas, como a transesterificação de óleos vegetais (HAMAD, 2010) e conforme será apresentado posteriormente, nos ensaios catalíticos, apesar ZrOCs possuir uma força básica muito maior que os catalisadores híbridos, a [CTA]Si-MCM-50 possui uma maior atividade catalítica.



Após a primeira adsorção os catalisadores foram submetidos a um tratamento de vácuo a 30 °C por 24 h para uma posterior re-adsorção, com a intenção de conhecer a reversibilidade da adsorção do CO₂.

A isoterma da primeira adsorção de CO₂ sobre a ZrOCs, apresentada na Figura 4.2.6, mostra que esse material apresenta sítios básicos fortes com alto calor de adsorção inicial de 135 kJ.mol⁻¹. Porém a segunda adsorção de CO₂, realizada após a submissão ao vácuo (1.10⁻⁵ Torr) por um período de 12 h, da amostra saturada, se inicia com um calor moderado em torno de 80 kJ.mol⁻¹, caracterizando uma fisissorção. Isto mostra que a primeira adsorção é irreversível, ou seja, a ligação entre os sítios básicos da ZrOCs e o CO₂ da primeira adsorção é

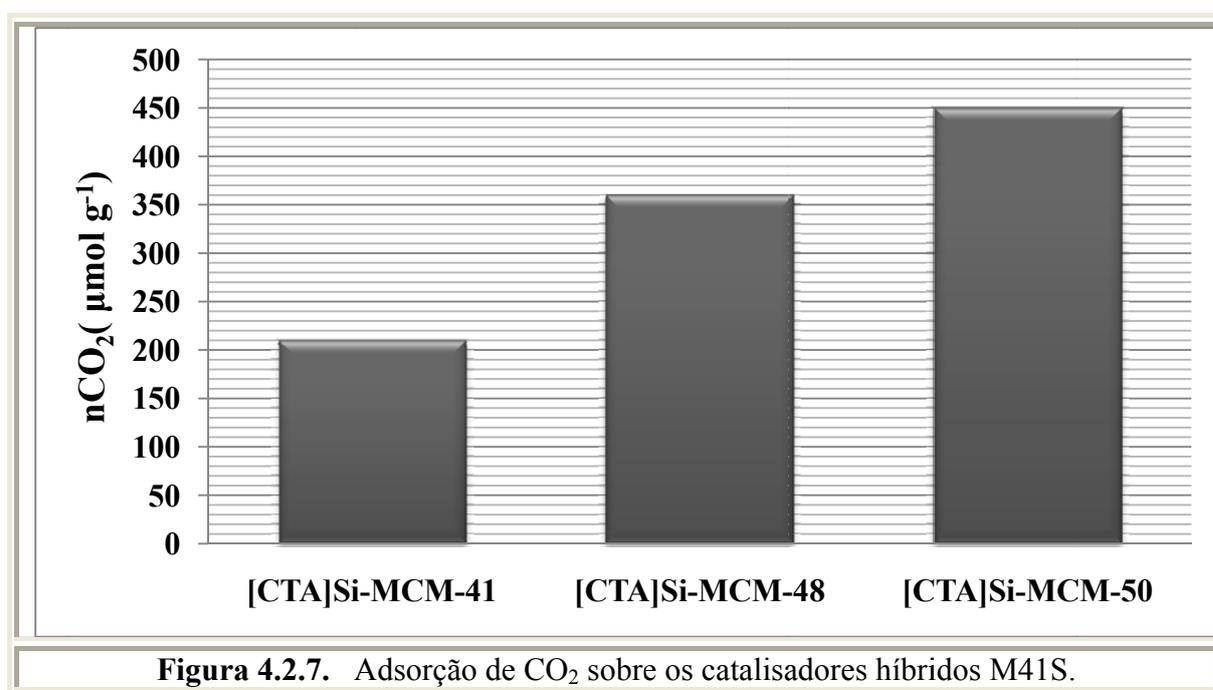
demasiadamente forte para que apenas o vácuo conseguisse quebrar a ligação, o que caracteriza uma quimissorção.

A Figura 4.2.6 mostra ainda que a adsorção de CO₂ sobre a [CTA]Si-MCM-50 é totalmente reversível, com calor de adsorção moderado de 90 kJ.mol⁻¹, caracterizando uma fisissorção, conforme explicado anteriormente.

Apesar da natureza da força básica dos dois materiais serem diferentes, a quantidade total de CO₂ quimissorvida tanto pela ZrOCs quanto pela [CTA]Si-MCM-50 foi de 375 μmol.g⁻¹.

4.2.3. Análise gravimétrica com adsorção de CO₂

A gravimetria da adsorção de CO₂ foi utilizada para calcular a capacidade total de adsorção de CO₂ sobre os catalisadores à pressão ambiente e temperatura isotérmica de 30 °C e, conseqüentemente, conhecer a capacidade de estocagem de CO₂ de cada material. A Figura 4.2.7 apresenta a quantidade total de adsorção de CO₂ medido pela análise termogravimétrica.



Os resultados são semelhantes aos obtidos pela microcalorimetria, a [CTA]Si-MCM-50 apresenta a maior capacidade de adsorção de CO₂ de 450 μmol.g⁻¹, seguindo pela

[CTA]Si-MCM-48 com $360 \mu\text{mol.g}^{-1}$, enquanto [CTA]Si-MCM-41, devido às limitações previamente ditas, apresentou uma adsorção de CO_2 de $210 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

A Tabela 4.2.1 apresenta a porcentagem mássica e a razão mássica cátion/sílica dos catalisadores obtida por termogravimetria.

Tabela 4.2.1. Quantificação da perda de massa obtida pela termogravimetria.

Catalisadores	Regiões (%)				Total	Razão cátion/sílica (m/m)*
	I	II	III	IV		
[CTA]Si-MCM-41	5,18	33,07	3,70	2,15	44,10	0,66
[CTA]Si-MCM-48	3,60	46,78	6,08	3,12	59,58	1,31
[CTA]Si-MCM-50	6,07	48,77	4,08	1,76	60,68	1,34

* Cálculo da massa na faixa de decomposição do material orgânico (região II e III).

A Tabela 4.2.2 apresenta o cálculo da razão molar CO_2/CTA para os catalisadores estudados.

Tabela 4.2.2. Cálculo da razão molar CO_2/CTA .

Catalisadores	Massa de catalisador (mg)	% mássica de CTA	Massa de CTA* (mg)	Massa molar de CTA (μmol)	Razão molar $\text{CO}_2/\text{CTA}^{**}$
[CTA]Si-MCM-41	15,06	36,77	5,54	19,51	10,77
[CTA]Si-MCM-48	14,70	52,86	7,77	27,36	13,16
[CTA]Si-MCM-50	15,14	52,85	8,00	28,17	15,97

* Massa molar de CTA = 284 g.mol^{-1} .
 ** Razão CO_2/CTA obtida pela gravimetria de adsorção de CO_2 e pela termogravimetria das amostras tal como sintetizadas.

A quantidade de CO_2 adsorvido por mol de CTA^+ , em cada um dos materiais, foi de 10,77 para a [CTA]Si-MCM-41, de 13,16 para a [CTA]Si-MCM-48 e de 15,97 para a [CTA]Si-MCM-50. Esses resultados confirmam o comportamento observado pela microcalorimetria de adsorção de CO_2 , no qual é observado um calor de adsorção considerado moderado, típico de uma fisissorção. A diferença da razão molar CO_2/CTA entre os

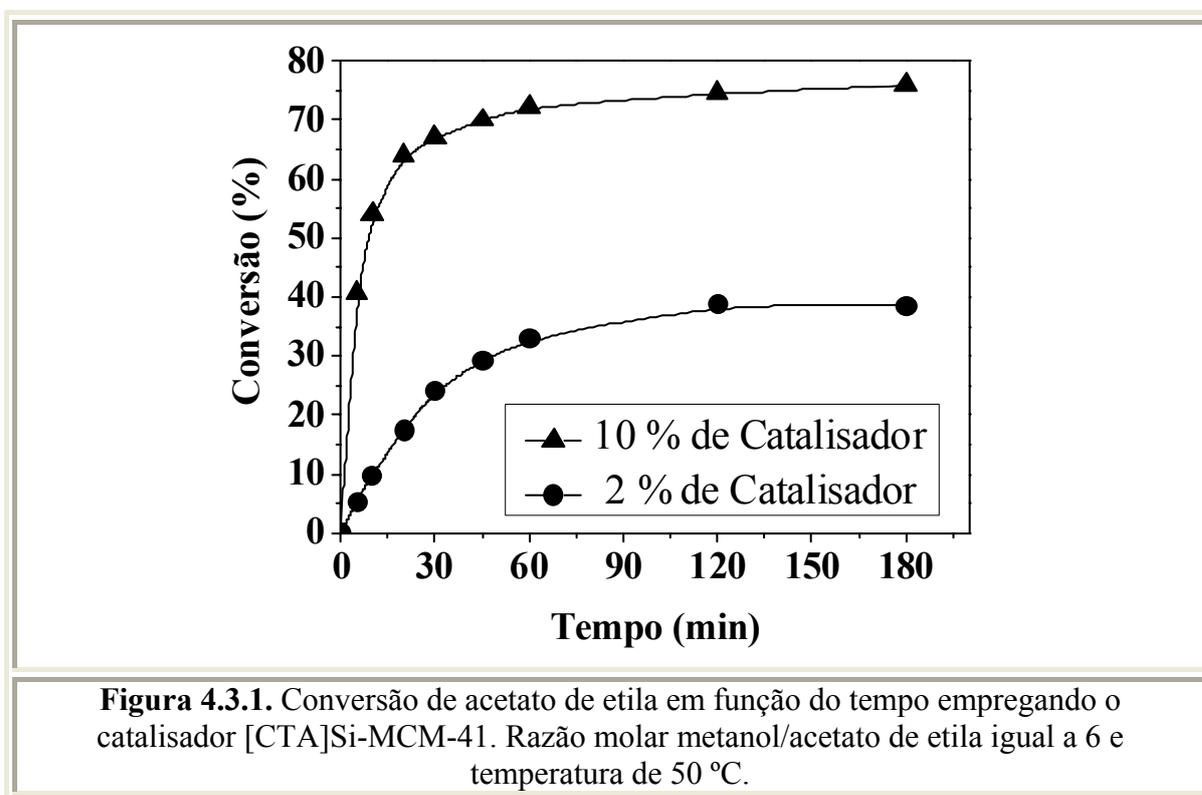
materiais, possivelmente seja devido às diferentes geometrias de cada um dos materiais, o que resulta em diferentes áreas superficiais disponível para a catálise.

4.3. Avaliação catalítica dos Catalisadores M41S

Os catalisadores M41S sintetizados foram utilizados na transesterificação com monoésteres e com óleo vegetal (óleo de canola). A seguir serão apresentados os testes catalíticos e a avaliação da estabilidade dos catalisadores.

4.3.1. Transesterificação com monoésteres

A Figura 4.3.1 mostra os resultados de cinética da reação de transesterificação do metanol com acetato de etila (Figura 4.3.2), com uma razão molar metanol/acetato de etila igual a 6, para os catalisadores [CTA]Si-MCM-41, com temperatura de reação de 50 °C. A reação atingiu uma conversão máxima em 2 h. Este catalisador apresentou uma conversão do acetato de etila em torno de 35 % com apenas 2 % em concentração mássica do catalisador, enquanto para 10 % de catalisador a conversão deste reagente foi de 75 %.



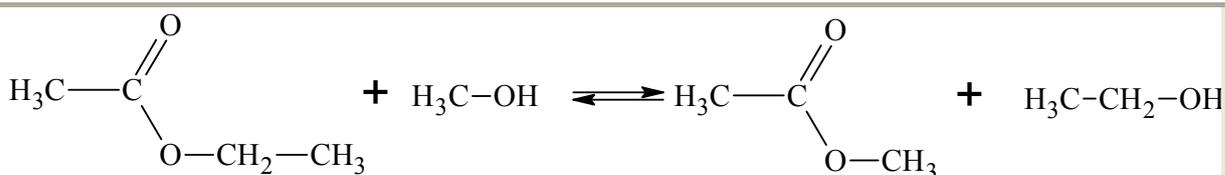


Figura 4.3.2. Reação de transesterificação do acetato de etila com metanol.

A Figura 4.3.3 apresenta os resultados de conversão do acetato de etila em metanol com os catalisadores [CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50. Os testes catalíticos foram realizados a 50 °C com uma razão molar metanol/acetato de etila igual a 6. A fim de comparar o desempenho catalítico destes catalisadores foi utilizada baixa concentração mássica (2 %).

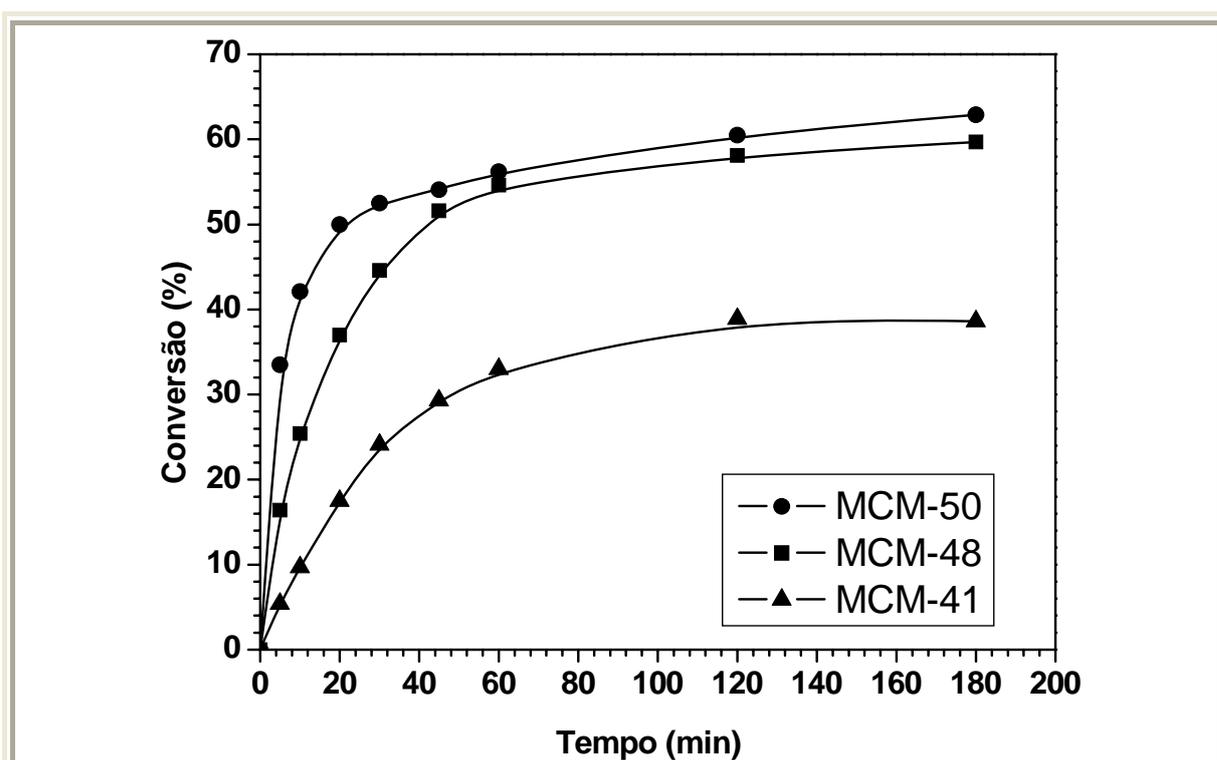


Figura 4.3.3. Conversão de acetato de etila em função do tempo empregando 2 % em massa dos catalisadores híbridos M41S. Razão molar metanol/acetato de etila igual a 6 e temperatura de 50 °C.

Verifica-se pela Figura 4.3.3 que o catalisador [CTA]Si-MCM-50 e a [CTA]Si-MCM-548 obtiveram os melhores desempenhos catalíticos, devido, provavelmente, à maior quantidade de cátions CTA⁺ presente na estrutura deste dois materiais. A geometria lamelar

da [CTA]Si-MCM-50 favorece a exposição dos sítios básicos, ou seja, o ânions siloxi presente em sua estrutura, confirmando-se assim os resultados de XPS (Figura 4.2.3), no qual a basicidade dos materiais seguem a mesma ordem observada neste teste catalítico.

Em contrapartida, a estabilidade da [CTA]Si-MCM-50 é menor que a estabilidade da [CTA]Si-MCM-41 e da [CTA]Si-MCM-48, devido à maior exposição dos seus cátions (CTA^+) e o possível bloqueio dos reagentes aos sítios básicos, que será apresentada nos testes de estabilidade.

Como esses catalisadores são altamente ativos nas reações de transesterificação com monoésteres (Figura 4.3.3), espera-se que na produção de biodiesel (reação com óleos vegetais) eles apresentem também altas conversões em éster, como será visto posteriormente.

Os catalisadores da família M41S podem ser sintetizados utilizando cátions orgânicos com diferentes comprimentos de cadeia ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3$, na qual n é igual a 10, 12, 14 e 16). A Figura 4.3.4 mostra a atividade dos $[\text{C}_n\text{TA}]$ Si-MCM-41 ($10 \leq n \leq 16$) sintetizados com diferentes cátions orgânicos (de 10 a 16 carbonos) na reação de transesterificação com acetato de etila e metanol a 50 °C, com 1 h de reação e os respectivos difratogramas de raios X dos catalisador.

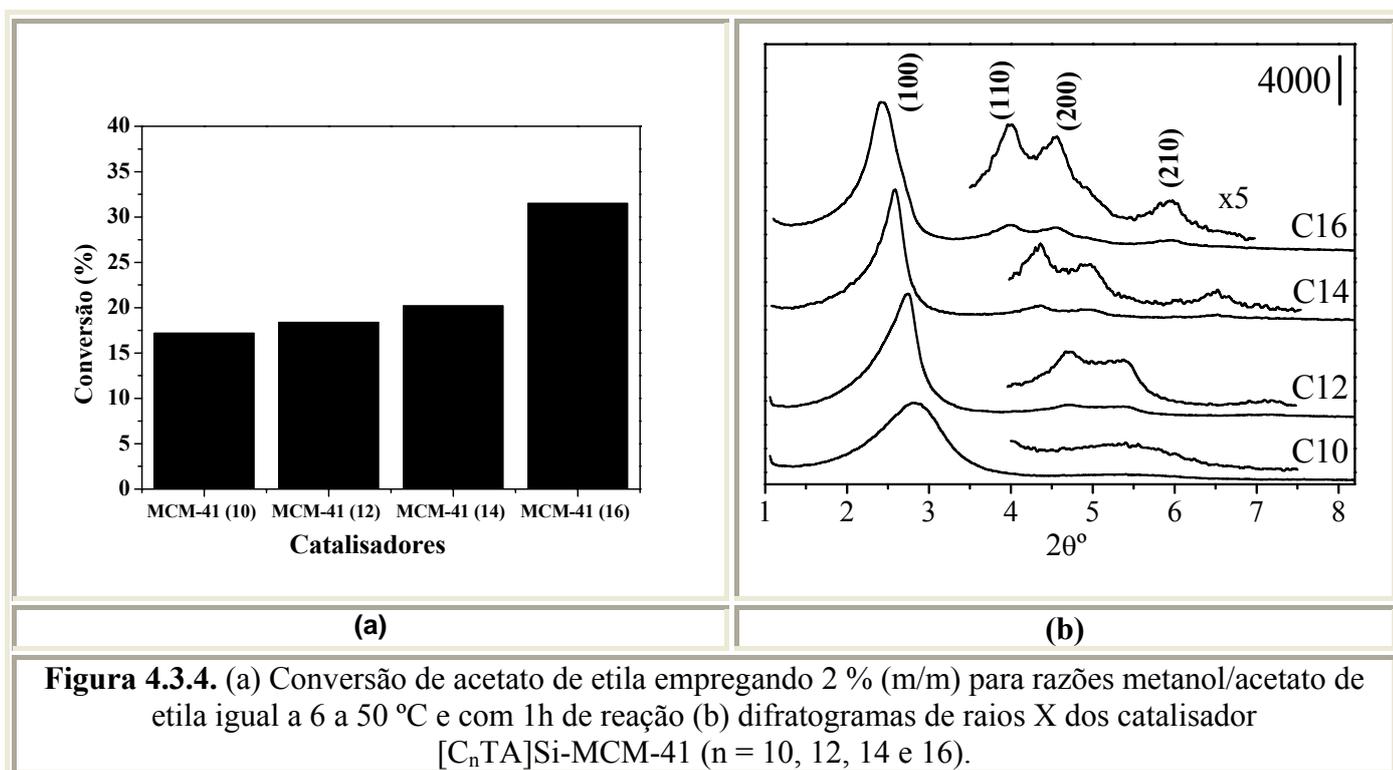


Figura 4.3.4. (a) Conversão de acetato de etila empregando 2 % (m/m) para razões metanol/acetato de etila igual a 6 a 50 °C e com 1h de reação (b) difratogramas de raios X dos catalisador $[\text{C}_n\text{TA}]$ Si-MCM-41 ($n = 10, 12, 14$ e 16).

Verifica-se, na Figura 4.3.4, que com o aumento do tamanho do cátion orgânico obtêm-se uma maior atividade nos catalisadores. Resultados semelhantes foram obtidos por Martins e colaboradores (2007) na conversão da reação de condensação de Knoevenagel (Figura 2.9). De acordo com estes autores a atividade dos catalisadores está relacionada à quantidade de poros sobre a superfície dos catalisadores, assim os materiais com maiores organizações apresentam maiores atividades, conforme observado na Figura 2.10. Pelos difratogramas de raios X (Figura 4.3.4 (b)) é possível perceber o deslocamento dos picos para ângulos maiores, o que caracteriza a contração dos poros dos materiais à medida que diminui o comprimento da cadeia do surfactante.

O catalisador [CTA]Si-MCM-41 foi testado com ésteres com diferentes comprimentos de cadeias carbônicas. Além do acetato de etila foi testado o propionato de etila, o butirato de etila e pentanoato de etila, todos reagindo com metanol (Figura 3.3). O aumento da cadeia carbônica dos ésteres (reagentes) foi realizado com o intuito de aproximar ao número de carbonos dos triglicerídeos, que possuem cadeias variando de 6 carbonos (ácido capróico ou ácido hexanóico) até 22 carbonos (ácido beénico ou ácido docosanóico).

A Figura 4.3.5 mostra os resultados de conversão na transesterificação para os diferentes ésteres em função da razão molar álcool/éster, a reação ocorreu com 10 % de massa de catalisador [CTA]Si-MCM-41, a 40 °C e em 3 h de reação.

Para comprovar a eficiência dos catalisadores quando se utiliza etanol como álcool primário, realizou-se a reação de transesterificação com acetato de metila. A reação com acetato de metila e etanol ocorre menos rapidamente que a reação no sentido inverso, devido à acidez do etanol ser menor que a do metanol.

Verifica-se, pela Figura 4.3.5, que a conversão diminui com aumento da cadeia dos ésteres para razão molar álcool/éster menor que 10, porém acima desse valor a conversão é dos ésteres é constante, acima de 90 %.

Além de apresentarem rendimentos significativos em ésteres, os catalisadores M41S, podem ser facilmente separados da mistura reacional, como por exemplo, através de filtragem ou centrifugação. Outra vantagem da utilização desses catalisadores é que eles não necessitam de uma ativação prévia, por não formarem carbonatos sobre os sítios ativos.

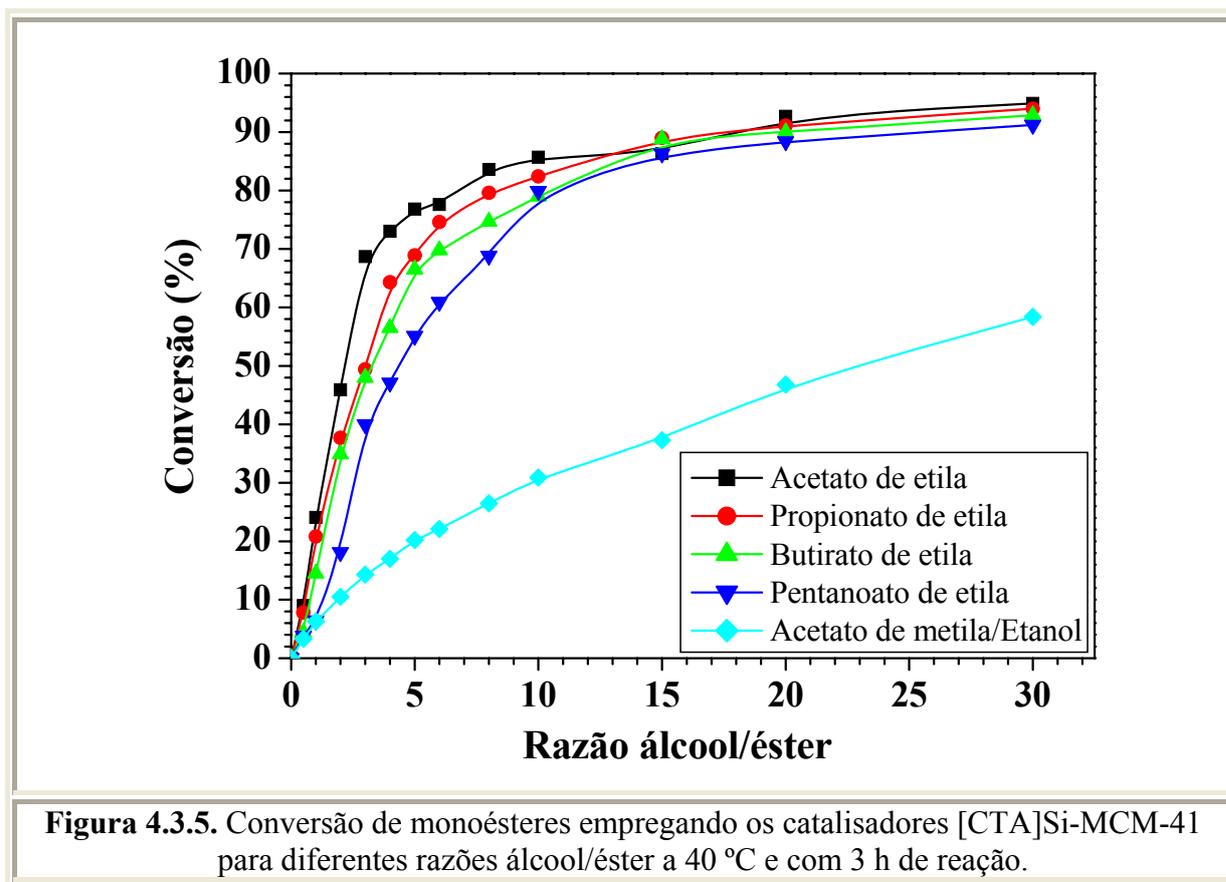
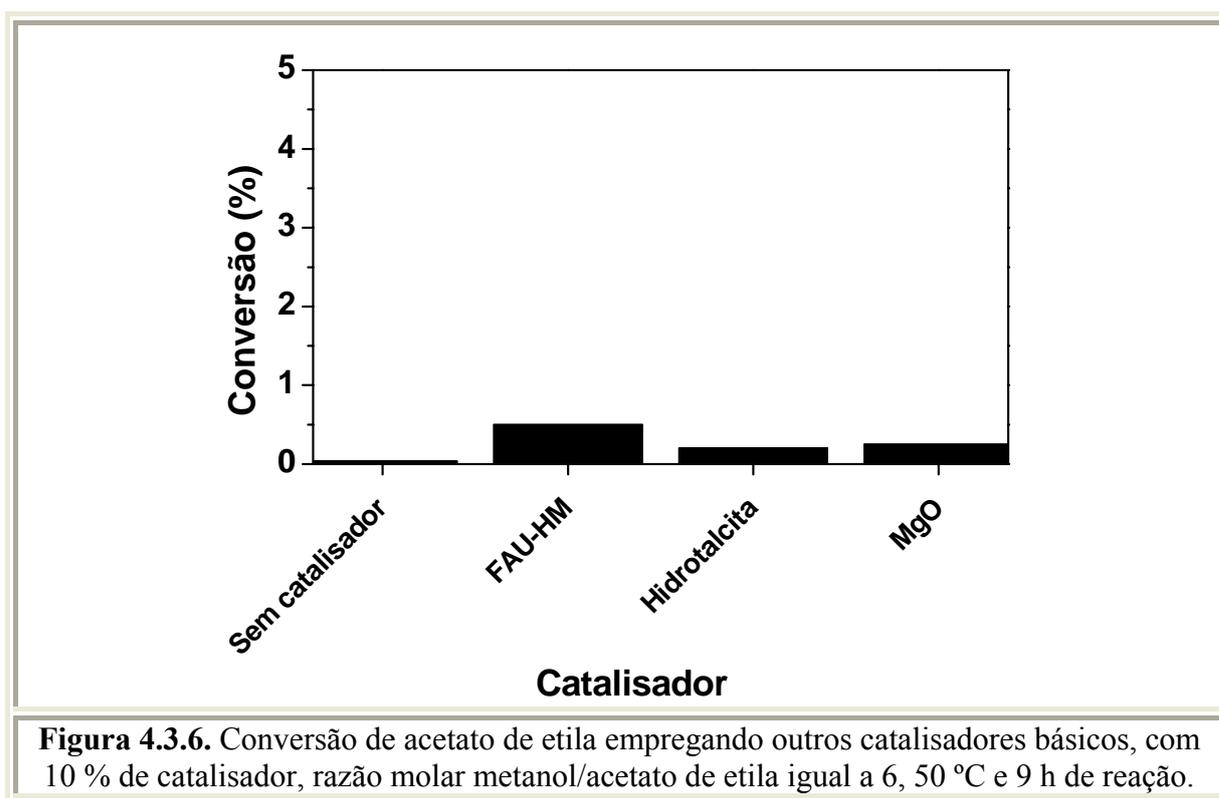


Figura 4.3.5. Conversão de monoésteres empregando os catalisadores [CTA]Si-MCM-41 para diferentes razões álcool/éster a 40 °C e com 3 h de reação.

Prosseguindo com os testes catalíticos, foram utilizados catalisadores heterogêneos descritos na literatura, para comparar a atividade com os catalisadores híbridos tal como sintetizados. Foi utilizada a zeólita FAU (faujasita) trocada com cátion hexilamônio (FAU-HM) (VIEIRA, 2006), hidrotalcita (Corma *et al.*, 1999) e óxido de magnésio (MgO) (LECLERCQ *et al.*, 2001). Os resultados de conversão de acetato de etila na reação de transesterificação com metanol para esses materiais e para a reação em branco (sem catalisador) são apresentados na Figura 4.3.6. Para esta avaliação catalítica foi utilizada 10 % em massa de catalisador, uma razão molar metanol/acetato de etila igual a 6, 50 °C e 9 h de reação.

Pela Figura 4.3.6, verifica-se a baixa atividade dos outros catalisadores básicos. Possivelmente, a baixa atividade da hidrotalcita e do MgO se deve pela formação de carbonato na superfície destes materiais. Entretanto, a FAU trocada com hexametilamônio, que se mostrou ativa na reação de condensação de Knoevenagel (VIEIRA, 2006), não foi ativa na reação de transesterificação (abaixo de 1 % de conversão). Esses resultados são importantes para confirmar o ótimo desempenho dos catalisadores M41S.



4.3.2. Transesterificação com óleo vegetal

Foram realizados testes catalíticos da transesterificação do óleo de canola com o metanol e o etanol. A Tabela 4.3.1 apresenta a conversão de óleo de canola com etanol e as seletividades para ésteres etílicos (biodiesel), monoglicerídeos e diglicerídeos (reação completa apresentada na Figura 4.3.7). Os testes catalíticos foram realizados com os catalisadores híbridos M41S, para o catalisador ZrOCs e foi realizado ainda um teste em branco (sem catalisador).

Observa-se pela Tabela 4.3.1 o excelente desempenho dos catalisadores M41S na transesterificação de canola com etanol. A maior conversão foi observada para a [CTA]Si-MCM-48 que obteve uma conversão de 96 % com seletividade de 91 % para ésteres. A [CTA]Si-MCM-41, conforme esperado, obteve a menor conversão na reação, devido a sua menor basicidade comparada com os outros dois materiais, verificada na Figura 4.2.4. A [CTA]Si-MCM-41 obteve uma conversão de 65 % com seletividade de 85 % para ésteres. A [CTA]Si-MCM-50 atingiu 78 % de conversão com 89 % de seletividade para ésteres.

Tabela 4.3.1. Transesterificação do óleo de canola com etanol.

Catalisador	Conversão* (mol %)	Seletividade (mol %)		
		Biodiesel	Monoglicerídeos	Diglicerídeos
[CTA]Si-MCM-41	65	85	10	5
[CTA]Si-MCM-48	96	91	7	2
[CTA]Si-MCM-50	78	89	8	3
ZrOCs	64	91	8,5	0,5
Branco	1,4	37	0	63

*Condição da transesterificação com óleo de canola: temperatura de 79 °C; razão molar etanol/óleo de canola: 18; massa de catalisador: 2,5 %; tempo de reação: 5 h.

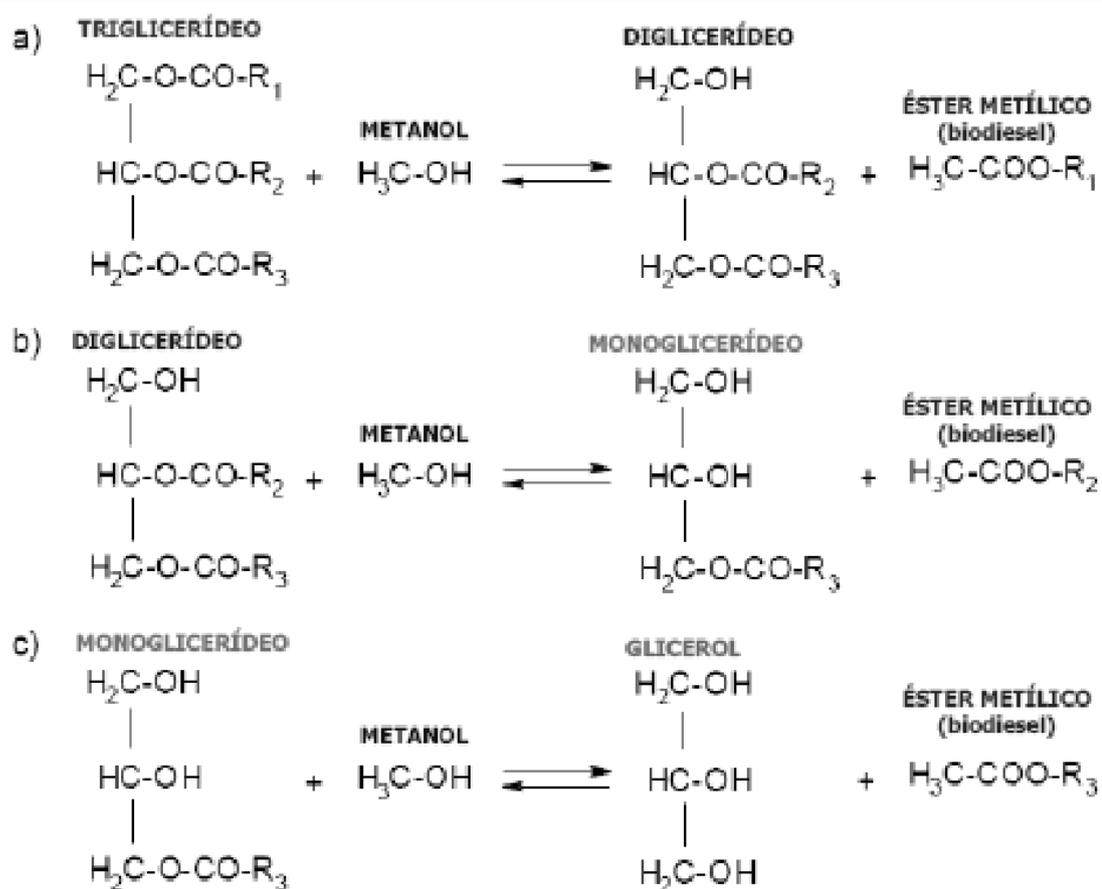


Figura 4.3.7. Reação da transesterificação de triglicerídeos a biodiesel: (a) reação de conversão de triglicerídeos a biodiesel e diglicerídeos; (b) reação de conversão de diglicerídeos a biodiesel e monoglicerídeos; (c) reação de conversão de monoglicerídeos a biodiesel e glicerol;

A conversão da [CTA]Si-MCM-50 não é maior que a conversão da [CTA]Si-MCM-48 porque durante a reação as bordas das lamelas da [CTA]Si-MCM-50, possivelmente, são fechadas pelas paredes de sílica. As lamelas de sílica quando livres do surfactante tende a se deformarem, transitando para geometria de um estado menos energético.

O fechamento das bordas das lamelas da [CTA]Si-MCM-50 dificulta o acesso dos reagentes aos sítios básicos do material. Enquanto isso, a [CTA]Si-MCM-48 obtém melhor desempenho catalítico devido à grande quantidade de sítios ativos expostos pela superfície e da estrutura de sílica se manter praticamente inalterada durante a reação, como será apresentado na estabilidade catalítica.

Podemos verificar que apesar da basicidade da ZrOCs ser muito maior que a basicidade dos materiais híbridos, conforme visto pela microcalorimetria de adsorção de CO₂ (Figura 4.2.6), a atividade catalítica desse material é menor ou igual à atividade catalítica dos materiais híbridos. Nas mesmas condições de reação a ZrOCs apresentou uma conversão de 64 % com uma seletividade de 91 % para ésteres.

O teste catalítico sem a presença de catalisador (reação em branco) foi realizado nas mesmas condições que os outros testes catalíticos, apresentando uma conversão de apenas 1,4 %.

A Figura 4.3.8 apresenta a cinética da transesterificação do óleo de canola com etanol a 79 °C, com apenas 1% em massa da [CTA]Si-MCM-48.

Verifica-se pela Figura 4.3.8 que a reação ocorre rapidamente com 2 h de reação a reação atinge 24 % e após 21 h a reação aumentou para 28 %.

A Tabela 4.3.2 apresenta os resultados da transesterificação do óleo de canola com metanol utilizando a [CTA]Si-MCM-48.

Tabela 4.3.2. Transesterificação do óleo de canola com metanol utilizando a [CTA]Si-MCM-48.				
% mássica de catalisador	Conversão (mol %)	Seletividade (mol %)		
		Biodiesel	Monoglicerídeos	Diglicerídeos
0,83	79	97	2	1
0,33	25	90	4	6

Condição da transesterificação com óleo vegetal: temperatura de 79 °C; razão molar metanol/óleo de canola: 18; tempo de reação: 5 h.

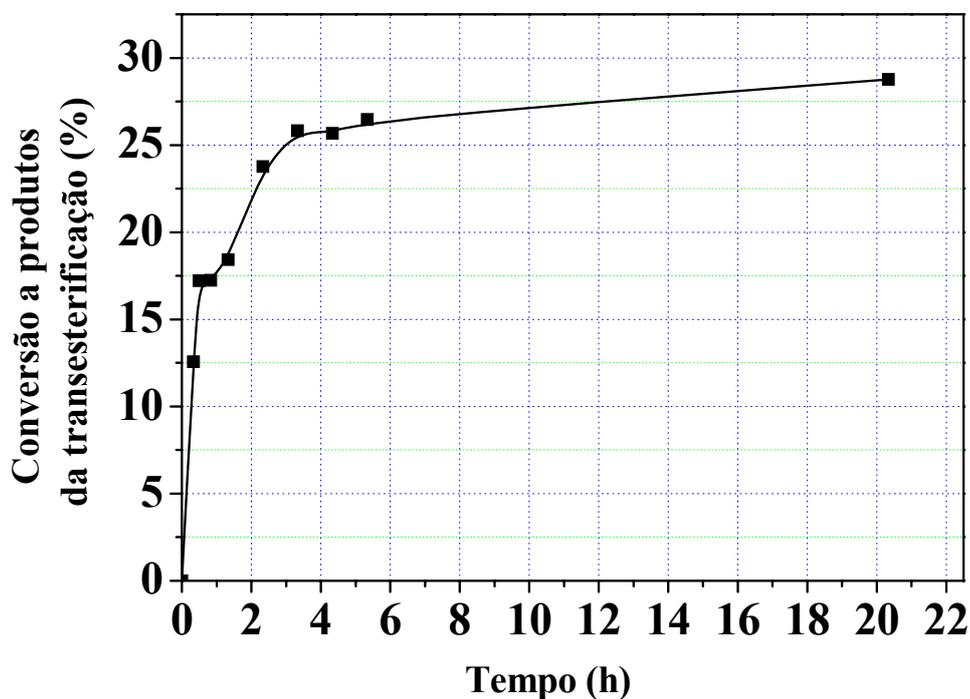


Figura 4.3.8. Cinética da transesterificação do óleo de canola com etanol a 79°C, com 1% da [CTA]Si-MCM-48.

Como o metanol é muito ativo na transesterificação a massa de catalisador foi reduzida de 2,5 % para 0,83 e para 0,33 %. Mesmo com uma baixa quantidade de catalisador (1/3 da massa utilizada para a reação com etanol) a transesterificação com metanol atingiu altas conversões de 79 % com seletividade de 97 % para ésteres.

Estes testes catalíticos demonstram o grande potencial dos catalisadores híbridos M41S para catálise de reação que necessita de sítios básicos.

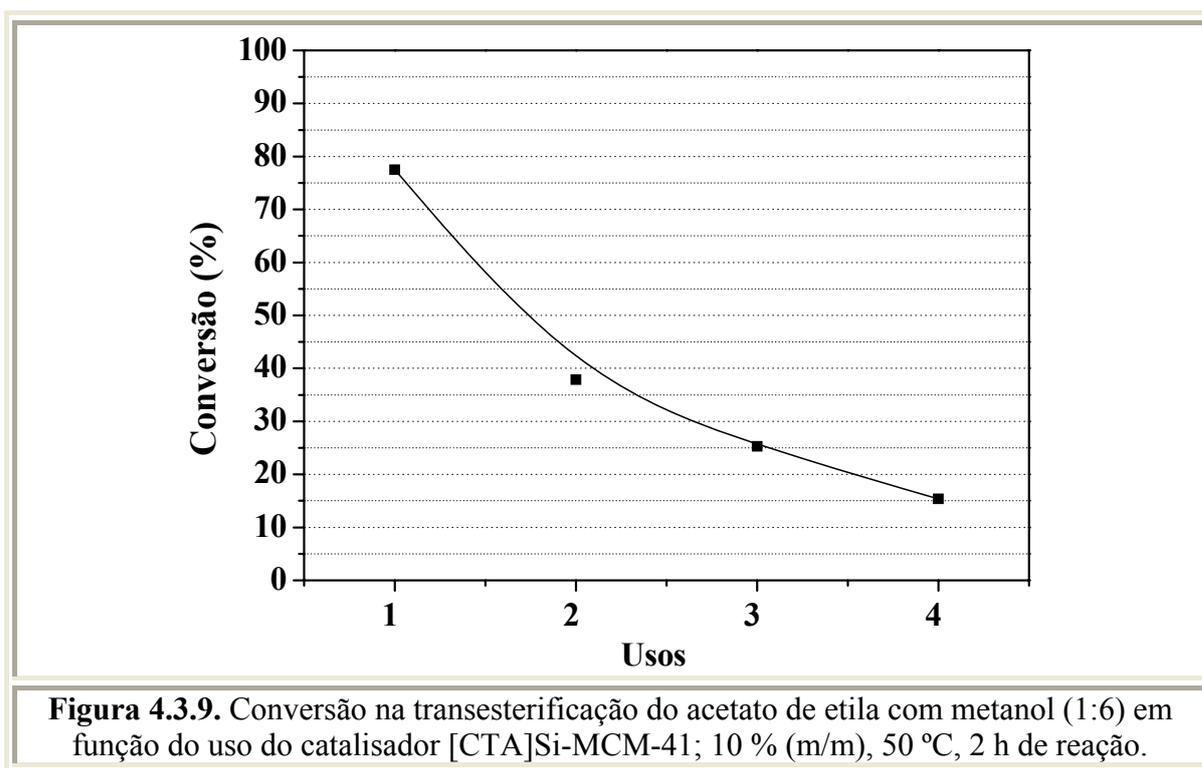
4.3.3. Avaliação da estabilidade catalítica

A seguir são apresentados os testes da estabilidade catalítica dos materiais híbridos M41S sintetizados.

4.3.3.1. [CTA]Si-MCM-41

a) Avaliação catalítica

A Figura 4.3.9 mostra a conversão do acetato de etila em função do uso do catalisador básico [CTA]Si-MCM-41. A reação ocorreu com uma razão acetato de etila com metanol (1:6), com 10 % (m/m) de catalisador, a 50 °C e 2 h de reação.



A conversão inicial de acetato de etila com a [CTA]Si-MCM-41 foi em torno de 80 %, entretanto, a conversão caiu para, aproximadamente, 40 % no segundo uso (perda de 50 % de atividade). No terceiro uso a conversão foi 25 % e no quarto uso a conversão foi de 15 %.

Para entender a perda de atividade da [CTA]Si-MCM-41, a seguir são apresentadas as caracterizações físico-químicas do catalisador após as reações e comparados com o catalisador tal como sintetizado.

b) Difração de raios X

A Figura 4.3.10 apresenta os difratogramas de raios X do catalisador [CTA]Si-MCM-41 após a transesterificação e comparando com o catalisador tal como sintetizado (uso 0, também apresentado na Figura 4.1.1 (a)).

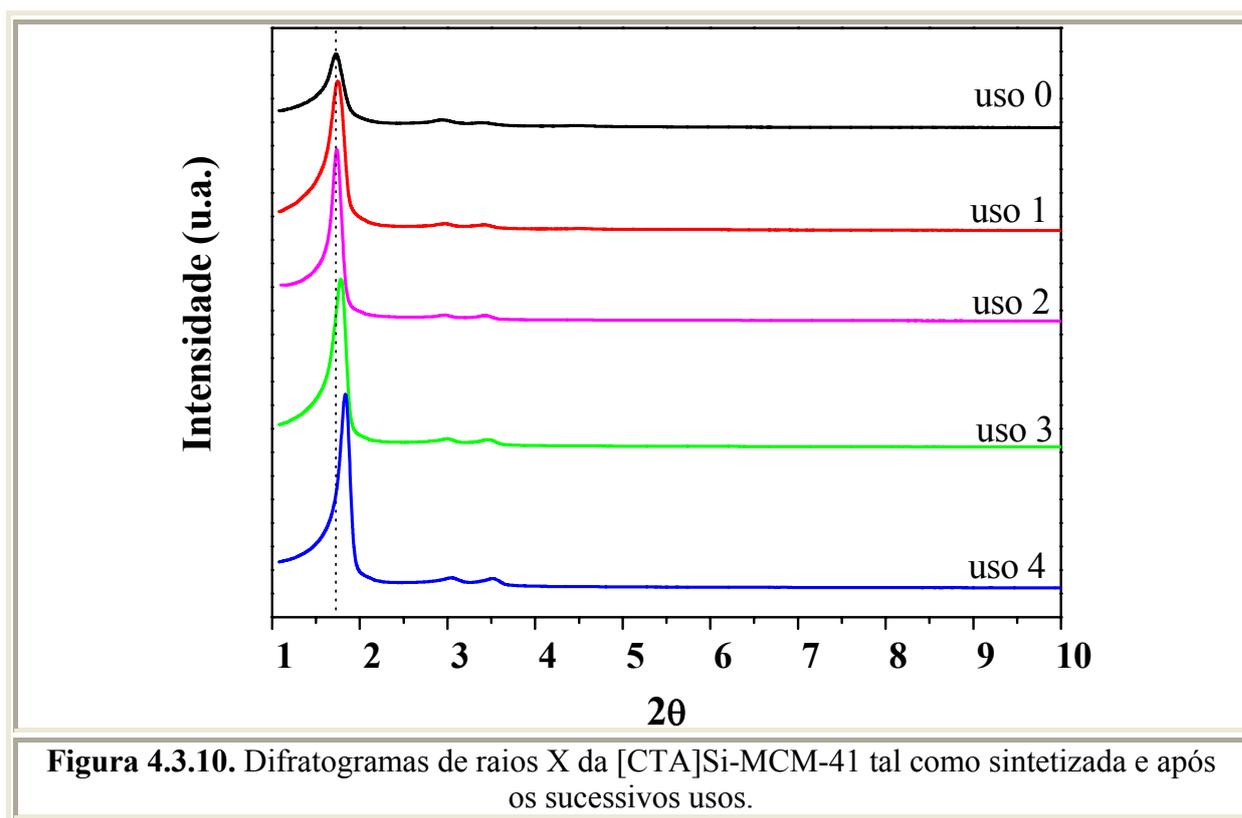


Figura 4.3.10. Difratogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-41 tal como sintetizada e após os sucessivos usos.

Verifica-se, pela Figura 4.3.10 o deslocamento do pico (100) para maiores ângulos de difração, ou seja, segundo a lei de Bragg (Equação 4.1) esse deslocamento é devido à redução das distâncias interplanares. A redução das distâncias interplanares indica a contração do parâmetro do arranjo hexagonal. A Tabela 4.3.3 mostra o cálculo da Organização Relativa (OR) e o cálculo do parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) da [CTA]Si-MCM-41.

Observa-se, pela Tabela 4.3.3, a contração do parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) com o uso do catalisador na transesterificação. A contração do parâmetro do arranjo hexagonal foi causada, possivelmente, pela saída dos cátions orgânicos lixiviados.

Tabela 4.3.3. Organização Relativa (OR) e parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) da [CTA]Si-MCM-41.

[CTA]Si-MCM-41	OR*	a_H (nm)
Uso 0	58	5,89
Uso 1	71	5,82
Uso 2	94	5,81
Uso 3	79	5,70
Uso 4	100	5,57

* A Si-MCM-41 (uso 4) foi utilizada como referência para o cálculo da Organização Relativa (OR) por apresentar a melhor organização.

A Organização Relativa (OR) da [CTA]Si-MCM-41 aumenta à medida que ocorre a saída do material orgânico, possivelmente, devido à que os compostos orgânicos ocluídos nos poros da sílica absorvem a radiação de raios X, fazendo com que a intensidade da difração seja menor, e conseqüentemente aumentando a largura a meia-altura dos picos dos difratogramas.

c) Termogravimetria

Com a técnica de termogravimetria foi possível quantificar a perda material orgânico durante a avaliação catalítica. A Figura 4.3.11 mostra (a) a perda de massa em função da temperatura e (b) a derivada da perda de massa.

A Tabela 4.3.4 apresenta a razão mássica e molar cátion/sílica da [CTA]Si-MCM-41 tal como sintetizada (uso 0) e após as avaliações catalíticas; a perda de massa total em relação ao material tal como sintetizado; e a porcentagem residual de massa de cátions orgânicos após o uso na transesterificação. As tabelas completas com o valor da perda de massa obtidas por termogravimetria dos materiais híbridos encontram-se no Apêndice D.

Tabela 4.3.4. Quantificação da perda de massa obtida pela termogravimetria da [CTA]Si-MCM-41.

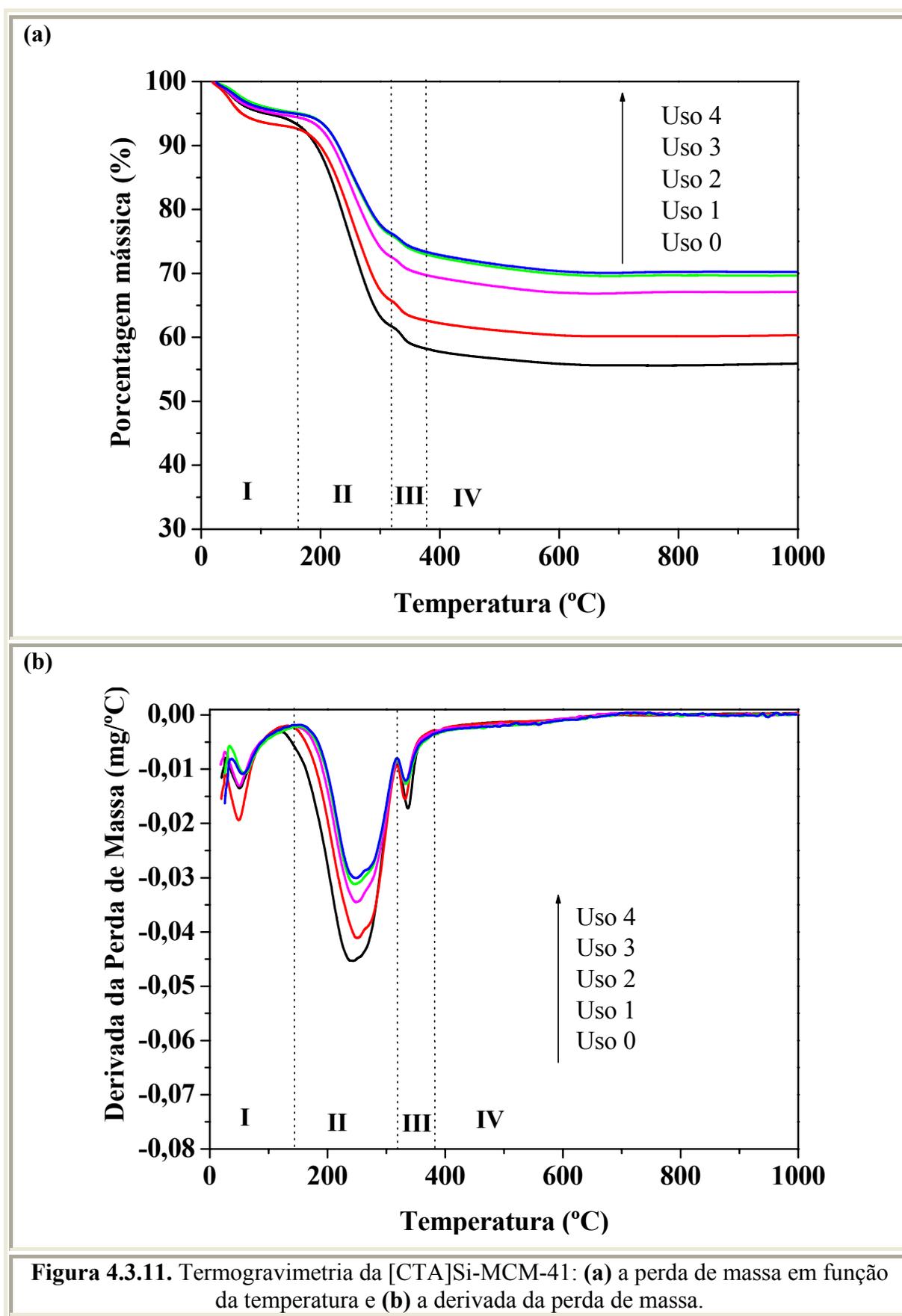
[CTA]Si-MCM-41	Razão cátion/sílica*		Perda de cátion (%)		Massa de cátion residual (%)
	Mássica	Molar	Total	Variação	
Uso 0	0,66	0,14	-	-	100
Uso 1	0,51	0,11	23	23	77
Uso 2	0,38	0,08	43	20	57
Uso 3	0,33	0,07	50	7	50
Uso 4	0,32	0,07	52	2	48

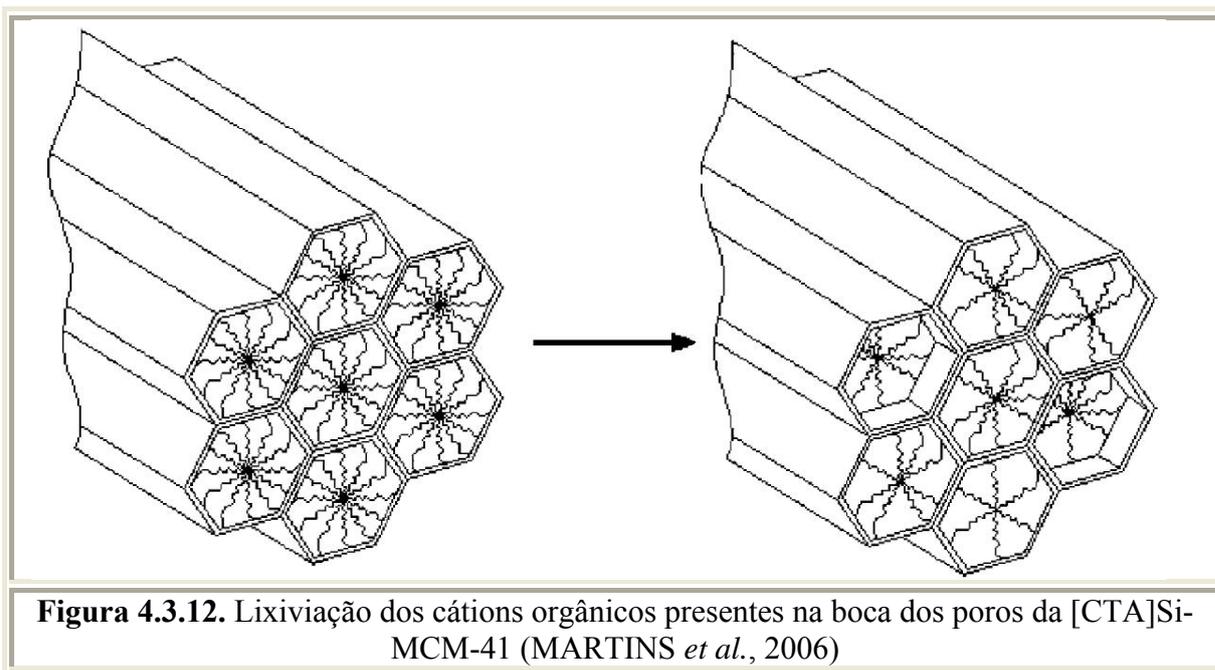
* Cálculo da massa na faixa de decomposição do material orgânico (região II e III).

Pela Tabela 4.3.4 observa-se que a [CTA]Si-MCM-41, após o primeiro uso na transesterificação, perde 23 % em massa de cátions orgânicos, que foram, possivelmente, lixiviados para o meio reacional. Segundo Martins e colaboradores (2006), os cátions perdidos encontravam-se fracamente ligados às micelas, na boca dos poros ou na superfície da sílica, conforme apresentado na Figura 4.3.12. Portanto, a perda desses cátions seria responsável pela queda na atividade do catalisador (Figura 4.3.12). Novas técnicas devem ser desenvolvidas para evitar a lixiviação desses cátions, por exemplo, a adição de um monômero durante a síntese, para posterior polimerização, possivelmente, resultando em uma estabilização dos cátions orgânicos.

Após o primeiro uso do catalisador a quantidade de sítios básicos expostos foi reduzida, devido à lixiviação dos cátions que se encontravam na superfície e da boca dos poros da [CTA]Si-MCM-41. Assim, os reagentes terão maior dificuldade para encontrar os sítios ativos dentro dos poros, isso ocasionará uma redução na atividade do catalisador.

O catalisador [CTA]Si-MCM-41 com 50 % da quantidade inicial de cátions orgânicos (uso 3) apresentou 15 % de conversão na transesterificação, conforme apresentado na Figura 4.3.9. À medida que ocorre o uso do catalisador, a perda de material orgânico é reduzida, após o quarto uso, a amostra perdeu apenas 2 % de cátions orgânicos, essa redução pode indicar uma tendência de estabilização do catalisador.



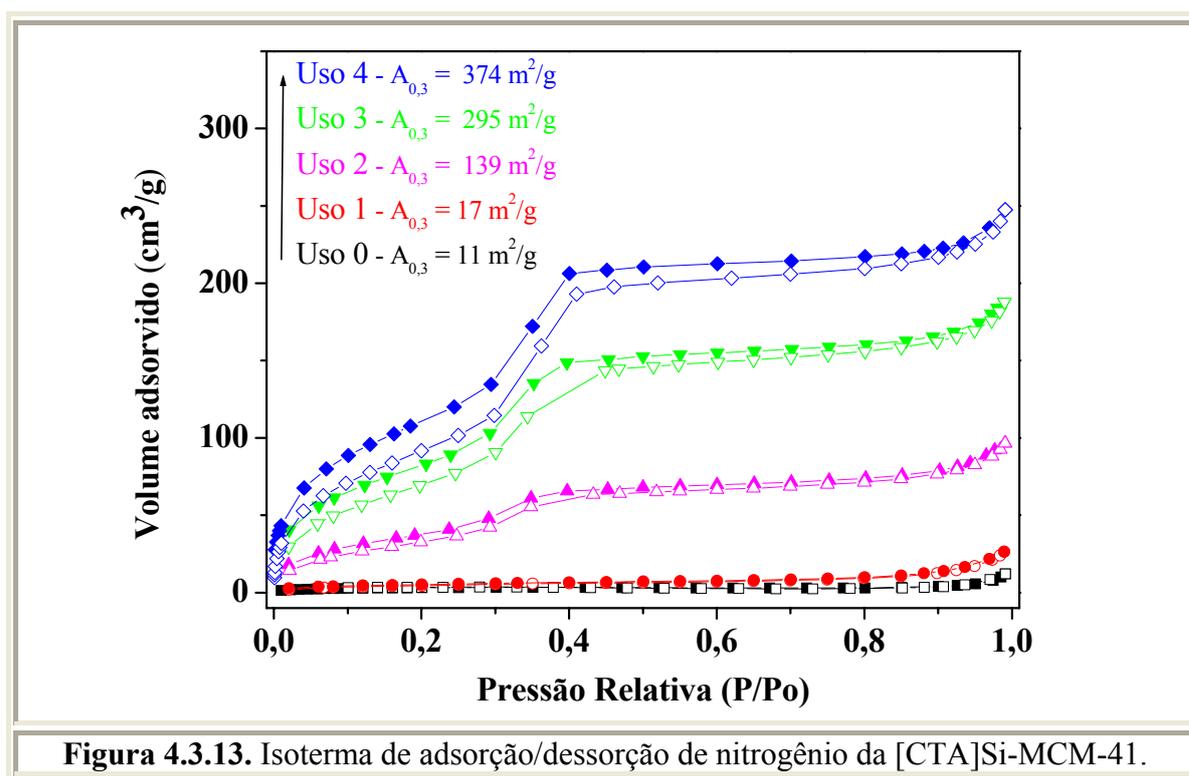


d) Fisissorção de nitrogênio

Como verificada pela termogravimetria a [CTA]Si-MCM-41 perdeu massa após a transesterificação. Para estudar como ocorre a lixiviação dos cátions orgânicos foram realizadas medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio. A Figura 4.3.13 mostra as isotermas de fisissorção e na Tabela 4.3.5 são apresentados os cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro (D_p) e o volume dos poros (V_p) formados.

Tabela 4.3.5. Cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro (D_p) dos poros e o volume dos poros (V_p) da [CTA]Si-MCM-41.

[CTA]Si-MCM-41	$A_{0,3}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($10^{-2} \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$)
Uso 0	11	-	1,54
Uso 1	17	-	3,71
Uso 2	139	2,32	14,31
Uso 3	295	2,35	28,12
Uso 4	374	2,29; 2,61	37,11
Calcinação	758	3,14	82,46



Verifica-se, pela Tabela 4.3.5, que tanto a área superficial quanto o volume de poros aumentam com o uso dos catalisadores, entretanto o diâmetro dos poros diminui devido à lixiviação dos cátions orgânicos durante a transesterificação. No Apêndice E são apresentadas as derivadas com a distribuição dos diâmetros dos poros dos catalisadores.

Não foi possível determinar com exatidão o diâmetro dos poros da MCM-41 após cada um dos usos, pois como os poros ainda estavam parcialmente preenchidos pelos cátions orgânicos.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio não estão coincidindo, possivelmente, durante as análises o nível de nitrogênio líquido do equipamento diminuiu causando este deslocamento.

e) Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.3.14 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da [CTA]Si-MCM-41 (a) tal como sintetizada e (b) após o quarto uso.

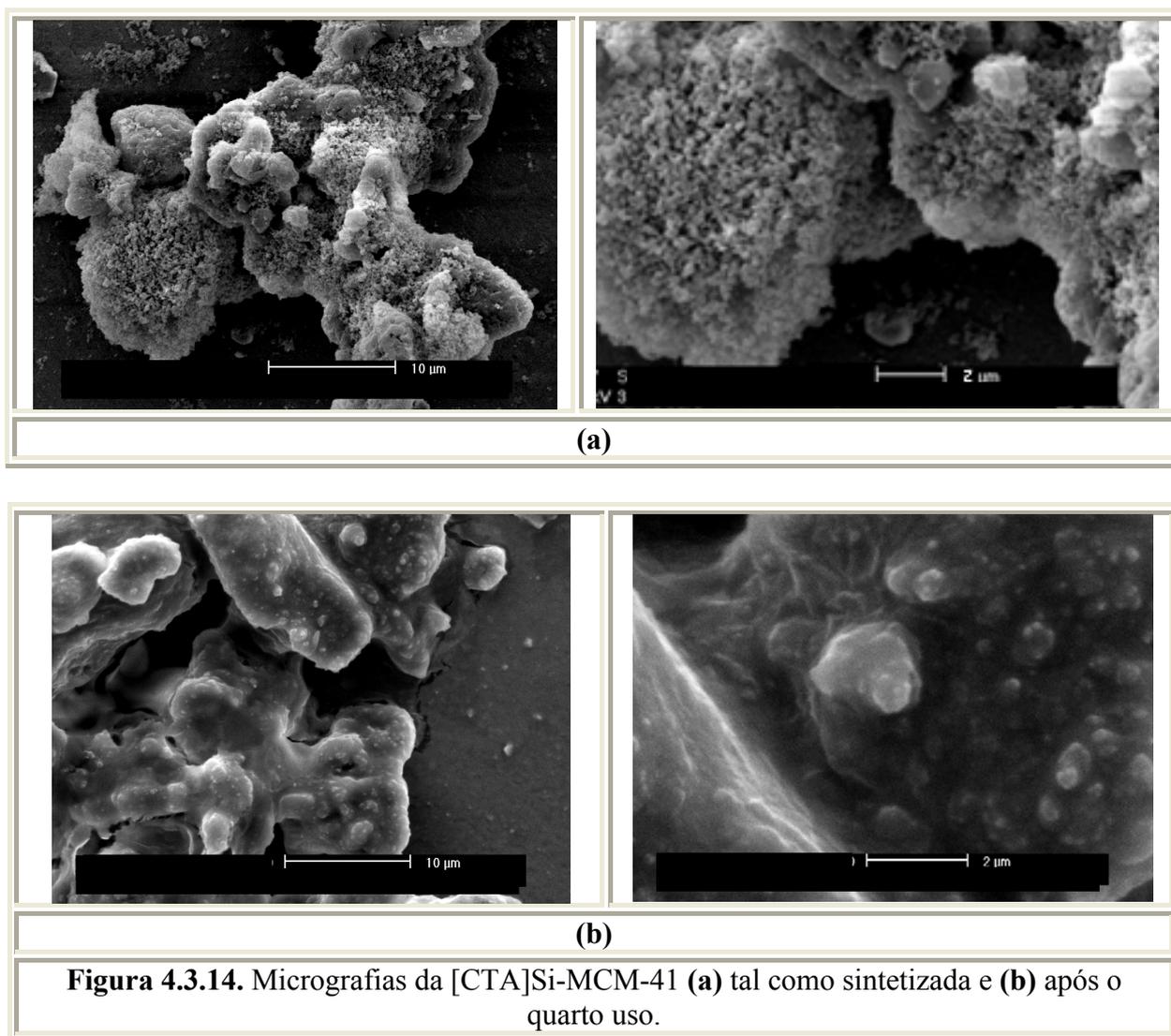


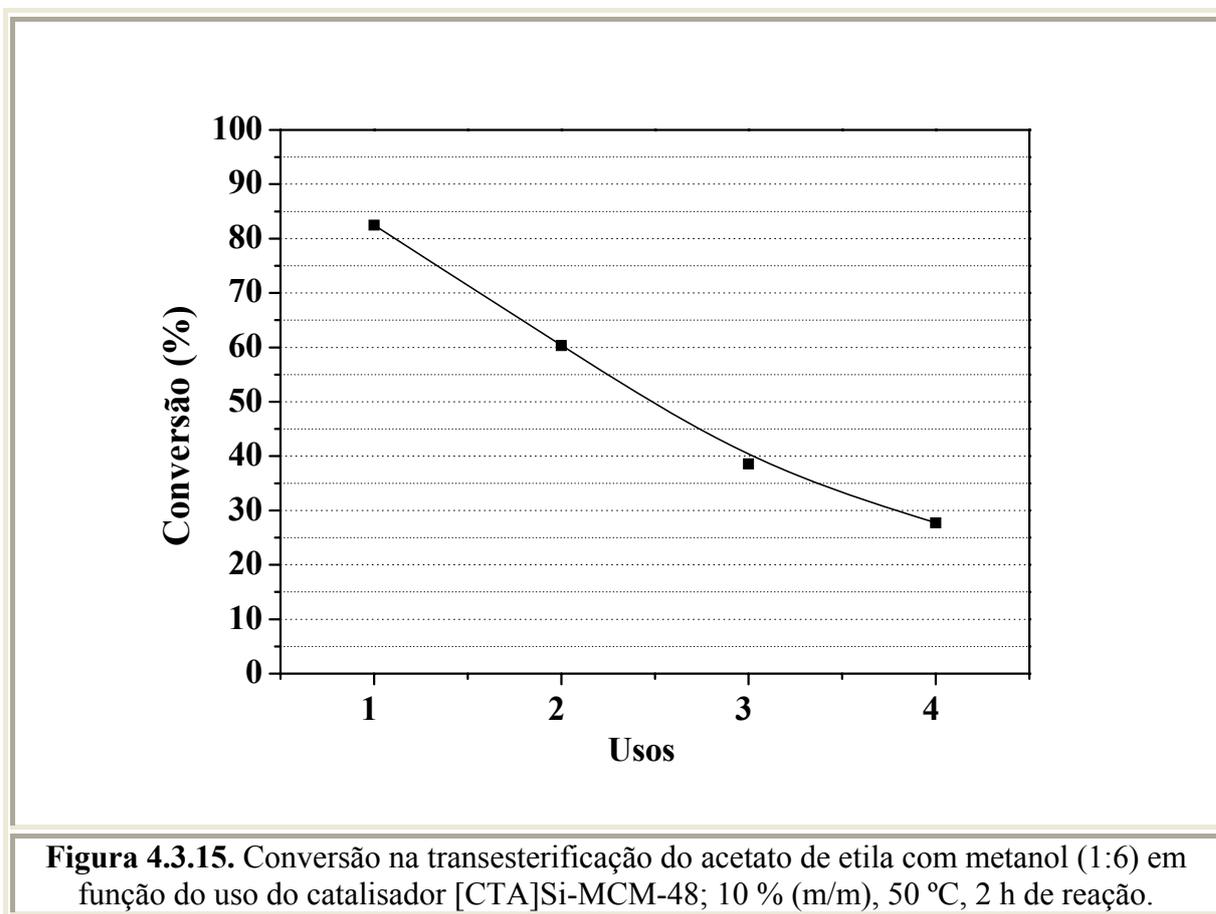
Figura 4.3.14. Micrografias da [CTA]Si-MCM-41 **(a)** tal como sintetizada e **(b)** após o quarto uso.

Pela Figura 4.3.14 observa-se que [CTA]Si-MCM-41 sintetizada pelo método de Cheng e colaboradores (1997) não possui nem a morfologia homogênea e nem o diâmetro de partículas uniforme. A Figura 4.3.14 (a) mostra que a [CTA]Si-MCM-41 antes da reação apresentava aglomerados de pequenas partículas por toda superfície, entretanto, após a reação essas partículas desapareceram (Figura 4.3.14 (b)). As pequenas partículas de [CTA]Si-MCM-41, possivelmente foram arrancadas das placas maiores pelo atrito com outras partículas ou com as paredes do reator e permaneceram no meio reacional.

4.3.3.2. [CTA]Si-MCM-48

a) Avaliação catalítica

A Figura 4.3.15 mostra a conversão do acetato de etila em função do número de usos do catalisador básico [CTA]Si-MCM-48. A reação ocorreu com uma razão acetato de etila com metanol (1:6), com 10 % (m/m) de catalisador, a 50 °C e 2 h de reação.



Nas condições especificadas, a conversão inicial de acetato de etila com a [CTA]Si-MCM-48 foi acima de 80 %, no segundo uso a conversão caiu para 60 % e já no terceiro uso a conversão caiu para a metade do valor inicial, próximo a 40 %. No quarto uso a conversão foi próximo a 30 %. A [CTA]Si-MCM-48 apresentou uma maior estabilidade na transesterificação, comparada com a [CTA]Si-MCM-41 (Figura 4.3.9) que já no segundo uso desta a conversão caiu para 40 % e no quarto uso a conversão estava próxima a 15 %.

Para entender a maior estabilidade da [CTA]Si-MCM-48 em relação à [CTA]Si-MCM-41, a seguir são apresentadas as caracterizações físico-químicas do catalisador tal como sintetizado e após a reação.

b) Difração de raios X

A Figura 4.3.16 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores [CTA]Si-MCM-48 após de transesterificação, comparando com o catalisador tal como sintetizado (uso 0, também apresentado na Figura 4.1.7 (a)).

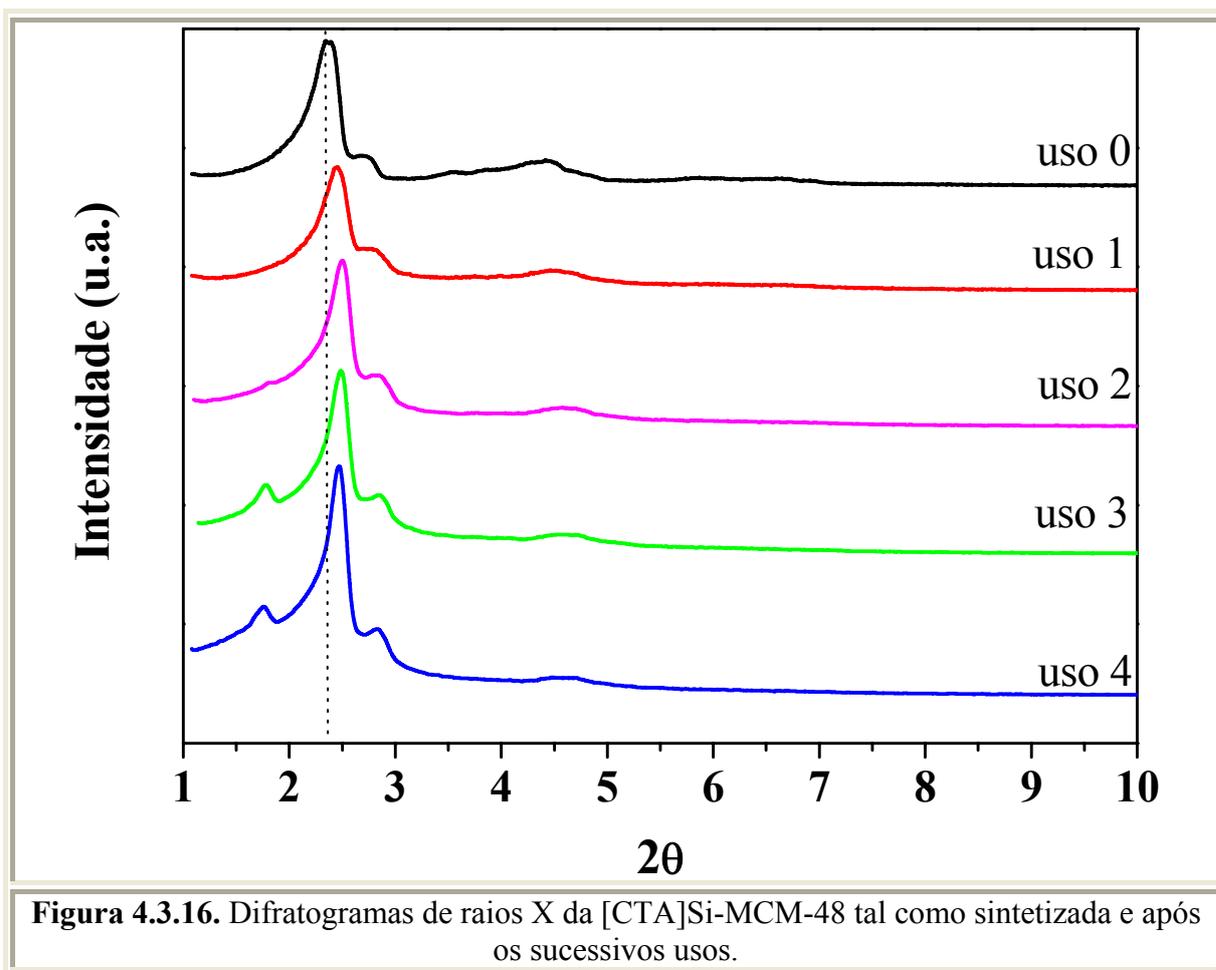


Figura 4.3.16. Difratogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-48 tal como sintetizada e após os sucessivos usos.

Verifica-se, pela Figura 4.3.16 o deslocamento do pico principal (211) para maiores ângulos de difração. Conforme explicado para a [CTA]Si-MCM-41, esse deslocamento é devido à contração do parâmetro do arranjo cúbico (a_c). A Tabela 4.3.6 apresenta o cálculo da Organização Relativa (OR) e o cálculo do parâmetro de arranjo cúbico (a_c) desses materiais.

Observa-se, pela Tabela 4.3.6, a contração do parâmetro de arranjo cúbico (a_c) com o uso do catalisador na transesterificação, causada, possivelmente, pela saída dos cátions orgânicos lixiviados. Conseqüentemente, a amostra calcinada (sem direcionador orgânico) apresenta o menor parâmetro de arranjo hexagonal (8,23 nm).

Tabela 4.3.6. Organização Relativa (OR) e parâmetro de arranjo cúbico (a_c) da [CTA]Si-MCM-48.

[CTA]Si-MCM-48	OR*	a_c (nm)
Uso 0	91	9,20
Uso 1	91	8,80
Uso 2	94	8,66
Uso 3	100	8,65
Uso 4	100	8,71

* A Si-MCM-48 (uso 4) foi utilizada como referência para o cálculo da Organização Relativa (OR) por apresentar a melhor organização.

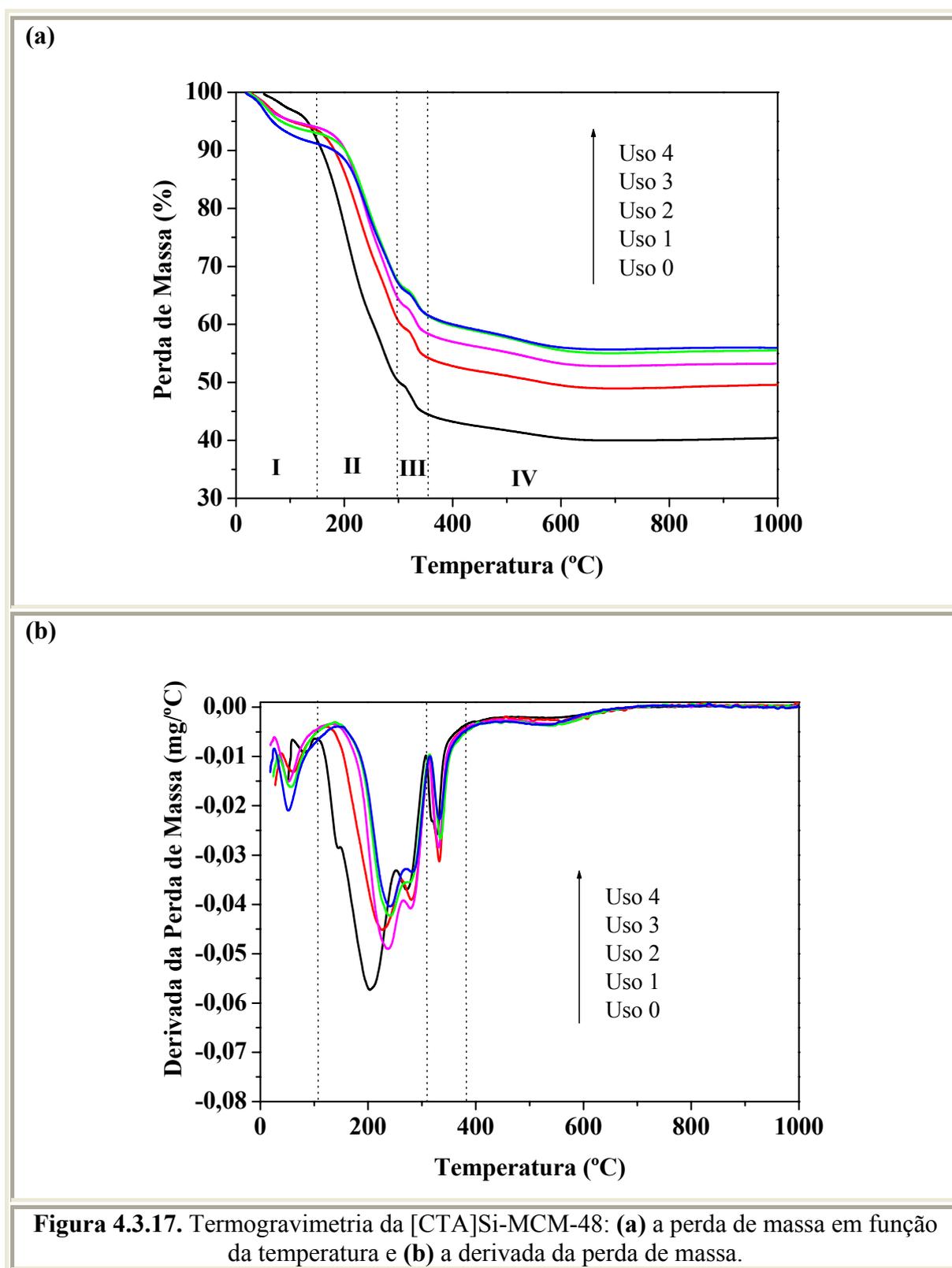
c) Termogravimetria

Pela termogravimetria foi possível quantificar a perda material orgânico durante a avaliação catalítica da [CTA]Si-MCM-48. A Figura 4.3.17 mostra (a) a perda de massa em função da temperatura e (b) a derivada da perda de massa. A Tabela 4.3.7 mostra a razão mássica e molar cátion/sílica da [CTA]Si-MCM-48 tal como sintetizada (uso 0) e após as avaliações catalíticas; a perda de massa total em relação ao material tal como sintetizado; e a porcentagem residual de massa de cátions orgânicos após o uso na transesterificação.

Tabela 4.3.7. Quantificação da perda de massa obtida pela termogravimetria da [CTA]Si-MCM-48.

[CTA]Si-MCM-48	Razão cátion/sílica		Perda de cátion (%)		Massa de cátion residual (%)
	Mássica	Molar	Total	Variação	
Uso 0	1,31	0,28	-	-	100
Uso 1	0,83	0,18	36	36	64
Uso 2	0,70	0,15	46	10	54
Uso 3	0,61	0,13	54	8	46
Uso 4	0,57	0,12	57	3	43

* Cálculo da massa na faixa de decomposição do material orgânico (região II e III).



Observa-se, pela Tabela 4.3.7, que a [CTA]Si-MCM-48, após o primeiro uso na transesterificação, perde 36 % de massa, devido à lixiviação dos cátions orgânicos para o meio reacional. Conforme explicado anteriormente, os cátions perdidos encontravam-se na

boca dos poros ou na superfície do material. Portanto, a perda desses cátions seria responsável pela queda na atividade do catalisador.

Observa-se que [CTA]Si-MCM-48 possui duas vezes mais material orgânico que a [CTA]Si-MCM-41 (razão mássica cátion/sílica = 0,66). Além disso, a maior atividade da [CTA]Si-MCM-48 pode ser explicada pela maior quantidade de sítios ativos expostos pela superfície do material, pois esse material possui poros tridimensionais com simetria cúbica (Figura 2.3 (b)), enquanto a [CTA]Si-MCM-41 possui poros unidirecionais com simetria hexagonal (Figura 2.3 (a)).

d) Fisissorção de nitrogênio

A Figura 4.3.18 mostra as isotermas de fisissorção e na Tabela 4.3.8 são apresentados os cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro (D_p) e o volume dos poros (V_p) formados na [CTA]Si-MCM-48 após diferentes usos.

Com a lixiviação dos cátions orgânicos, pelos usos do catalisador, os poros tendem a se desobstruírem e contraírem observa-se, assim, na Tabela 4.3.8 a redução dos diâmetros dos poros.

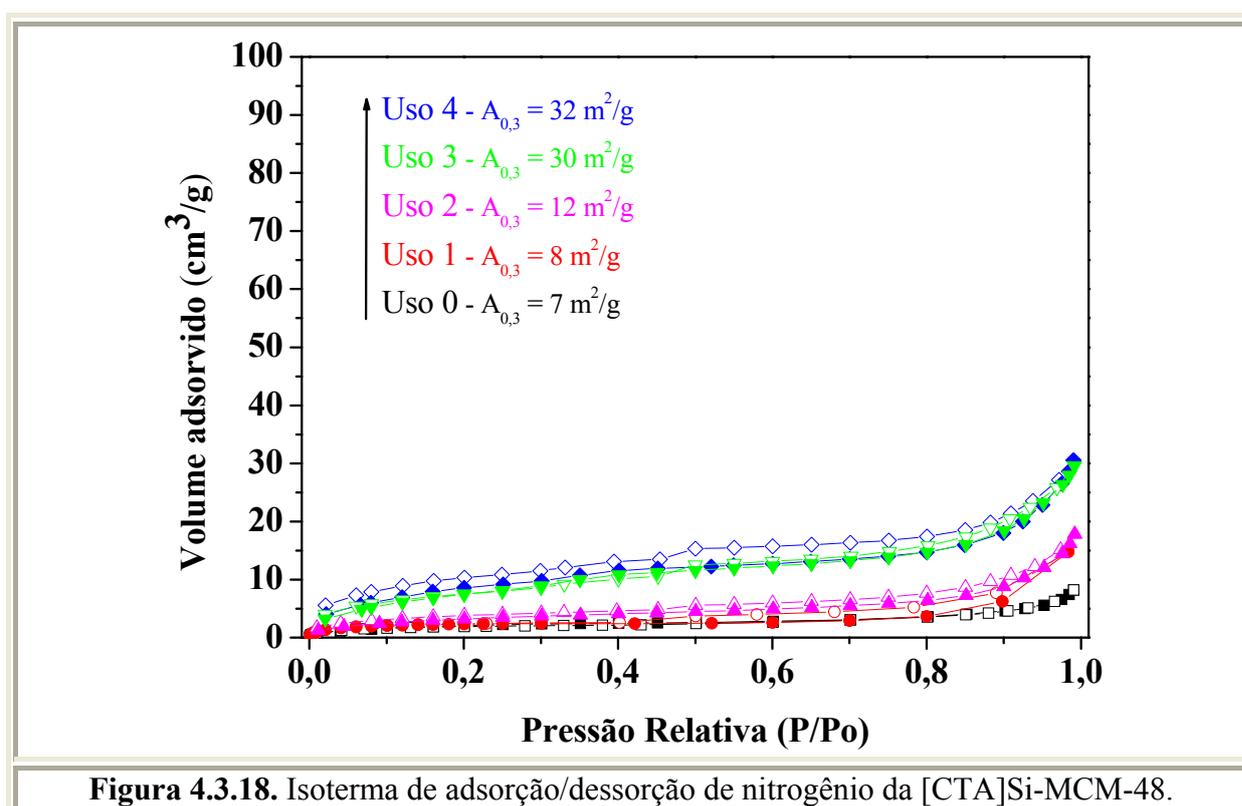


Tabela 4.3.8. Cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro dos poros (D_p) e o volume dos poros (V_p) da [CTA]Si-MCM-48.

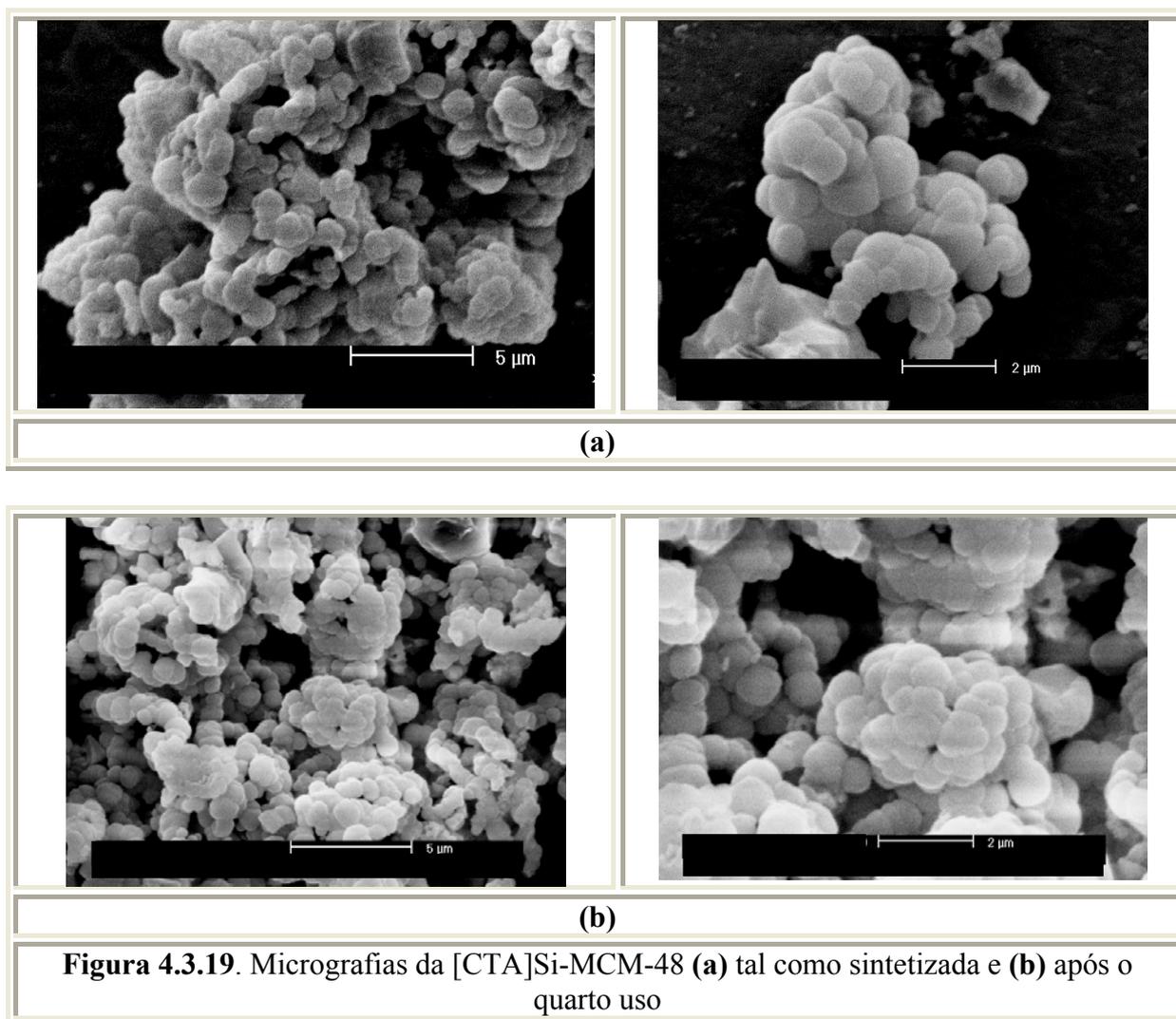
[CTA]Si-MCM-48	$A_{0,3}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($10^{-2} \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$)
Uso 0	7	-	1,14
Uso 1	8	-	2,02
Uso 2	12	-	2,50
Uso 3	30	2,39; 3,48	4,32
Uso 4	32	2,44; 3,53	4,43
Calcinação	1226	2,28	69,0

Mesmo com a lixiviação dos cátions orgânicos a área superficial da [CTA]Si-MCM-48 (após o quarto uso = $32 m^2 \cdot g^{-1}$) não aumentou tão expressivamente como da área superficial da [CTA]Si-MCM-41 (após o quarto uso = $364 m^2 \cdot g^{-1}$), o que seria outro indício de uma maior estabilidade desse material, devido, possivelmente, à menor quantidade de cátions lixiviados .

e) Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.3.19 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da [CTA]Si-MCM-48 (a) tal como sintetizada e (b) após o quarto uso.

Pela Figura 4.3.19 observa-se que [CTA]Si-MCM-48 sintetizada pelo método de Doyle e colaboradores (2006) possui uma morfologia homogênea, com aglomerados de partículas quase esféricas e com tamanho variáveis, mantendo-se mesmo após o 4º uso. Ao contrário da [CTA]Si-MCM-41 na [CTA]Si-MCM-48 não foram notadas alterações na morfologia das partículas após a transesterificação.

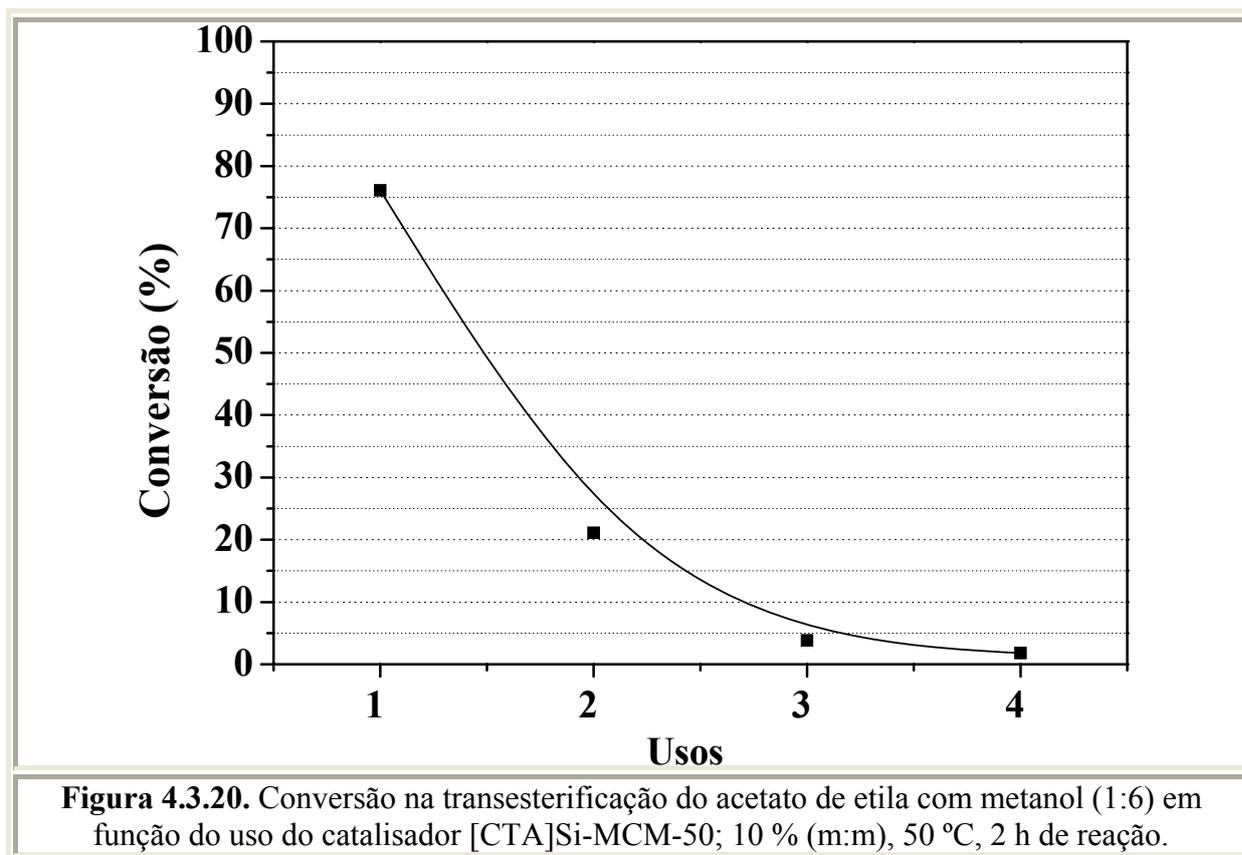


4.3.3.3. [CTA]Si-MCM-50

a) Avaliação catalítica

A Figura 4.3.20 mostra a conversão do acetato de etila em função do uso do catalisador básico [CTA]Si-MCM-50. A reação ocorreu com uma razão acetato de etila com metanol (1:6), com 10 % (m/m) de catalisador, a 50 °C e 2 h de reação.

A conversão inicial de acetato de etila com a [CTA]Si-MCM-50 foi em torno de 80 %, próxima à conversão da [CTA]Si-MCM-41 e da [CTA]Si-MCM-48. Entretanto, a conversão caiu para 20 % no segundo uso (perda de 75 % da atividade). No terceiro e no quarto uso a conversão foi abaixo de 5 %.

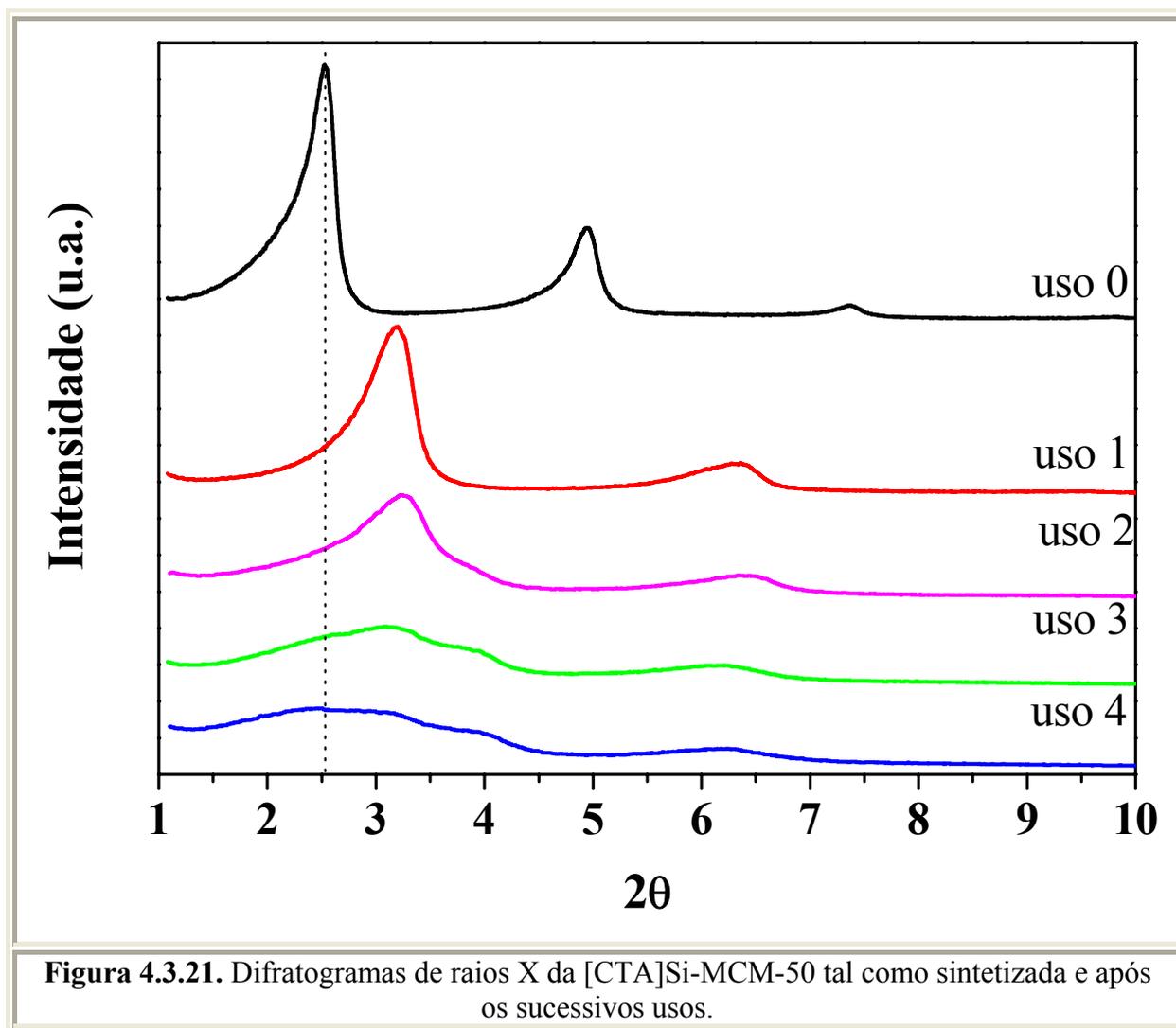


Para entender a perda de atividade da [CTA]Si-MCM-50, a seguir são apresentadas as caracterizações físico-químicas do catalisador antes e após a reação.

b) Difração de raios X

A Figura 4.3.21 apresenta os difratogramas de raios X do catalisador [CTA]Si-MCM-50 após a transesterificação, comparando com o catalisador tal como sintetizado (uso 0, também apresentado na Figura 4.7 (a)).

Verifica-se, pela Figura 4.3.21, o deslocamento dos picos relativos aos planos 100 e 200 para maiores ângulos de difração. Conforme dito anteriormente, o deslocamento é devido à redução das distâncias interplanares das lamelas.



Como a estrutura da [CTA]Si-MCM-50 é composta por lamelas de sílica intercaladas por lamelas de cátions orgânicos (Figura 2.3 (c)), com a lixiviação dos cátions orgânicos a estrutura de sílica tende a colapsar, como observado pelo difratograma de raios X após o quarto uso na transesterificação (Figura 4.3.20) e pelo difratograma de raios X do material calcinado (Figura 4.1.17 (b)). Portanto, a Tabela 4.3.9 mostra o cálculo da Organização Relativa (OR) e o cálculo do parâmetro de arranjo lamelar (a_L) dos materiais.

Como as lamelas de sílica são sustentadas pelos cátions orgânicos, a lixiviação desses cátions orgânicos durante a transesterificação, provoca uma desorganização na estrutura do material, conforme observado pela Tabela 4.3.9 e com a conseqüente contração do parâmetro de arranjo lamelar (a_L).

Tabela 4.3.9. Organização Relativa (OR) e parâmetro de arranjo lamelar (a_L) da [CTA]Si-MCM-50.

[CTA]Si-MCM-50	OR*	a_L (nm)
Uso 0	100	3,45
Uso 1	65	2,79
Uso 2	35	2,71
Uso 3	-	-
Uso 4	-	-

* A [CTA]Si-MCM-50 tal como sintetizada foi utilizada como referência para o cálculo da Organização Relativa (OR) por apresentar a melhor organização.

c) Termogravimetria

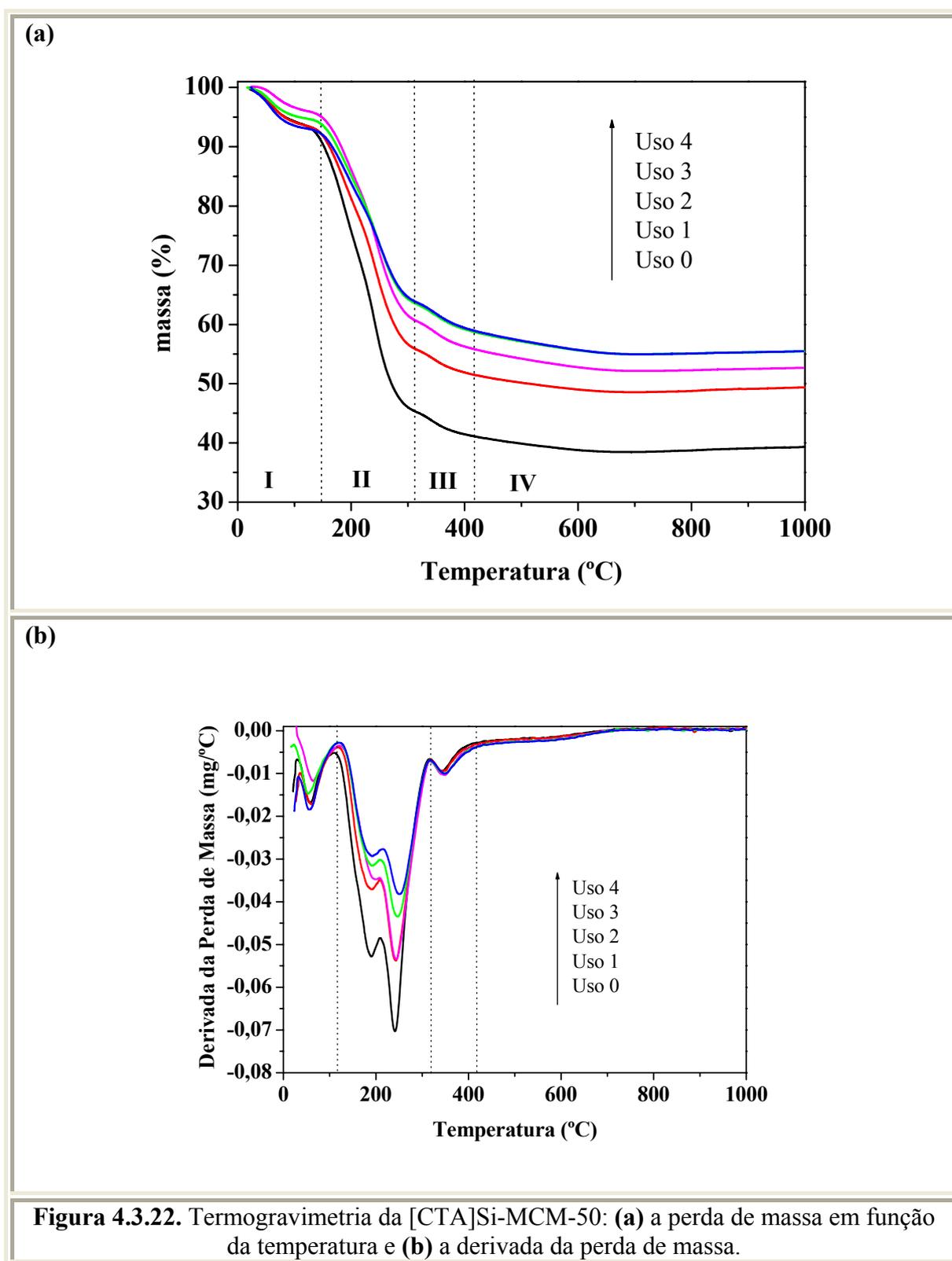
A Figura 4.3.22 mostra (a) a perda de massa em função da temperatura e (b) a derivada da perda de massa dos catalisadores [CTA]Si-MCM-50 antes e após a transesterificação.

A Tabela 4.3.10 mostra a razão mássica cátion/sílica da [CTA]Si-MCM-50 tal como sintetizada (uso 0) e após as avaliações catalíticas; a perda de massa total em relação ao material tal como sintetizado; e a porcentagem residual de massa de cátions orgânicos após o uso na transesterificação.

Tabela 4.3.10. Quantificação da perda de massa obtida pela termogravimetria da [CTA]Si-MCM-50.

[CTA]Si-MCM-50	Razão cátion/sílica*		Perda de cátion (%)		Massa de cátion residual (%)
	Mássica	Molar	Total	Variação	
Uso 0	1,34	0,28	-	-	100
Uso 1	0,86	0,18	37	37	63
Uso 2	0,71	0,15	47	10	53
Uso 3	0,63	0,13	53	6	47
Uso 4	0,62	0,13	54	1	46

* Cálculo da massa na faixa de decomposição do material orgânico (região II e III).

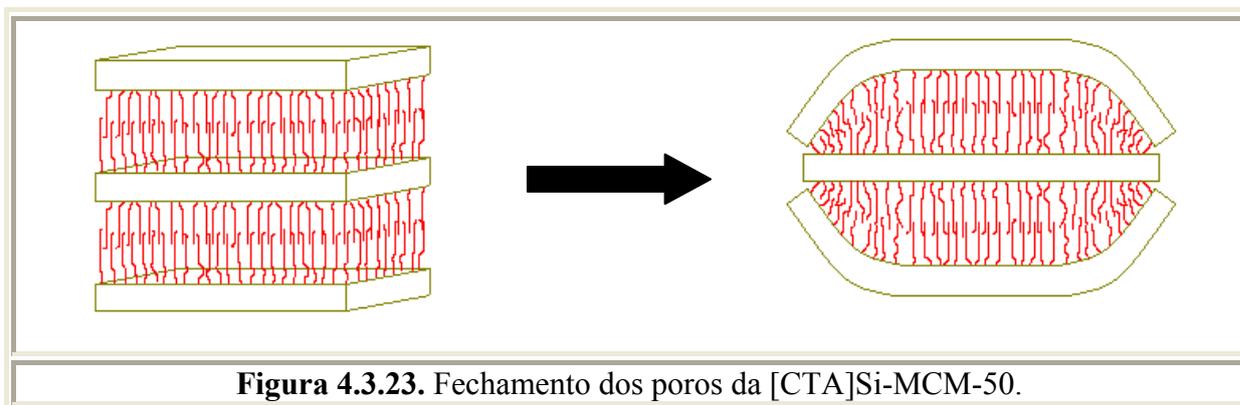


Pela Tabela 4.3.10 observa-se que a [CTA]Si-MCM-50, após o primeiro uso na transesterificação, perde 37 % de massa, devido à lixiviação dos cátions orgânicos para o meio reacional. Os cátions perdidos encontravam-se entre as lamelas de sílica ou na superfície

do material. Portanto, a lixiviação desses cátions e o possível bloqueio dos poros pela sílica, seria responsável pela queda na atividade do catalisador.

Observa-se que [CTA]Si-MCM-50 possui duas vezes mais material orgânico que a [CTA]Si-MCM-41 (razão mássica cátion/sílica = 0,66) e pouco mais que a [CTA]Si-MCM-48 (razão mássica cátion/sílica = 1,31). Entretanto, a [CTA]Si-MCM-50 perde rapidamente a atividade catalítica sem perder grande quantidade material orgânico: após quarto uso a [CTA]Si-MCM-50 possui razão mássica cátion/sílica igual a 0,62 e atividade catalítica próxima a zero, nas mesmas condições [CTA]Si-MCM-48 possui razão mássica cátion/sílica igual a 0,57 com atividade catalítica próxima a 30 % de conversão.

Como [CTA]Si-MCM-50 possui poros bidimensionais, devido às lamelas (Figura 2.3 (c)), a lixiviação dos cátions, provavelmente, provoca o colapso da boca dos poros, impedindo que os reagentes tenham acesso aos cátions orgânicos, conforme apresentado na Figura 4.3.23.



O acesso aos cátions pelos reagentes foi bloqueio após o segundo uso, o que pode ser observado pela Tabela 4.3.10, na qual a razão molar cátion/sílica no terceiro e quarto uso foram de 0,13 e a conversão dos reagentes (Figura 4.3.20) foi praticamente zero, porém a quantidade de cátions entre as lamelas de sílica é de 46 %. A Figura 4.3.23 é portanto uma tentativa de explicação do comportamento observado na [CTA]Si-MCM-50.

d) Fisissorção de nitrogênio

A Figura 4.3.24 mostra as isotermas de fisissorção e na Tabela 4.3.11 são apresentados os cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro (D_p) e o volume dos poros (V_p)

formados da [CTA]Si-MCM-50. Observa-se um comportamento não usual em algumas amostras, com queda no volume adsorvido com o aumento da pressão. Este comportamento foi confirmado com a repetição das medidas.

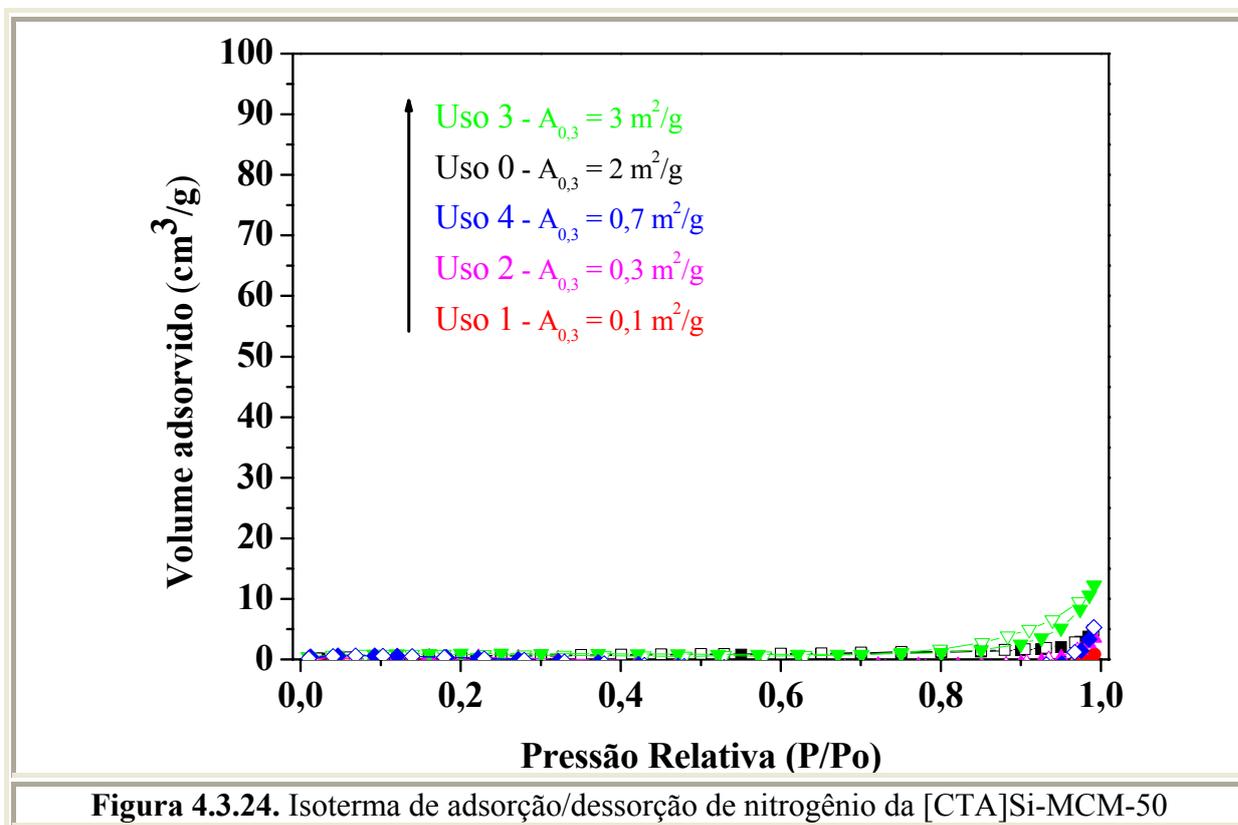


Tabela 4.3.11. Cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro dos poros (D_p) e o volume dos poros (V_p) da [CTA]Si-MCM-50.

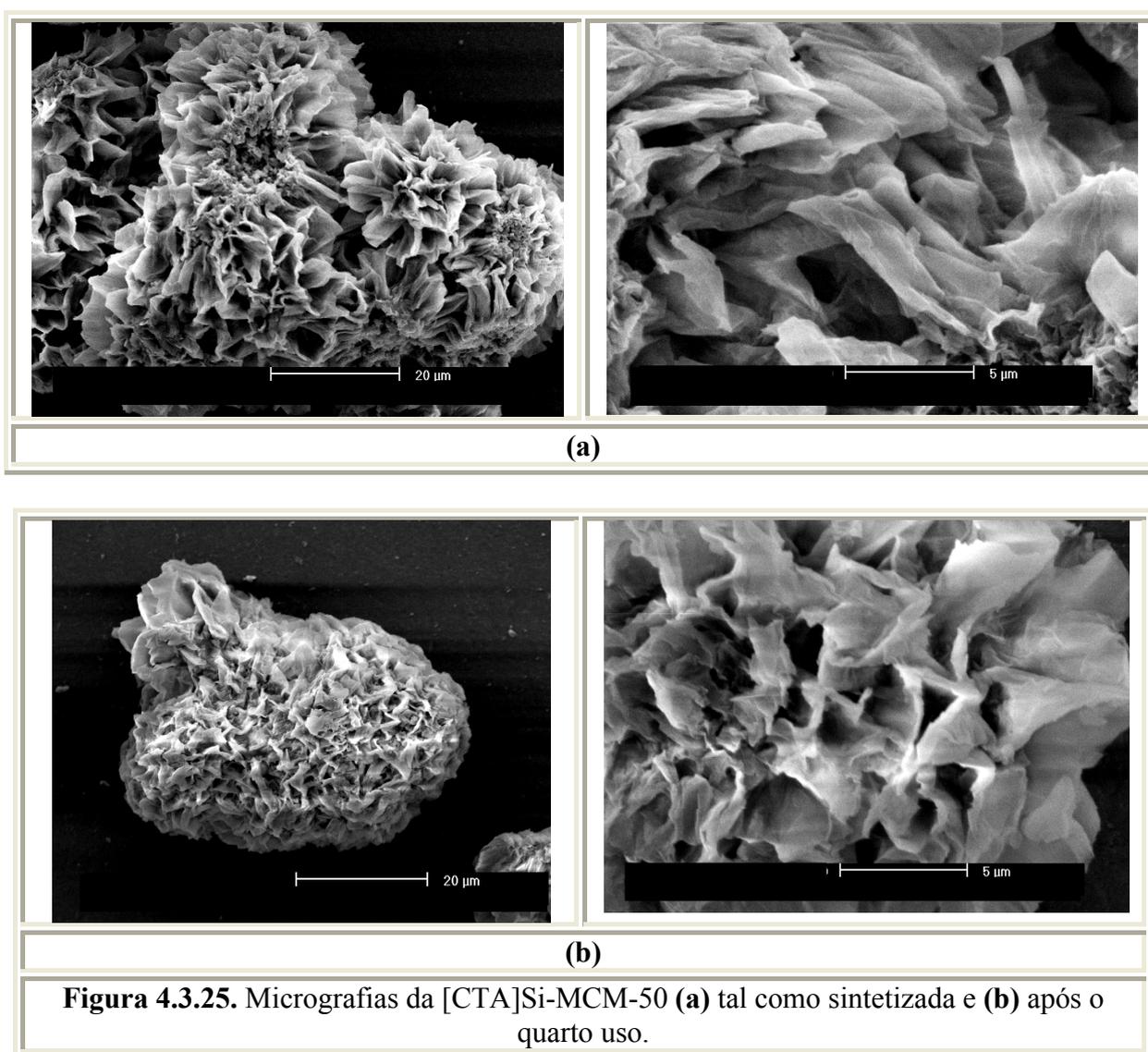
[CTA]Si-MCM-50	$A_{0,3}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($10^{-2} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Uso 0	2	-	0,58
Uso 1	0,1	-	0,04
Uso 2	0,3	-	0,40
Uso 3	0,3	-	0,44
Uso 4	0,7	-	0,50
Calcina	438	3,66	33,78

Observa-se na Tabela 4.3.11 que a [CTA]Si-MCM-50 tal como sintetizada apresenta um baixa área superficial com diâmetros de poros com distribuição bimodal de 2,22 e 5,85 nm

e volume de poros $0,0058 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Conforme explicado anteriormente, os poros da [CTA]Si-MCM-50 são bloqueados pela própria sílica, fazendo com que a área superficial diminua com o uso dos catalisadores.

e) Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.3.25 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da [CTA]Si-MCM-50 (a) tal como sintetizada e (b) após o quarto uso.



Pela Figura 4.3.25, observa-se que [CTA]Si-MCM-50 sintetizada pelo método de Doyle e colaboradores (2006) não possui uma morfologia homogênea, com partículas formadas lâminas retorcidas de sílica. É interessante notar que apesar do mesmo gel de

síntese, mas com tratamentos hidrotérmicos distintos, a morfologia da [CTA]Si-MCM-50 é completamente diferente da morfologia da [CTA]Si-MCM-48 (Figura 4.3.19). Após o quarto uso, verifica-se o menor tamanho das lâminas de sílica das partículas (Figura 4.3.25 (b)), possivelmente, causado pelo atrito com outras partículas ou a paredes do reator durante a transesterificação.

4.3.3.4. Comparação entre a estabilidade catalítica dos materiais

Os catalisadores M41S se mostraram altamente ativos no primeiro uso da transesterificação, com conversões em torno de 80 %, conforme apresentado na Figura 4.3.26.

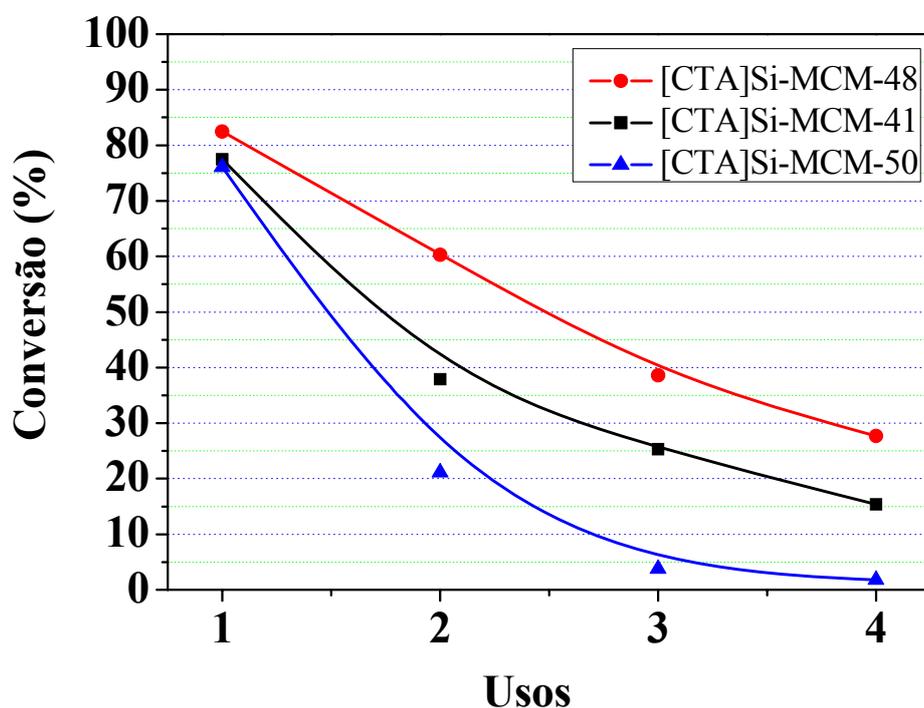


Figura 4.3.26. Comparação da atividade dos catalisadores M41S, na transesterificação de acetato de etila com metanol (1:6), 10 % (m/m), 50 °C, 2 h de reação.

A [CTA]Si-MCM-41 apresentou uma alta atividade catalítica, porém devido à lixiviação dos cátions CTA^+ o material perde lentamente sua atividade, mas conservando a organização mesoporosa da estrutura de sílica. As micrografias mostraram que as partículas sofrem alterações após a reação.

A [CTA]Si-MCM-48 mostrou a maior atividade e estabilidade como catalisador na transesterificação, como apresentado na Figura 4.3.24. A maior atividade, provavelmente, é devido à maior quantidade de ânions siloxi expostos pela superfície do material e pela geometria cúbica. Após a transesterificação não foi notado alteração na morfologia das partículas e a estrutura de sílica foi conservada

A [CTA]Si-MCM-50 apresentou, inicialmente, uma alta atividade na transesterificação. Devido à estrutura lamelar, os cátions CTA^+ são facilmente lixiviados durante a reação, causando o colapso da estrutura de sílica com a completa perda da organização do material. Entretanto, grande quantidade do material orgânico ainda é conservado em sua estrutura, conforme apresentado na Figura 4.3.22.

4.3.4. Teste de lixiviação

A Tabela 4.3.12 apresenta os resultados da conversão e seletividade para o teste de lixiviação realizado com a [CTA]Si-MCM-48.

Catalisador	Conversão* (mol %)	Seletividade (mol %)		
		Biodiesel	Monoglicerídeos	Diglicerídeos
[CTA]Si-MCM-48 (tal como sintetizado)	44	74	9	17
[CTA]Si-MCM-48 lixiviado	25	55	7	38
Etanol utilizado na lixiviação	13	40	7	53

*Condição da transesterificação com óleo de canola: temperatura de 79 °C; razão molar etanol/óleo de canola: 18; massa de catalisador: 1 %; tempo de reação: 5 h.

Pela Tabela 4.3.12 observa-se que a reação com a [CTA]Si-MCM-48 (tal como sintetizada), nas condições descritas, esta apresentou um conversão de 44 %. A conversão com o catalisador [CTA]Si-MCM-48 lixiviado resultou em uma conversão de 25 %; a menor conversão observada foi causada pela lixiviação dos cátions CTA para o etanol. A avaliação do etanol utilizado no teste de lixiviação apresentou uma conversão de 13 %, este resultado mostra que a reação não ocorre apenas na fase heterogênea; os cátions CTA lixiviados para o etanol, possivelmente formam a espécie $\text{CTA}^+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ que é ativa na transesterificação. Portanto, a reação de transesterificação catalisada pelos híbridos M41S, sem uma prévia estabilização dos cátions CTA, ocorre tanto na fase heterogênea quanto na homogênea.

CAPÍTULO V

Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as propriedades básicas e catalíticas da peneiras moleculares híbridas da família M41S tal como sintetizadas. Estes catalisadores foram ativos nas reações de transesterificações de ésteres simples e com óleos vegetais.

O método de Cheng e colaboradores (1997) para a síntese da [CTA]Si-MCM-41 e o método de Doyle e colaboradores (2006) para a síntese da [CTA]Si-MCM-48 e da [CTA]Si-MCM-50 resultaram em materiais com boa organização.

As avaliações catalíticas mostram que os catalisadores heterogêneos M41S possuem força básica suficiente para a transesterificação tanto de monoésteres quanto de óleos vegetais, devido à presença do ânion siloxi na superfície do material, possivelmente, na boca dos poros.

O teste de lixiviação mostrou que o etanol lixívia os cátions CTA formando a espécie $\text{CTA}^+\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ que é ativa na transesterificação, de forma que a catálise utilizando os catalisadores M41S sem uma prévia estabilização ocorre tanto na forma heterogêneo quanto na homogênea.

A [CTA]Si-MCM-41 apresentou uma alta atividade catalítica, porém devido à lixiviação dos cátions CTA^+ o material perde lentamente sua atividade, porém conserva a organização mesoporosa da estrutura de sílica. As micrografias mostraram que as partículas sofrem alterações após a reação.

A [CTA]Si-MCM-48 foi o material que apresentou a maior atividade e estabilidade catalítica, provavelmente, devido à maior quantidade de ânions siloxi expostos pela superfície do material e pela geometria cúbica. Após a reação esse material conservou a morfologia e a organização mesoporosa da sílica.

A [CTA]Si-MCM-50 apresentou, inicialmente, uma alta atividade na transesterificação, mas, devido a estrutura lamelar, os cátions CTA^+ são facilmente lixiviados durante a reação, causando o colapso da estrutura de sílica e perdendo completamente a organização do material. Entretanto, devido ao bloqueio dos sítios ativos causado pelo colapso da estrutura de sílica, grande quantidade do material orgânico ainda é conservada em sua estrutura, porém inacessível pelos reagentes.

CAPÍTULO VI

Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Otimização da síntese dos catalisadores M41S para aumentar a organização com o intuito de aumentar atividade dos materiais.
2. Utilizar o planejamento de experimentos e substituindo do TMAOH pelo NaOH com o intuito de reduzir os custos da síntese da [CTA]Si-MCM-41.
3. Estudar de formas para aumentar a estabilização dos cátions no interior dos catalisadores M41S, como a adição de um monômero para posterior polimerização.
4. Sintetizar os catalisadores com núcleo inerte (suporte), pois como os sítios básicos encontram-se na superfície externa. Isto diminuiria o custo da síntese dos catalisadores pela diminuição da quantidade surfactante empregado.
5. Estudar de outras reações que necessitem de sítios ativos básicos, para novas aplicações dos catalisadores.

Referências Bibliográficas

- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 373-380, 1951.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- BEHRENS, P.; GLAUE, A.; HAGGENMTILLER, C.; SCHECHNER, G., Structure-directed materials syntheses Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas. *Solid State Ionics*, v. 101-103, p. 255-260, 1997.
- BLIN, J. L.; SU, B. L. Tailoring pore size of ordered mesopous silicas using one two organic auxiliaries as expanders. *Langmuir*, v. 18, p. 5303-5308, 2002.
- BRINKER, C.J. Porous inorganic materials. *Current Opin. Sol. State & Mater. Sci.*, v. 1, p. 798 – 805, 1996.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CAI, Q.; LIN, W. Y.; XIAO, F. S.; PANG, W. Q.; CHEN, X. H.; ZOU, B. S., The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 32 , p. 1–15, 1999.
- 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, p. 193, 1997.
- CORMA, A., Inorganic Solid Acids and their use in Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.*, v. 95, p. 559-624, 1995.
- CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PÉREZ-PARIENTE, J.; SÁNCHEZ, F. Preparation and properties of Ti-containing MCM-41. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 84, p. 69 – 75, 1994.
- CORMA, C. A.; IBORRA S. C.; MIGUEL, S.; PRIMO, M. J., Procedimiento y catalizadores para la obtención selectiva de ésteres de ácidos grasos. *ES2124166*, 1999.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2. ed. EUA: Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., p.55, ISBN 0-201-01174-3, 1967.
- DIAS, S. C. L., Resumo da Linha de Pesquisa: *Síntese e Aplicações da Peneira Molecular MCM-41*. Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília. Disponível em: <<http://www.unb.br/iq/labcatálise/arquivos/MCM.htm>> Acesso em: 25 set. 2008.
- DOYLE, A.M.; AHMED, E.; HODNETT, B. K., The evolution of phases during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48. *Catal.Today*, v. 116, p. 50-55, 2006.
- GOMES, E. L., Síntese de peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica. *Tese de doutorado* - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

- GRUN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 207–216, 1999.
- HAMAD, B.; PERARD, A.; FIGUERAS, F.; RATABOUL, F.; PRAKASH, S.; ESSAYEM, N., Zirconia modified by Cs cationic exchange: Physico-chemical and catalytic evidences of basicity enhancement, *Journal of Catalysis*, v. 269, p. 1–4, 2010.
- HOLMES, S.M.; ZHOLOBENKO, V.L.; THURSFIELD, A.; PLAISTED, R.J.; CUNDY, C.S.; DWYER, J., In situ FTIR study of the formation of MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 94, n. 14, p. 2025 – 2032, 1998.
- HUO, Q.; MARGOLESE, D.L.; CIESLA, U.; LEONOWICZ, M.E.; FENG, P.; GIER, T.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHEMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D., Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.*, v. 6, p. 1176-1191, 1994.
- INTRATEC, *Biodiesel Business Plan*, 200p., 2006, Disponível em: <www.intratec.us/br/>. Acesso em: jun 2008.
- KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, v. 359, p. 710 – 712, out. 1992.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. A unified interpretation of high-temperature pore size expansion process in MCM-41 mesoporous silicas. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 4590 – 4598, 1999.
- KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y., Organic-silicate Hybrid Catalysts Based on Various Defined Structures for the Knoevenagel Condensation. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 70, p. 135-149, 2004.
- KUBOTA, Y.; IKEYA, H.; SUGI, Y.; YAMADAA, T.; TATSUMI, T., Organic-inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for Michael reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 249, p. 181–190, 2006.
- LACOME, T.; HILLION, G.; DELFORT, B.; REVEL, R. LOPORQ, S.; ACAKPO, G., Process for transesterification of vegetable or animal oils using heterogeneous catalysts based on titanium, zirconium or antimony and aluminium, *US 2005/0266139 A1*, 2005.
- LECLERCQ, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C., Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 78, p. 1161-1165, 2001.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U., Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. *Quim. Nova*, v. 24, p. 885-892, 2001.
- MA, F.; HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MARTINS, L. Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica. *Tese de doutorado*. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. 2008.

- MARTINS, L.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R.; BARGIELA, P.; CARDOSO, D., Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. *Applied Catalysis A: General*, v. 312, p.77–85, 2006.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D., Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 106, p. 8–16, 2007
- MONTEIRO, J. F.; VELOSO, C. O. Zeólitas Básicas: Caracterização e Aplicações à Catálise. *Actas del XIII Congreso Argentino de Catálise y del 2º Congreso de Catálise do Mercosul*, Córdoba, Argentina, 2003.
- ØYE, G.; SJÖBLOMA, J.; STÖCKER, M., A multivariate analysis of the synthesis conditions of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 34, p.291-299, 2000.
- ØYE, G.; SJÖBLOMA, J.; STÖCKER, M., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 89-90, p. 439-466, 2001.
- PÉREZ, C. N.; MORENO, E.; HENRIQUES, C. A.; VALANGE, S.; GABELICA, Z.; MONTEIRO, J. L. F., On the Stability of MCM-41 after Ion-exchange and Impregnation with Cesium Species in Basic Media. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 41, p. 137-148, 2000.
- SANTOS, L. M. N. B. F. estudo termoquímico de algumas β -dicetonas, monotio- β -dicetonas e respectivos complexos metálicos. *Tese de doutorado* – Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 1995.
- SERIO, M. D.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 3009-3014, 2006.
- SERIO, M. D.; TESSER, R.; DIMICCOLI M.; CAMMAROTA, F.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E., Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 239, p.111–115, 2005.
- SHANG-YI, V. L.; RADU, D. R. “Use of functionalized mesoporous silicates to esterify fatty acids and transesterify oils” *US 7,122,688*, 2006.
- SMART, L.; MOORE, E.; *Solid State Chemistry, an Introduction*, Chapman & Hall, Londres, 1992.
- SUPPES, G. J.; BOCKWINKEL, K.; LUCAS, S.; BOTTS, J. B.; MASON, M. H.; HEPPERT, J. A., Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 78, p. 139-145, 2001.
- SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 257, p. 213, 2004.
- VALKENBERG, M. H.; HÖLDERICH, W. F., Preparation and Use of Hybrid Organic-Inorganic Catalysts. *Catal. Rev.*, v. 44, p. 321-374, 2002.

- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresour. Technol.*, v. 92, p. 297-305, 2004.
- VIEIRA, K. M., Preparação e propriedades da zeólita Y contendo cátions alquilamônio lineares. *Dissertação de mestrado* - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- WEITKAMP, J.; HUNGER, M.; RYMSA, U., Base Catalysis on Microporous and Mesoporous Materials: Recent Progress and Perspectives. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 48, p. 255-270, 2001.
- YAMAKAWA, C. K., Estudo dos parâmetros texturais da peneira molecular mesoporosa Si-MCM-41. *Trabalho de Graduação* - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- YANG, C. M.; CHAO, K. J., Functionalization of Molecularly Templated Mesoporous Silica. *J. Chin. Chem. Soc.*, v. 49, p. 883-893, 2002.

Apêndice

Apêndice A – Planilhas para a síntese dos catalisadores

1. [CTA]Si-MCM-41

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J.; <i>J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997 (93) 193.</i> “Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41” Composição otimizada: 1 SiO ₂ : 0,27 CTABr : 0,19 TMAOH : 40 H ₂ O					
Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável independente		
N.º de autoclaves:	1	unidades	Massa de cada autoclave:		30
Massa de Gel	30	g			
Reagentes	Proporção Molar	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Massa Teórica (g)	% mássica	Massa (g) no meio reacional
SiO ₂ -Aerosil 380	1	60,08	60,08	0,067	2,01
CTABr	0,27	364,45	98,40	0,110	3,29
TMAOH	0,19	91,15	17,32	0,019	0,58
H ₂ O total	40	18,02	720,61	0,804	24,12
		Soma=	896,42		30,00

Massas que devem ser pesadas		
TMAOH.5H ₂ O	1,15	g*
CTABr	3,29	g
H ₂ O	23,54	g
SiO ₂	2,01	g

* Obs.: 49,7 % da massa do composto TMAOH.5H₂O corresponde à massa de água

Preparação:				
1. Dissolva	1,15	g de TMA-OH.5H ₂ O e	3,29	g de CTABr em
	23,54	g de água deionizada.		
2. Agite à temperatura de 30 °C até obtenção de solução incolor.				
3. Adicionar lentamente	2,01	g de sílica a esta solução e homogeneizar.		
4. Manter 2 h sob agitação e em seguida colocar			30	g de mistura em
cada uma das	1	autoclaves.		

Envelhecer 24 h a 20 °C, submeter a 150 °C por 2 dias

2. [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50

Composição: 1TEOS : 0,55 CTABr : 0,5 NaOH : 101,4 H₂O
DOYLE, A.M.; AHMED, E.; HODNETT, B. K. Catal.Today
2006, 116, 50-55.

The evolution of phases during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48

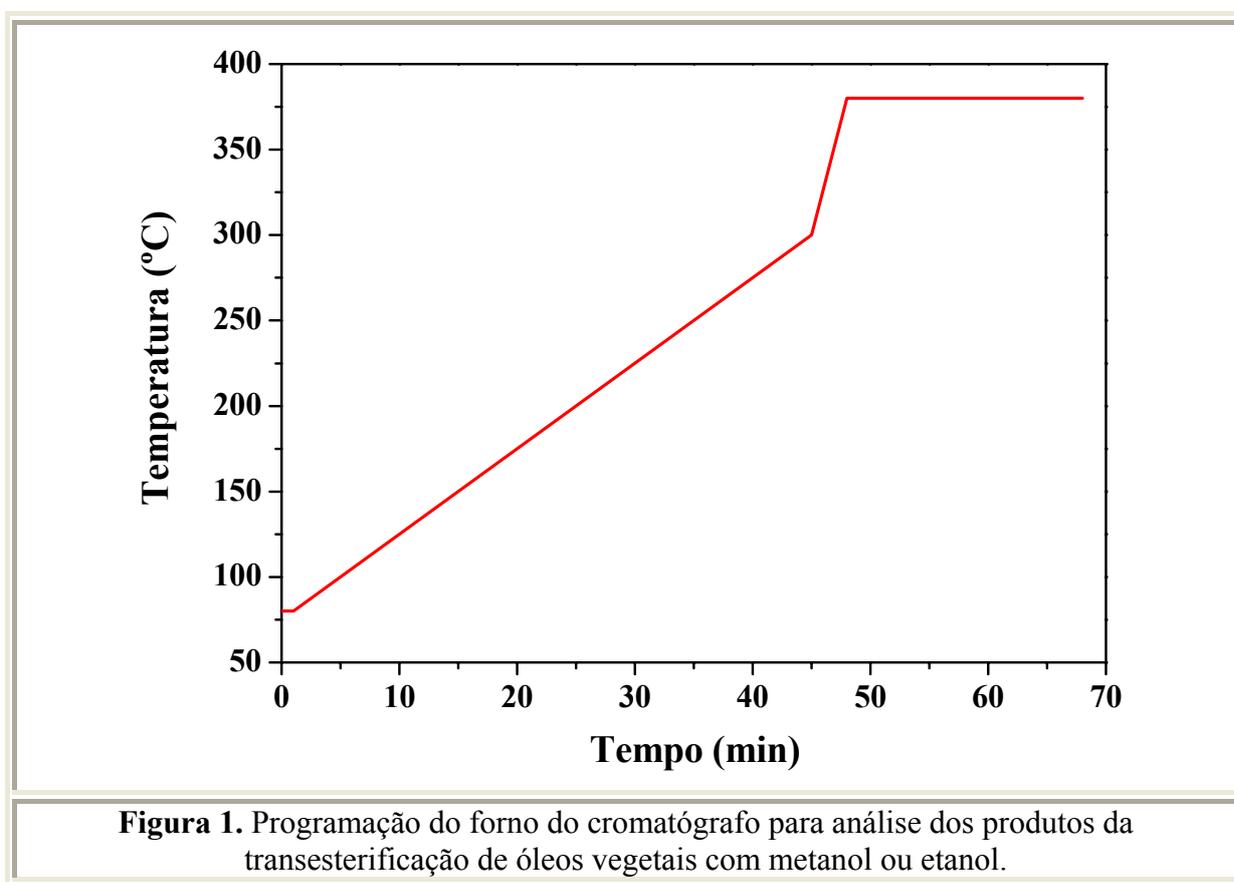
<i>Reagentes</i>				
<i>Direcionador</i>	CTMABr Riedel Hagen			
<i>Fonte de SiO₂</i>	TEOS Acros Organic 98 %			
<i>Outros</i>	H ₂ O e NaOH (Merck)			
Reagente Usado	MM Reagente	Moles de Reagente	Massa de Reagente	Massa Percentual
TEOS	208,44	1,00	208,44	9,24
NaOH	40,00	0,50	20,00	0,89
CTMABr	364,45	0,55	200,45	8,89
H ₂ O	18,02	101,40	1.826,76	80,99
Total			2.255,64	100,00

Número de Autoclaves	1	Massa da Mist. reacional	Fator de Síntese
Massa na Autoclave	10	10,00	0,0044

Reagente Usado	Massa de Reagente (g)
TEOS	0,92
NaOH	0,09
CTMABr	0,89
H ₂ O	8,10
Total	10,00

Apêndice B – Programação do forno do cromatógrafo para análise dos produtos da transesterificação com óleos vegetais

A temperatura do injetor e o detector foram de 280 e 340 °C, respectivamente. A taxa de split foi fixada em 100. A programação da temperatura do forno do cromatógrafo a gás (Figura 1) foi a seguinte: início a 80 °C (1 min), rampa 5 °C.min⁻¹ até 300 °C, depois outra rampa a 25 °C.min⁻¹ até 380 °C (20 min). O tempo total da análise cromatográfica foi de 68 min.



Apêndice C – Cromatograma típico obtido na Transesterificação de óleo vegetal

A Figura 2 apresenta o cromatograma típico obtido na transesterificação de óleo vegetal. A seguir são descritos os picos do cromatograma:

- 1 – Pico referente ao glicerol;
- 2 – Pico referente ao padrão (octadecano);
- 3 – Picos referentes aos ésteres com 16 carbonos;
- 4 – Picos referentes aos ésteres com 18 carbonos;
- 5 – Picos referentes aos ésteres com 20 carbonos;
- 6 – Picos referentes aos monoglicerídeos;
- 7 – Picos referentes aos diglicerídeos;
- 8 – Picos referentes aos triglicerídeos;

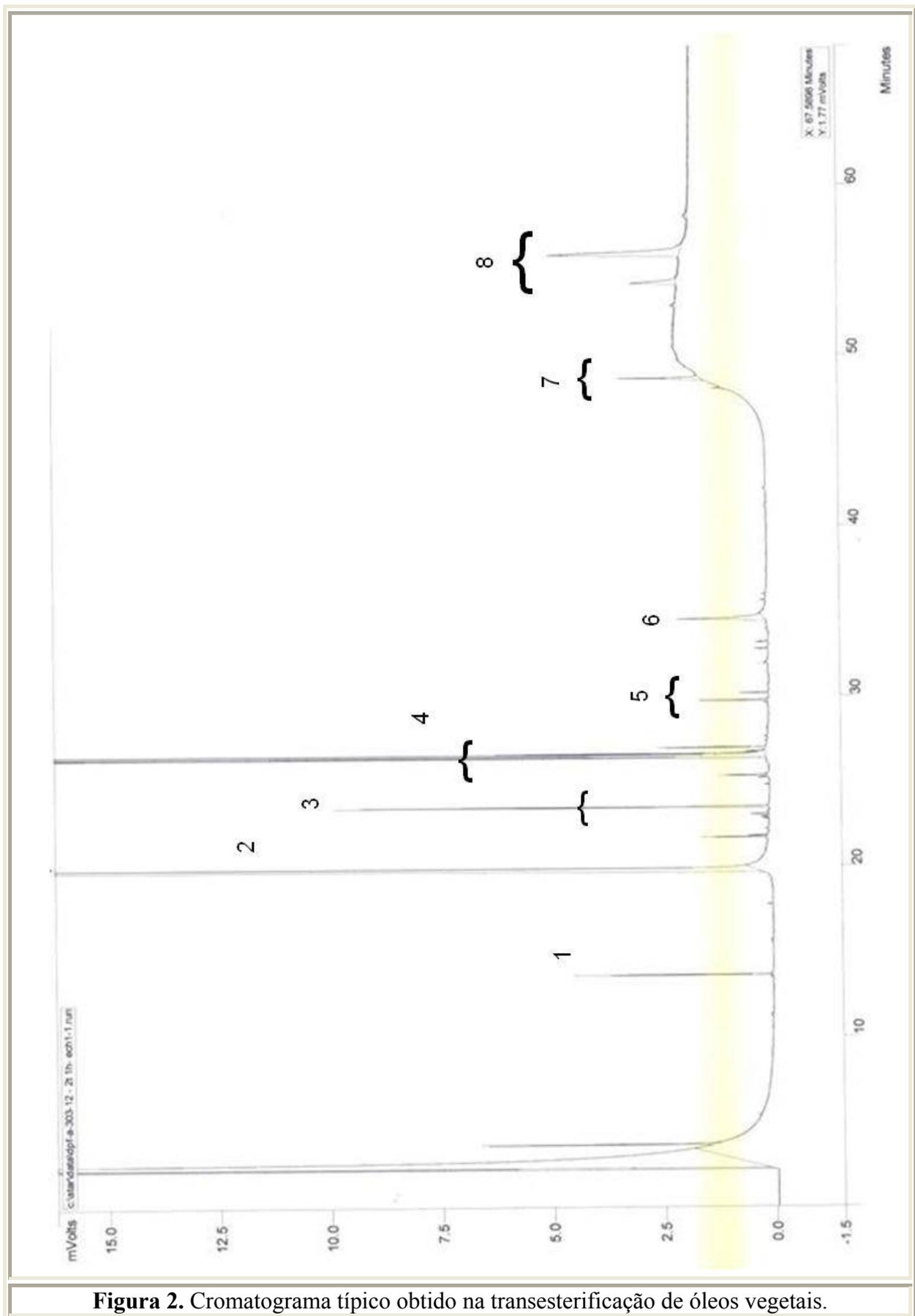


Figura 2. Cromatograma típico obtido na transesterificação de óleos vegetais.

Apêndice D – Resultado das Análises Termogravimétricas**Tabela 1.** Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-41.

[CTA]Si-MCM-41	Regiões (%)				Total	Razão cátion/sílica (m/m)*
	I	II	III	IV		
Uso 0	5,18	33,07	3,70	2,15	44,10	0,66
Uso 1	6,80	27,50	3,20	2,15	39,65	0,51
Uso 2	5,30	22,20	3,00	2,40	32,90	0,38
Uso 3	4,80	19,2	3,60	2,74	30,34	0,33
Uso 4	4,90	18,80	3,50	2,51	29,71	0,32

* Cálculo da massa na faixa de decomposição do material orgânico (região II e III).

Tabela 2. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-48.

[CTA]Si-MCM-48	Regiões (%)				Total	Razão cátion/sílica (m/m)*
	I	II	III	IV		
Uso 0	3,60	46,78	6,08	3,12	59,58	1,31
Uso 1	5,57	35,29	6,00	3,54	50,4	0,83
Uso 2	5,60	31,40	5,95	3,83	46,78	0,70
Uso 3	6,70	27,29	6,44	4,07	44,50	0,61
Uso 4	8,70	25,70	6,02	3,68	44,10	0,57

* Cálculo da massa na faixa de decomposição do material orgânico (região II e III).

Tabela 3. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-50.

[CTA]Si-MCM-50	Regiões (%)				Total	Razão cátion/sílica (m/m)*
	I	II	III	IV		
Uso 0	6,07	48,77	4,08	1,76	60,68	1,33
Uso 1	6,31	38,07	4,01	2,22	50,61	0,86
Uso 2	4,00	35,52	4,90	2,91	47,33	0,71
Uso 3	5,22	31,43	5,12	2,78	44,55	0,63
Uso 4	7,00	29,35	4,98	3,20	44,53	0,62

* Cálculo da massa na faixa de decomposição do material orgânico (região II e III).

Apêndice E – Distribuição dos Diâmetros dos poros dos catalisadores

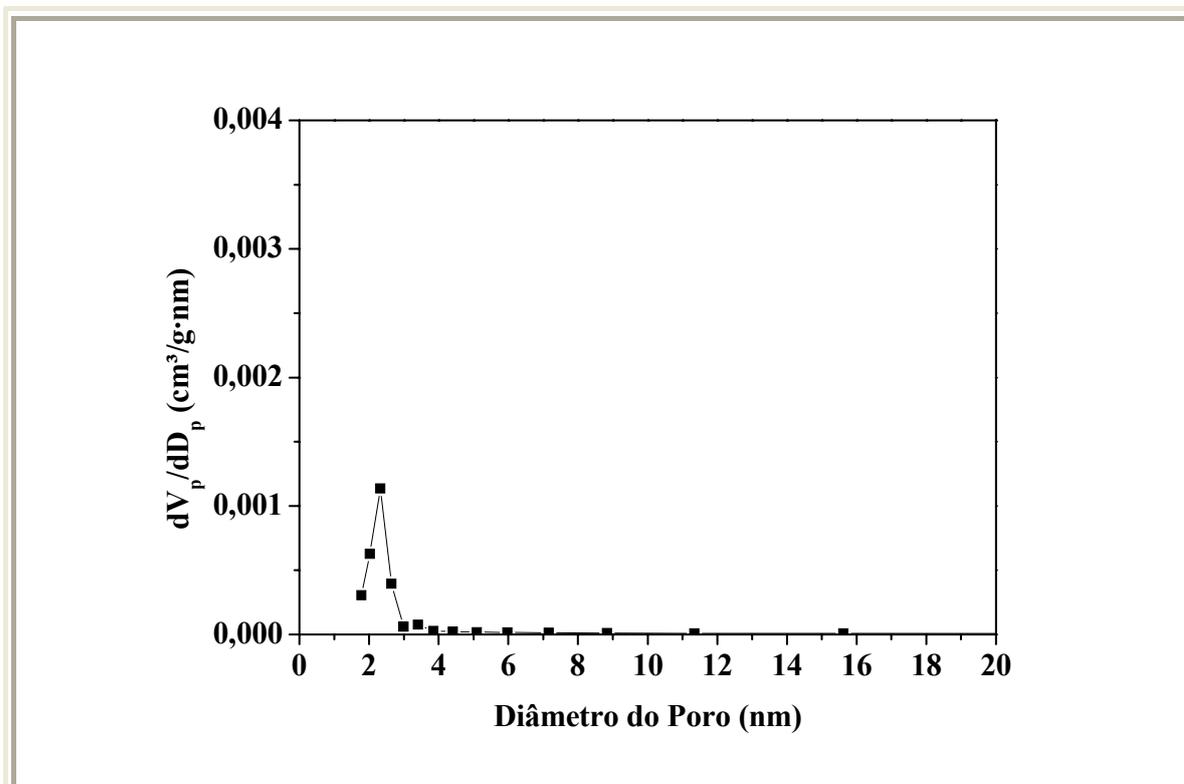


Figura 3. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-41 – Uso 2.

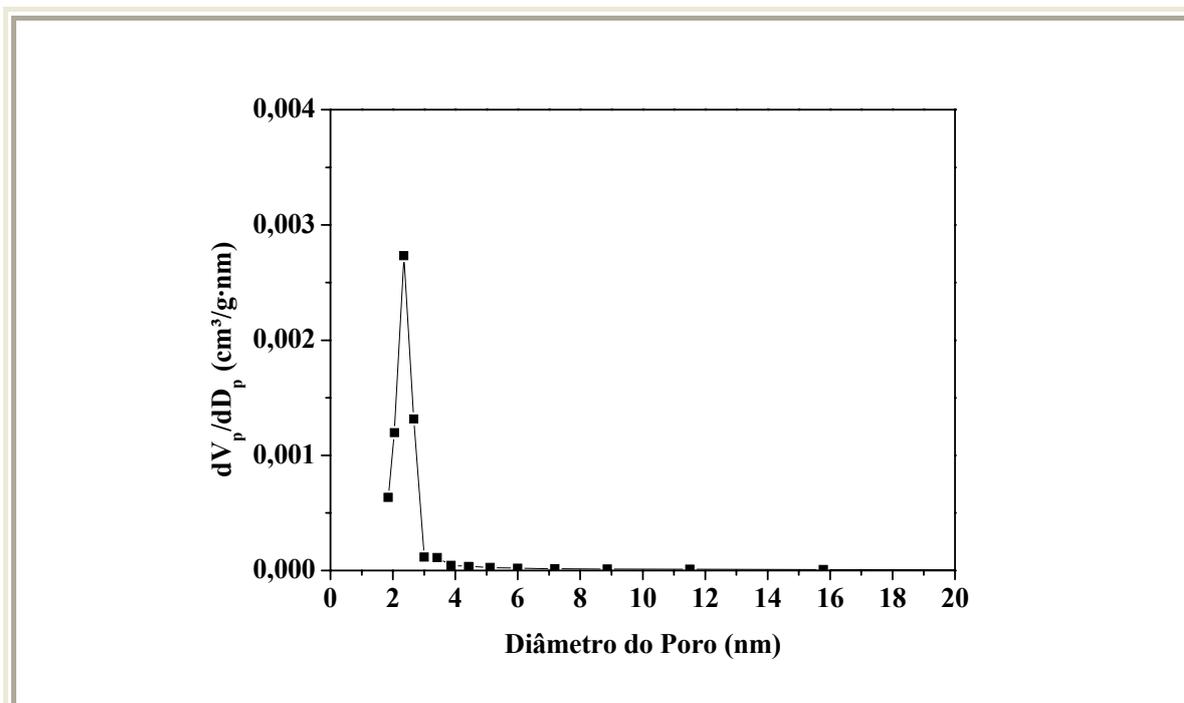


Figura 4. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-41 – Uso 3.

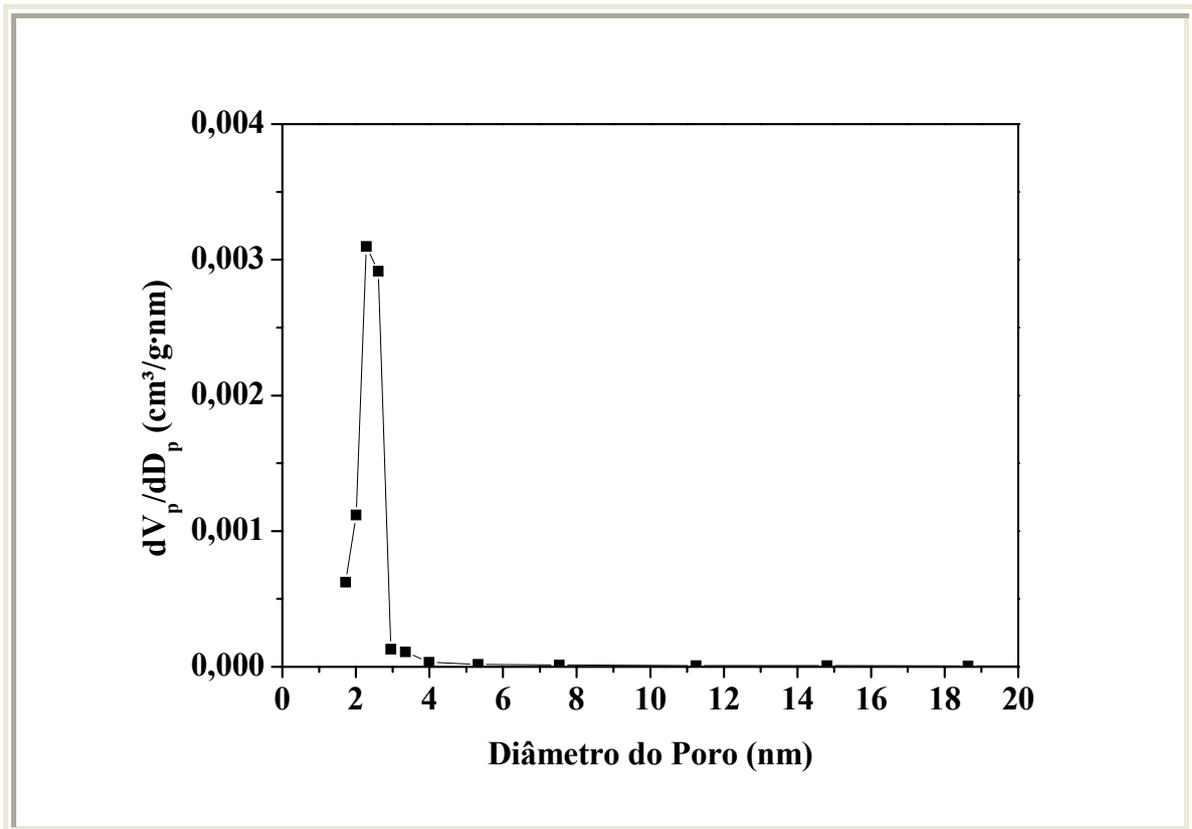


Figura 5. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-41 – Uso 4.

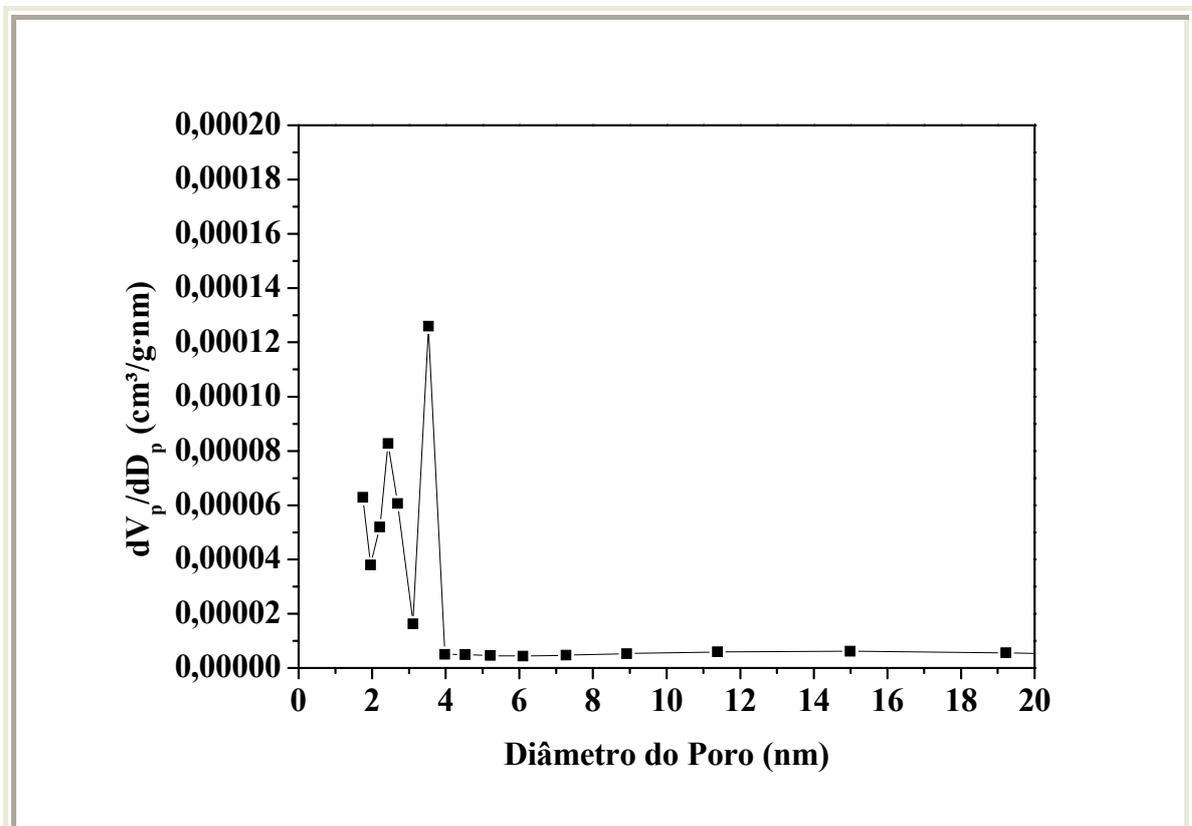


Figura 6. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-48 – Uso 3.

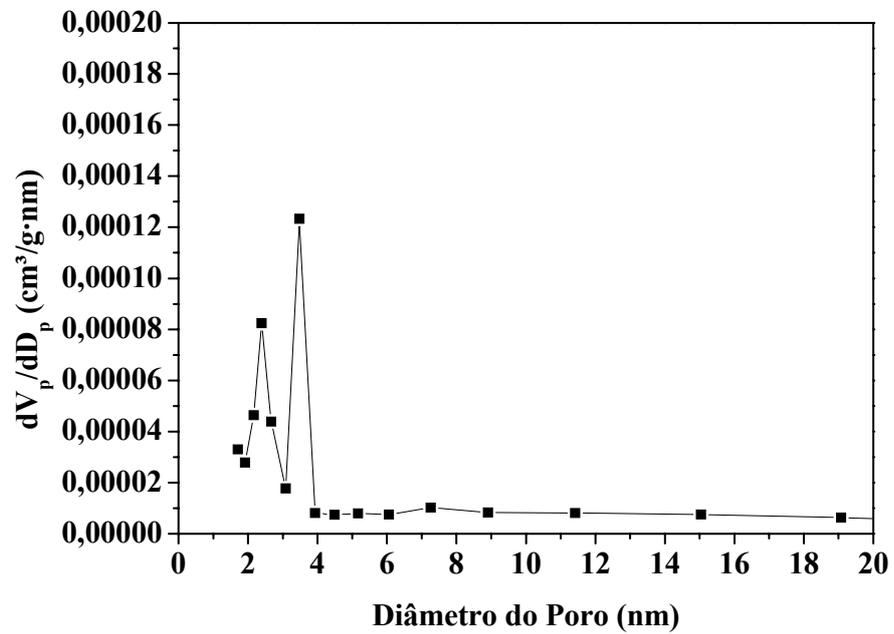


Figura 7. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-48 – Uso 4.

Anexo

Anexo A – Óleo de canola

A colza ou couve-nabiça (*Brassica napus*) é uma planta de cujas sementes se extraem o azeite de colza, utilizado também na produção de biodiesel.

Os principais produtores são a União Européia, o Canadá, os Estados Unidos da América, a Austrália, a China e a Índia. Na Índia, ocupa até 13% do solo cultivável. Segundo o Departamento de Agricultura dos E.U.A., a colza era a terceira fonte de azeite vegetal em 2000, após a soja, e a palma, além de ser a segunda fonte mundial de alimento protéico, ainda que sua importância seja só a quinta parte da soja.

Um conjunto de variedades com níveis menores de ácido erúico e de glucosinolatos foram produzidas no Canadá com o nome Canola, que é uma contração de uma expressão em inglês que quer dizer "azeite canadense de baixo teor ácido", ("Canadian oil, low acid"), mas logo este nome foi aplicado indistintamente a variedades cultivadas de colza, sem importar seus níveis de ácido. No Brasil fica conhecido popularmente como óleo de canola.

A verdade é que as plantas usadas no Canadá para a produção do óleo de canola são cultivadas para produzir uma quantidade muito baixa de ácido erúico e o óleo de Canola é considerado um dos óleos mais saudáveis que existem no mercado. Ele tem um sabor muito leve e é bom para cozinhar ou como tempero para saladas. O óleo de Canola contém ácidos graxos, ômega 6 e ômega 3 - numa proporção de dois por um -, e perde só para o óleo de linhaça em ômega 3. O óleo de Canola é um dos óleos mais saudáveis para o coração e há registro que ele reduz níveis de colesterol e mantém as plaquetas saudáveis.

Como muitas fontes de óleos vegetais com significativo teor de moléculas de ácidos graxos, de baixo custo de produção e alta rentabilidade, além de permitir a produção extensiva, a colza tem sido estudada e já usada para a produção de biodiesel. Após a transesterificação com metanol ou etanol, obtêm-se ésteres metílicos ou etílicos com características comparáveis às do diesel derivados do petróleo. Com adequadas otimizações das condições do processo, como temperatura, concentração de catalisador, razão molar metanol/óleo, tempos de reação, permite obter rendimentos em éster próximos dos 100%.

COLZA, Wikipédia. Disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Colza>>. Acesso em 15 agosto 2010.

Lista de Figuras

Figura 2.1. Tipos de seletividade com peneiras moleculares (SMART; MOORE, 1992 <i>apud</i> LUNA; SCHUCHARDT, 2001)	18
Figura 2.2. Zeólita (a) do tipo A (estrutura LTA) e (b) do tipo X (estrutura FAU).....	19
Figura 2.3. Esquema representativo dos materiais M41S e seus respectivos difratogramas de raios X, com os índices de Miller e as distâncias interplanares (a) MCM-41 (b) MCM-48 e (c) MCM-50. (BECK <i>et al.</i> , 1992; BEHRENS <i>et al.</i> , 1997).	20
Figura 2.4. Micela de surfactante catiônico (CTA ⁺).	21
Figura 2.5. Mecanismos ideais propostos por Beck e colaboradores (1992) para a formação da MCM-41: (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo Cooperativo.	22
Figura 2.6. Reações de condensação de Claisen-Schmidt.....	25
Figura 2.7. Reações de condensação de Knoevenagel, estudadas por Kubota e colaboradores (2004) e Martins e colaboradores (2006).	25
Figura 2.8. [CTA]Si-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA ⁺ ...	26
Figura 2.9. Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador [CTA]Si-MCM-41 (Martins <i>et al.</i> , 2006).....	27
Figura 2.10. Conversão do butiraldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador [C _n TA]Si-MCM-41 (MARTINS <i>et al.</i> , 2007).....	28
Figura 2.11. Periodicidade da fase mesoporosa de sílica da [CTA]Si-MCM-41 (a) material bem organizado (b) material com baixa organização (MARTINS <i>et al.</i> , 2007).	28
Figura 2.12. Transesterificação de um triglicerídeo (éster) com um monoálcool.....	29
Figura 2.13. Etapas envolvidas na reação de transesterificação com álcoois na presença de catalisadores básicos (MA <i>et al.</i> , 1999).....	30
Figura 3.1. Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma (BRINKER, 1996).....	37
Figura 3.2. Parâmetros estruturais do arranjo mesoporoso hexagonal: d ₁₀₀ corresponde à distância interplanar entre os planos (100), obtida através da Lei de Bragg; a _H , é parâmetro de rede; D _p é o diâmetro de poro; t é a espessura da parede.....	38
Figura 3.3. Reação de transesterificação de um monoéster etílico com metanol.....	43
Figura 3.4. Reação de transesterificação do acetato de metila com etanol.	43

Figura 3.5. Representação esquemática do sistema reacional contendo 6 reatores de 2 mL cada, lacrados hermeticamente. (a) e (b) Sistema reacional sendo montado e (c) reatores agitados magneticamente e imersos em banho termostatzado (MARTINS, 2008).....	43
Figura 3.6. Reator utilizado na transesterificação de óleos vegetais.....	44
Figura 3.7. Reator utilizado para testes cinéticos e na avaliação da estabilidade dos catalisadores M41S na transesterificação de monoésteres (MARTINS, 2008).....	46
Figura 4.1.1. Difratomogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-41: (a) tal como sintetizada e (b) Si-MCM-41 obtida por Beck e colaboradores (1992).	49
Figura 4.1.2. Difratomogramas de raios X da Si-MCM-41 (calcinação).....	49
Figura 4.1.4. Micrografia da [CTA]Si-MCM-41 obtida por MET: (a) vista da boca dos poros, na direção [001], com arranjo mesoporoso hexagonal e (b) vista dos poros com padrão paralelo, na direção [010].	50
Figura 4.1.5. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-41: a massa em função da temperatura e a derivada da massa pela temperatura (dm/dT).....	51
Figura 4.1.6. (a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da Si-MCM-41 (calcinação) e (b) distribuição do diâmetro de poros.....	53
Figura 4.1.7. Difratomogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-48: (a) tal como sintetizada e (b) Si-MCM-48 obtida por Beck e colaboradores (1992).	54
Figura 4.1.8. Difratomogramas de raios X da Si-MCM-48 (calcinação).....	55
Figura 4.1.9. Micrografia da [CTA]Si-MCM-48 obtida por MEV em duas ampliações diferentes.....	56
Figura 4.1.10. Micrografia da [CTA]Si-MCM-48 obtida por MET: (a) vista da boca dos poros e (b) vista dos poros em pelo ao menos três direções diferentes.....	56
Figura 4.1.11. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-48: a massa em função da temperatura e a derivada da massa pela temperatura (dm/dT).....	57
Figura 4.1.12. (a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da Si-MCM-48 (calcinação) e (b) distribuição do diâmetro de poros.....	58
Figura 4.1.13. Difratomogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-50 (a) sintetizada e calcinação e da (b) [CTA]Si-MCM-50 obtida por Beck e colaboradores (1992).	59
Figura 4.1.14. (a) [CTA]Si-MCM-50 tal como sintetizada e após a calcinação (colapso da estrutura) (b) difratogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-50 calcinação.....	60
Figura 4.1.15. Micrografia da [CTA]Si-MCM-50 obtida por MEV vista em duas ampliações diferentes.....	60

Figura 4.1.16. Micrografia da [CTA]Si-MCM-50 obtida por MET.....	61
Figura 4.1.17. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-50: a massa em função da temperatura e a derivada da massa pela temperatura (dm/dT).....	62
Figura 4.1.18. (a) Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio da Si-MCM-50 (calcinação) e (b) distribuição do diâmetro de poros.....	63
Figura 4.2.1. Espectro de XPS da linha O1s: (a) amostras tal como sintetizadas e (b) amostras calcinadas; (1) Si-MCM-41, (2) Si-MCM-48 e (3) Si-MCM-50.....	64
Figura 4.2.2. Representação esquemática do ânion siloxi e do cátion CTA ⁺	65
Figura 4.2.3. Energia de ligação O1s em função do catalisador.....	65
Figura 4.2.4. Calor de adsorção de CO ₂ em função da quantidade de CO ₂ adsorvido a 30 °C.....	67
Figura 4.2.5. Quantidade de CO ₂ adsorvido em função da pressão do sistema a 30 °C.....	68
Figura 4.3.1. Conversão de acetato de etila em função do tempo empregando o catalisador [CTA]Si-MCM-41. Razão molar metanol/acetato de etila igual a 6 e temperatura de 50 °C.....	73
Figura 4.3.2. Reação de transesterificação do acetato de etila com metanol.....	74
Figura 4.3.3. Conversão de acetato de etila em função do tempo empregando 2 % em massa dos catalisadores híbridos M41S. Razão molar metanol/acetato de etila igual a 6 e temperatura de 50 °C.....	74
Figura 4.3.4. (a) Conversão de acetato de etila empregando 2 % (m/m) para razões metanol/acetato de etila igual a 6 a 50 °C e com 1h de reação (b) difratogramas de raios X dos catalisador.....	75
[C _n TA]Si-MCM-41 (n = 10, 12, 14 e 16).....	75
Figura 4.3.5. Conversão de monoésteres empregando os catalisadores [CTA]Si-MCM-41 para diferentes razões álcool/éster a 40 °C e com 3 h de reação.....	77
Figura 4.3.6. Conversão de acetato de etila empregando outros catalisadores básicos, com 10 % de catalisador, razão molar metanol/acetato de etila igual a 6, 50 °C e 9 h de reação.....	78
Figura 4.3.7. Reação da transesterificação de triglicerídeos a biodiesel: (a) reação de conversão de triglicerídeos a biodiesel e diglicerídeos; (b) reação de conversão de diglicerídeos a biodiesel e monoglicerídeos; (c) reação de conversão de monoglicerídeos a biodiesel e glicerol;.....	79
Figura 4.3.8. Cinética da transesterificação do óleo de canola com etanol a 79°C, com 1% da [CTA]Si-MCM-48.....	81

Figura 4.3.9. Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol (1:6) em função do uso do catalisador [CTA]Si-MCM-41; 10 % (m/m), 50 °C, 2 h de reação.	82
Figura 4.3.10. Difratoogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-41 tal como sintetizada e após os sucessivos usos.	83
Figura 4.3.11. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-41: (a) a perda de massa em função da temperatura e (b) a derivada da perda de massa.	86
Figura 4.3.12. Lixiviação dos cátions orgânicos presentes na boca dos poros da [CTA]Si-MCM-41 (MARTINS <i>et al.</i> , 2006)	87
Figura 4.3.13. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da [CTA]Si-MCM-41.....	88
Figura 4.3.14. Micrografias da [CTA]Si-MCM-41 (a) tal como sintetizada e (b) após o quarto uso.	89
Figura 4.3.15. Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol (1:6) em função do uso do catalisador [CTA]Si-MCM-48; 10 % (m/m), 50 °C, 2 h de reação.	90
Figura 4.3.16. Difratoogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-48 tal como sintetizada e após os sucessivos usos.	91
Figura 4.3.17. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-48: (a) a perda de massa em função da temperatura e (b) a derivada da perda de massa.	93
Figura 4.3.18. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da [CTA]Si-MCM-48.	94
Figura 4.3.19. Micrografias da [CTA]Si-MCM-48 (a) tal como sintetizada e (b) após o quarto uso	96
Figura 4.3.20. Conversão na transesterificação do acetato de etila com metanol (1:6) em função do uso do catalisador [CTA]Si-MCM-50; 10 % (m:m), 50 °C, 2 h de reação.	97
Figura 4.3.21. Difratoogramas de raios X da [CTA]Si-MCM-50 tal como sintetizada e após os sucessivos usos.	98
Figura 4.3.22. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-50: (a) a perda de massa em função da temperatura e (b) a derivada da perda de massa.	100
Figura 4.3.23. Fechamento dos poros da [CTA]Si-MCM-50.	101
Figura 4.3.24. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da [CTA]Si-MCM-50	102
Figura 4.3.25. Micrografias da [CTA]Si-MCM-50 (a) tal como sintetizada e (b) após o quarto uso.	103
Figura 4.3.26. Comparação da atividade dos catalisadores M41S, na transesterificação de acetato de etila com metanol (1:6), 10 % (m/m), 50 °C, 2 h de reação.	104

Figura 1. Programação do forno do cromatógrafo para análise dos produtos da transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol.	116
Figura 2. Cromatograma típico obtido na transesterificação de óleos vegetais.	118
Figura 3. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-41 – Uso 2.	120
Figura 4. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-41 – Uso 3.	120
.....	121
Figura 5. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-41 – Uso 4.	121
Figura 6. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-48 – Uso 3.	121
Figura 7. Distribuição do diâmetro de poros da [CTA]Si-MCM-48 – Uso 4.	122

Lista de Tabelas

Tabela 4.2.1. Quantificação da perda de massa obtida pela termogravimetria.	71
Tabela 4.2.2. Cálculo da razão molar CO ₂ /CTA.	71
Tabela 4.3.1. Transesterificação do óleo de canola com etanol.....	79
Tabela 4.3.2. Transesterificação do óleo de canola com metanol utilizando a [CTA]Si-MCM-48.....	80
Tabela 4.3.3. Organização Relativa (OR) e parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) da [CTA]Si-MCM-41.....	84
Tabela 4.3.4. Quantificação da perda de massa obtida pela termogravimetria da [CTA]Si-MCM-41.....	85
Tabela 4.3.5. Cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro (D_p) dos poros e o volume dos poros (V_p) da [CTA]Si-MCM-41.....	87
Tabela 4.3.6. Organização Relativa (OR) e parâmetro de arranjo cúbico (a_C) da [CTA]Si-MCM-48.....	92
Tabela 4.3.7. Quantificação da perda de massa obtida pela termogravimetria da [CTA]Si-MCM-48.....	92
Tabela 4.3.8. Cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro dos poros (D_p) e o volume dos poros (V_p) da [CTA]Si-MCM-48.....	95
Tabela 4.3.9. Organização Relativa (OR) e parâmetro de arranjo lamelar (a_L) da [CTA]Si-MCM-50.....	99
Tabela 4.3.10. Quantificação da perda de massa obtida pela termogravimetria da [CTA]Si-MCM-50.....	99
Tabela 4.3.11. Cálculos da área superficial ($A_{0,3}$), o diâmetro dos poros (D_p) e o volume dos poros (V_p) da [CTA]Si-MCM-50.....	102
Tabela 4.3.12. Transesterificação do óleo de canola com etanol.....	105
Tabela 1. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-41.....	119
Tabela 2. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-48.....	119
Tabela 3. Termogravimetria da [CTA]Si-MCM-50.....	119