



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

Propriedades da sílica CTA-MCM-41  
contendo metacrilatos e seu emprego na  
transesterificação de monoéster

Jailson Arruda de Araújo

São Carlos  
2013

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

Propriedades da sílica CTA-MCM-41  
contendo metacrilatos e seu emprego na  
transesterificação de monoéster

Jailson Arruda de Araújo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química da Universidade Federal de  
São Carlos, área de Reatores Químicos Heterogêneos e  
Catálise, como parte dos requisitos para a obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos-SP-Brasil  
2013

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

A663ps

Araújo, Jailson Arruda de.

Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilatos e seu emprego na transesterificação de monoéster / Jailson Arruda de Araújo. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

167 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Catálise heterogênea. 2. MCM-41. 3. Sílica híbrida. 4. Transesterificação. 5. Biodiesel. I. Título.

CDD: 660.2844 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JAILSON ARRUDA DE ARAÚJO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 07 DE MARÇO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso  
**Orientador / UFSCar**



Sibeles Berenice Castellã Pergher  
**UFRN**



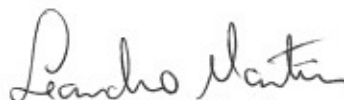
Simoni Margaret Plentz Meneghetti  
**UFAL**



Heloise de Oliveira Pastore  
**UNICAMP**



Denilson Rabelo  
**UFG**



Leandro Martins  
**UNESP**

*Dedico este trabalho a  
minha mãe,  
Osmarina A. Araújo.*

## *Agradecimentos*

Agradeço

A Deus pela força dada em todos os instantes durante a execução deste trabalho, assim como também a intercessão de Nossa Senhora, Maria Santíssima;

À minha mãe, Osmarina, minha irmã, Adalgisa, meu irmão, Adegilson, meu sobrinho, Allysson e ao meu pai, Antônio (*in memoriam*);

Ao professor Dilson, meu sincero agradecimento pela cumplicidade e dedicação na execução deste trabalho. Admiração, respeito e amizade são meus sentimentos a quem me fez enxergar e praticar o Método Científico;

Às amigas Ivana e Fernanda que dividiram comigo momentos agradabilíssimos durante o desenvolvimento do tema;

Aos amigos e colegas que conquistei: Prof.<sup>a</sup> Adriana Ferreira, Prof. Adilson, Ana Paula Marques, André Sato, Adriano Braga, Alano Neto, Alexandre Amormino, Kele, Cinthia, Ana Flávia, Cristhiane Maciel, Cristiane Sierra, Cícero, Cleiton, Kátia, Kleber, Deise, Diana, Diogo, Ediane, Edmilson (Edy), Fagner, Gabriel, Gil, Guilherme, Isabel, Janete, Jorge Pelizoni, José Roberto, Juliana, Letícia, Lana, Laura, Lívia, Luiz Carlos, Marcos, Patrícia Moreira, Patrícia Faustino, Paulo Prieto, Rena Uema, Ricardo, Rodrigo, Silmara, Tatiana, Tatiene, Thiago;

À Claudia, minha amiga, companheira e testemunha de tantos bons e maus momentos;

Ao Prof. Mansur Assaf pelo apoio e suporte na pesquisa sobre biodiesel;

Aos Técnicos Francisco (Espanhol), Rômulo, Alexandra e Oscar pelo apoio técnico e realização das análises;

À Prof.<sup>a</sup> Wilma N. C. Carvalho (UFSC) que de longe torce pelo sucesso de seus ex-alunos, carinhosamente chamados de filhos;

À Prof.<sup>a</sup> Rucilana pelo carinho e momentos felizes em São Carlos;

À Ana Paula, pesquisadora do LIEC/UFSCar pela análise de Espectroscopia na região do infravermelho;

À Luciana (*in memoriam*), Kátia e Raquel, funcionárias da secretaria da PPG-EQ e à Hérica, secretária do LabCat, pela dedicação ao trabalho realizado;

Aos professores Dr. Denilson Rabelo, Dra. Heloise Pastore, Dr. Leandro Martins, Dra. Sibeles Pergher, Dra. Simoni Meneghetti que aceitaram gentilmente participar da avaliação desta Tese;

Aos Professores que participaram da avaliação de qualificação: Dr. Marcelo Souza, Dr. Mansur Assaf, Dra. Karina Almeida, Dra. Maritza Urbina.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

*OBRIGADO*

*"A vida é uma oportunidade, aproveite-a...  
A vida é beleza, admire-a...  
A vida é felicidade, deguste-a...  
A vida é um sonho, torne-o realidade...  
A vida é um desafio, enfrente-o...  
A vida é um dever, cumpra-o...  
A vida é um jogo, jogue-o...  
A vida é preciosa, cuide dela...  
A vida é uma riqueza, conserve-a...  
A vida é amor, goze-o...  
A vida é um mistério, descubra-o...  
A vida é promessa, cumpra-a...  
A vida é tristeza, supere-a...  
A vida é um hino, cante-o...  
A vida é uma luta, aceite-a...  
A vida é aventura, arrisque-a...  
A vida é alegria, mereça-a...  
A vida é vida, defenda-a..."*

Madre Teresa de Calcutá  
(1910-1997)



---

## SUMÁRIO

Sobre o autor .....	12
Publicações referentes à Tese .....	13
Símbolos e abreviações .....	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT .....	18
1. INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVOS.....	23
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	25
3.1 Processo de transesterificação .....	25
3.1.1 Mecanismo reacional: Catálise básica heterogênea.....	27
3.1.2 Biodiesel .....	28
3.2 Peneiras moleculares mesoporosas .....	30
3.2.1 Síntese da MCM-41 .....	32
3.2.2 Mecanismos propostos para formação da MCM-41.....	33
3.2.3 Basicidade da MCM-41 .....	37
3.2.4 Modificações da MCM-41 .....	39
3.2.4.1 Polimerização <i>in situ</i> .....	40
3.2.4.2 Expansão de poros de sólidos mesoporosos .....	43
3.2.4.3 Polimerização em emulsão .....	49
3.2.4.4 Etapas de formação de polímero.....	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
4.1 Determinação da dispersibilidade dos monômeros em micelas.....	58
4.2 Determinação da solubilidade do fotoiniciador em monômeros.....	59
4.3 Cinética de polimerização em emulsão .....	59
4.4 Síntese da CTA-MCM-41 e CTA-MCM-41 modificada.....	61

---

4.4.1 Síntese da CTA-MCM-41 .....	62
4.4.2 Síntese de CTA-MCM-41 modificada .....	62
4.4.2.1 Método 1: Encapsulamento de micela contendo monômero .....	62
4.4.2.2 Método 2: Irradiação pós-síntese .....	64
4.4.2.3 Método 3: Encapsulamento de micela contendo polímero .....	64
4.5 Caracterização das emulsões e das sílicas.....	65
4.5.1 Turbidimetria.....	65
4.5.2 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) .....	66
4.5.3 Difratomia de raios X.....	71
4.5.4 Análise química elementar (CHN) .....	72
4.5.5 Fisissorção de nitrogênio .....	73
4.5.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	73
4.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	74
4.5.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	74
4.5.9 Termogravimetria .....	75
4.5.10 Cromatografia gasosa.....	76
4.5.11 Transesterificação Catalítica .....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
5.1 Caracterização por espalhamento de raios X a ângulos pequenos-SAXS .....	78
5.1.1 Caracterização por SAXS de soluções aquosas de CTABr .....	78
5.1.2 Caracterização das sílicas por SAXS.....	81
5.2 Modificações na síntese da CTA-MCM-41 .....	82
5.2.1 Dispersibilidade dos monômeros em solução aquosa coloidal de CTABr .....	83
5.2.2 Inserção de monômero nas micelas aquosas de CTABr .....	85
5.2.3 Encapsulamento das micelas contendo monômero .....	88
5.2.3.1 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos.....	88
5.2.3.2 Distância interplanar ( $d_{100}$ ) das sílicas sintetizadas na presença de monômeros .....	91

---

5.2.3.3	Grau de organização das sílicas modificadas (GO%).....	92
5.2.3.4	Espectroscopia de absorção na região do IV das sílicas contendo metacrilatos encapsulados.....	93
5.2.3.5	Análise Termogravimétrica das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado.....	95
5.2.4	Irradiação das sílicas contendo monômero encapsulado.....	95
5.2.4.1	Solubilidade do fotoiniciador nos monômeros.....	96
5.2.4.2	Curvas de SAXS das sílicas irradiadas após a síntese.....	97
5.2.4.3	Grau de organização das sílicas irradiadas (GO%).....	98
5.2.4.4	Espectroscopia na região do infravermelho das sílicas irradiadas após a síntese.....	99
5.2.4.5	Fisissorção de nitrogênio das sílicas irradiadas e calcinadas.....	100
5.2.4.6	Análise química elementar (CHN) das sílicas irradiadas.....	103
5.2.5	Formação de polímeros nas micelas aquosas de CTABr.....	104
5.2.5.1	Cinética de polimerização em emulsão.....	105
5.2.5.2	Influência da razão monômero/surfactante na polimerização.....	108
5.2.5.3	Espalhamento de raios X a ângulos pequenos das dispersões de polímero.....	109
5.2.5.4	Distância intermicelar das dispersões contendo polímero emulsificado.....	111
5.2.5.5	Microscopia eletrônica de transmissão do polímero disperso.....	112
5.2.6	Encapsulamento das micelas contendo polímero.....	114
5.2.6.1	Curvas de SAXS das sílicas sintetizadas na presença de polímeros emulsificados.....	114
5.2.6.2	Grau de organização das sílicas EPM <sub>y</sub> (GO%):.....	115
5.2.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	117
5.2.6.4	Termogravimetria das sílicas contendo polímero encapsulado.....	118
5.2.6.5	Fisissorção de nitrogênio das sílicas calcinadas.....	120
5.2.6.6	Distribuição de tamanho de poros das sílicas calcinadas.....	121
5.2.6.7	Espectroscopia na região do infravermelho das sílicas modificadas.....	123
5.2.6.8	Análise química elementar Carbono, hidrogênio e nitrogênio das sílicas.....	124
5.2.7	Distâncias interplanar das sílicas e os métodos de modificação.....	125
5.2.7.1	Influência do método de síntese na distância interplanar.....	126

---

5.2.7.2	Influência do tamanho da cadeia alquílica do monômero .....	127
5.3	Avaliação catalítica.....	129
5.3.1	Método de modificação: Irradiação pós-síntese .....	129
5.3.2	Método de modificação: Encapsulamento do polímero .....	134
6.	CONCLUSÕES .....	141
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	142
	REFERÊNCIAS .....	144
	APÊNDICE A.....	154
	APÊNDICE B.....	155
	APÊNDICE C.....	156
	APÊNDICE D.....	158
	APÊNDICE E.....	159
	LISTA DE FIGURAS.....	160
	LISTA DE TABELAS .....	166

---

## **Sobre o autor**

Natural de Campina Grande, cidade do interior da Paraíba, Jailson Arruda de Araújo inicia sua missão em 29-12-1978. Filho de Antônio Virgínio de Araújo e Osmarina Arruda Araújo é o caçula de dois irmãos, Adalgisa e Adegilson.

Os primeiros contatos com a leitura começaram em escola ligada ao Serviço Social da Indústria-SESI, passando pela Escola Estadual de Bodocongó (ensino fundamental) e finalizando o ensino médio na Escola Técnica Redentorista.

Em 2001 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande-UFPG onde desenvolveu trabalhos de iniciação científica sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Maria Wilma N. C. Carvalho. Nesse período teve a oportunidade de trabalhar com síntese de aluminofosfatos com aplicação em dessulfurização de mistura combustível. A partir de 2006 deu início a carreira acadêmica, realizando o mestrado na mesma instituição e desenvolvendo o tema de hidrocraqueamento catalítico da molécula modelo cumeno sobre catalisadores NiMo/Y.

Em 2009 iniciou o doutorado em Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. Sob orientação do Prof. Dilson Cardoso desenvolveu o tema de doutorado “Síntese e modificação de sílicas para uso em catálise básica”. Defendeu sua tese em Março de 2013.

---

## Publicações referentes à Tese

- 2013  
Microporous and Mesoporous Materials  
Title: **Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion**  
Jailson A. Araújo, Fernanda T. Cruz, Ivana H. Cruz, Dilson Cardoso  
Volume 180, page 14-21, 2013
- 2013  
17th International Zeolite Conference (17th IZC)  
Title: **As-synthesized CTA-MCM-41 modified with methacrylate polymers: characterization and catalytic evaluation**  
J. A. Araújo, D. Cardoso
- 2013  
17º Congresso Brasileiro de Catálise (17º CBCat)  
VII Congresso de Catálise do Mercosul (VII MercoCat)  
Título: **Síntese da CTA-MCM-41 modificada por polimetacrilatos e sua avaliação na transesterificação de monoéster**  
Jailson A. de Araújo, Laura L. da Silva, Dilson Cardoso
- 2013  
17º Congresso Brasileiro de Catálise (17º CBCat)  
VII Congresso de Catálise do Mercosul (VII MercoCat)  
Título: **Síntese e avaliação na transesterificação, do catalisador CTA-MCM-41 contendo poliacrilatos**  
Fernanda T. Cruz, Jailson A. de Araújo e Dilson Cardoso
- 2012  
XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis  
Título: **Avaliação catalítica da MCM-41 modificada por poli(metacrilato de n-butila) na transesterificação de monoésteres.**  
Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2012  
4th International IUPAC Conference on Green Chemistry  
Title: **CTA-MCM-41 modified with methacrylate monomer used for transesterification reaction**  
Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2012  
4th International IUPAC Conference on Green Chemistry  
Title: **Synthesis of CTA-MCM-41 catalyst containing polyacrylate for transesterification reaction**  
Cruz, F. T., Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2012  
5th Latin-American Conference on Nanostructured and Metastable Materials  
Title: **Nanoparticles of poly(alkyl methacrylates) inside the Mesoporous Silica:Improvement of Catalytic Stability**  
Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2012  
São Carlos Advanced School on Materials Science & Engineering SanCAS-MSE  
Title: **Synthesis of hybrid silica via emulsion polymerization of methacrylate**

---

**monomers**

Araújo, J. A., Cardoso, D

- 2012 15th International Congress on Catalysis, Munich/Germany  
Title: **Catalytic Application of Template-Containing Mesoporous Molecular Sieve in The Transesterification of Monoester**  
Cruz, I. H., Araújo, J. A., Cruz, F. T., Cardoso, D
- 2012 22<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS  
Título: **Avaliação de soluções aquosas de monômeros e polímeros emulsificados por CTABr utilizando SAXS**  
Araújo, J. A., Cruz, F. T., Cruz, I. H., Cardoso, D
- 2012 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel  
Título: **Sílica mesoporosa contendo *poli*(metacrilato de dodecila) e aplicação na transesterificação catalítica**  
Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2012 X Encontro Regional de Catálise  
Título: **Síntese e avaliação catalítica da CTA-MCM-41 contendo polímeros metacrílicos ocluídos nas micelas.**  
Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2011 6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás  
Título: **Desenvolvimento de Rotas de Sínteses para os Materiais CTA-MCM-41 e sua Aplicação na Transesterificação para a Formação do Biodiesel**  
F. T., Cruz, Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2011 16º Congresso Brasileiro de Catálise  
Título: **Preparação de catalisadores híbridos do tipo *poli*(metacrilatos)/CTA-MCM-41**  
Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2011 16º Congresso Brasileiro de Catálise  
Título: **Avaliação catalítica do *poli*(metacrilato de butila)/CTA-MCM-41 na transesterificação.**  
Araújo, J. A., Cardoso, D
- 2011 I Workshop de Engenharia de Petróleo  
Título: **Desenvolvimento de rotas de sínteses para o catalisador básico CTA-MCM-41 aplicadas à formação do Biodiesel**  
Araújo, J. A., Cardoso, D

**Símbolos e abreviações**

A <sub>0,3</sub>	Área superficial obtida pelo método de BET com pressão relativa menor que 0,3;
ANP	Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis
a <sub>H</sub>	Parâmetro de arranjo hexagonal
ATG	Análise termo gravimétrica
ASTM	“American Society for Testing and Materials”
BET	Brunauer, Emmett e Teller
cmc	Concentração micelar crítica
CL	Cristal líquido
CTA <sup>+</sup>	Cátion cetiltrimetilamônio
CTABr	“Cetyltrimethylammonium bromide” (Brometo de cetiltrimetilamônio)
DIC	detector de ionização de chama
Dp	Diâmetro de poro
DRX	Difratometria de raios X
d <sub>100</sub>	Distância interplanar referente ao plano de difração (100)
EN	“Europäische Norm”
FID	“Fire identification detector” (Detector de ionização de chama)
GO	Grau de organização
Ia3d	Grupo de simetria espacial cúbica
IFP	“French Institute of Petroleum”
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
IUPAC	“International Union of Pure and Applied Chemistry” (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LC	“Liquid Crystal” (Cristal líquido)
LCT	“Liquid Crystal Templating” (Direcionamento por cristal líquido)
MFI	“Mordenite framework inverted”
Mon./CTABr	Razão molar monômero/surfactante
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão



M41S	Família de materiais mesoporosos (MCM-41, MCM-48 e MCM-50)
NMR	“Nuclear magnetic resonance” (Ressonância magnética nuclear)
OMS	“Ordered Mesoporous Silica” (Sílica mesoporosa ordenada)
OMM	“Ordered Mesoporous Materials” (Material mesoporoso ordenada)
P6mm	Grupo de simetria espacial hexagonal
PMMA	“ <i>poly</i> (methyl methacrylates)” ( <i>poli</i> (metacrilato de metila))
PNPB	Programa Nacional de Produção de Uso de Biodiesel
RANP	Resolução ANP
SAXS	“Small angle X-ray scattering” (Espalhamento de raios X a ângulos pequenos)
TEOS	“Tetraethyl orthosilicate” (Ortossilicato de tetraetila)
TMOS	“Tetramethyl orthosilicate” (Ortossilicato de tetrametila)
UVA	Ultravioleta A
Vp	Volume de poros
XPS	“X-ray photoelectron spectroscopy” (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X)

## RESUMO

A busca por combustíveis considerados limpos e renováveis tem despertado grande interesse da comunidade científica e industrial com a crescente demanda por energia. A reação de transesterificação de triacilgliceróis é uma das formas de se obter um combustível sustentável e menos agressivo ao meio ambiente. Esse ideal vem estimulando pesquisadores a desenvolverem rotas de síntese de novos catalisadores heterogêneos capazes de atender essa necessidade. A sílica tal como sintetizada CTA-MCM-41 apresenta sítios catalíticos básicos denominados de siloxi ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) e pode ser utilizada em reações de transesterificação. Seu uso em catálise básica tem mostrado resultados promissores, no entanto sua reutilização revela uma intensa perda de atividade devido à remoção dos cátions CTA do interior dos canais da sílica. A modificação dessas sílicas pode melhorar a estabilidade catalítica, sendo a inserção de espécies poliméricas no interior das micelas que formam a sílica um meio viável e que vem sendo estudado por nosso grupo. Diante dessa perspectiva, esse trabalho teve por objetivo principal o estudo de síntese e modificação do catalisador básico CTA-MCM-41. O encapsulamento de polímeros e irradiação ultravioleta sobre sílicas contendo monômeros foram os métodos de modificação realizados nesse estudo. Foi possível comprovar através de espalhamento de raios X a ângulos pequenos realizado sobre as emulsões e sílicas, que as espécies monoméricas e poliméricas se encontravam no interior das micelas provocando expansão micelar e dos canais das sílicas. Para o método de encapsulamento, observou-se por meio de fisissorção de nitrogênio que as sílicas modificadas apresentaram a formação de um sistema de poros secundário. Através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X e análise química observou-se que parte das espécies monoméricas e das poliméricas continuava no interior das micelas após o encapsulamento. A avaliação catalítica na reação de transesterificação demonstrou que as sílicas modificadas com baixos teores de monômero adicionados à síntese apresentaram melhora na estabilidade catalítica.

**ABSTRACT**

The search for clean and renewable fuels has aroused great interest in the industry and scientific community with the growing demand for energy. The transesterification reaction of triglycerides is one way of achieving a sustainable fuel and less harmful to the environment. This has encouraged researchers to develop new routes of synthesis of heterogeneous catalysts. The CTA-MCM-41 silica has basic catalytic sites called siloxy ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) and may be used in transesterification reactions. Its use in base catalysis has shown promising results, but the reuse reveals extensive loss of activity due to the removal of CTA cations from the channels. The catalyst modification may improve the catalytic stability, in which the insertion of polymeric species together the micelles within the silica is one method studied by our group. Given this perspective, this study aimed at evaluating the modification of the basic catalyst CTA-MCM-41. The polymers encapsulation and ultraviolet irradiation on silicas containing monomer were performed in this study. It was possible to prove by means of small angle X-ray scattering conducted on the emulsion and silicas, the polymeric and monomeric species were inside the micelles causing micellar and silica expansion. The infrared absorption spectroscopy, X-ray diffraction and chemical analysis showed that these species remained inside the micelles after encapsulation. The catalytic evaluation demonstrated that the modified silica with low amounts of monomer added showed improved catalytic stability.

---

# Introdução

“Toda ação humana,  
quer se torne positiva ou negativa,  
precisa depender de motivação.”

*Dalai Lama*

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia que possam integrar a matriz energética de modo sustentável tem motivado não apenas órgãos governamentais, mas também toda a sociedade vigilante e consciente do papel que assume num contexto global. Dessa maneira, a academia científica tem se esforçado para atender essas expectativas e nortear de modo racional as possibilidades mais viáveis.

Assim, com a demanda cada vez mais crescente de energia no mundo industrializado e os problemas de poluição causados pelo uso de combustíveis fósseis, (RAMOS *et al.*, 2008) há um forte interesse pelo uso de combustíveis considerados limpos, destacando-se os biocombustíveis nas formas mais conhecidas que são o bioetanol e o biodiesel. Dentre as vantagens em se utilizá-los, destacam-se: o decréscimo na emissão de dióxido de carbono, dióxido de enxofre, hidrocarbonetos não queimados e particulados (ANTOLIN *et al.*, 2002).

O biodiesel tem sido introduzido como um combustível alternativo de ampla aceitação devido ao seu alto número de cetano, lubricidade e baixo impacto ambiental quando comparado ao diesel de petróleo (ILGEN e AKIN, 2009).

O processo mais comum de se obter biodiesel é através de catálise homogênea em que se utilizam hidróxidos de sódio ou potássio. Apesar do rendimento em biodiesel ser elevado, esse processo oferece várias desvantagens, dentre eles, não pode ser reutilizado, exigem processos em paralelo para separação e neutralização.

Catalisadores heterogêneos resolveriam esses problemas, uma vez que são fáceis de serem separados da mistura reacional sem uso de solvente, são facilmente regenerados e tem menor caráter corrosivo, sendo mais seguros, e menos danosos ao meio ambiente (GEORGOGIANNI *et al.*, 2009).

Neste trabalho focou-se na modificação de sílicas híbridas que apresentam propriedades básicas e podem ser utilizadas em catálise heterogênea. Trata-se de uma sílica mesoporosa sintetizada pela primeira vez por BECK *et al* (1992) e designada por MCM-41. Esse sólido pertence a uma série de outros materiais mesoporosos que foram englobados numa família com denominação M41S. Sua descoberta motivou toda a comunidade científica, pois se tratava de um material com ordenação e porosidade controladas, o que poderia atender em princípio a indústria de petróleo para processamento de moléculas volumosas de hidrocarbonetos. Desde então, a

síntese e modificação dessa sílica tem despertado interesse da comunidade científica. Dentre as diversas modificações reportadas pela literatura, destacam-se: (1) funcionalização com compostos orgânicos (LASPERAS *et al.*, 1997); (2) compósitos poliméricos (MOLLER *et al.*, 1998); (3) suportes e sólidos hospedeiros (ELVAM, *et al.*, 2001), (4) “drogas inteligentes” (drug delivery) (MANZANO *et al.*, 2008)

A MCM-41 tal como sintetizada (CTA-MCM-41) apresenta características básicas devido aos ânions siloxi ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) presentes na boca dos poros. O primeiro a averiguar essa propriedade foi o Kubota *et al.* (2004) mas sem muita profundidade em sua publicação. Em seguida o Martins *et al.* (2006) realizou um estudo mais detalhado e sistemático com esse material na reação de condensação de Knoevenagel.

Sendo assim, sua aplicação em transesterificação apresentou resultados promissores, como foi mostrado no estudo realizado por Fabiano (2010a) na transesterificação de monoésteres e de óleos vegetais (FABIANO, 2010b). No entanto, foi demonstrado que esse catalisador apresenta perdas sucessivas de atividade ao ser reutilizado. Martins *et al.* (2006) sugeriu que essa perda está relacionada à lixiviação dos cátions CTA de dentro dos canais da CTA-MCM-41.

Estudos vêm sendo realizados com o propósito de melhorar a estabilidade catalítica. Cruz (2012) realizou modificações na CTA-MCM-41, em que poliestireno foi inserido no interior dos canais de modo a impedir a lixiviação dos cátions CTA. Os resultados mostraram-se promissores, uma vez que houve uma melhora na estabilidade devido à presença desse polímero o qual dificultou a remoção dos cátions dos poros.

---

# Objetivos

"Se te contentas com os frutos ainda verdes, toma-os, leva-os, quantos quiseres. Se o que desejas, no entanto, são os mais saborosos, maduros, bonitos e suculentos, deverás ter paciência. Senta-te sem ansiedades. Acalma-te, ama, perdoa, renuncia, medita e guarda silêncio. Aguarda. Os frutos vão amadurecer."

*J. Hermógenes*

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral:

Desenvolver e pesquisar procedimentos de síntese não usuais de sílicas híbridas mesoporosas com o objetivo de estabilizar a atividade catalítica dos catalisadores na reação de transesterificação metílica de uma molécula modelo.

### 2.2. Objetivos específicos:

❖ Encapsular ou inserir monômeros metacrílicos no interior dos canais das sílicas com etapas de irradiação ultravioleta. Nesse trabalho as duas técnicas de modificação na síntese foram denominadas de:

- ❖ Irradiação da CTA-MCM-41 pós-síntese;
- ❖ Encapsulamento de micelas contendo polímero.

❖ Avaliar cataliticamente a estabilidade das sílicas sintetizadas e modificadas na reação de transesterificação metílica do acetato de etila.



---

# Revisão da Literatura

“É a teoria que decide o que podemos observar.”

*Albert Einstein*

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão apresenta informações e dados reportados pela literatura a respeito dos principais tópicos abordados nessa tese.

#### 3.1 Processo de transesterificação

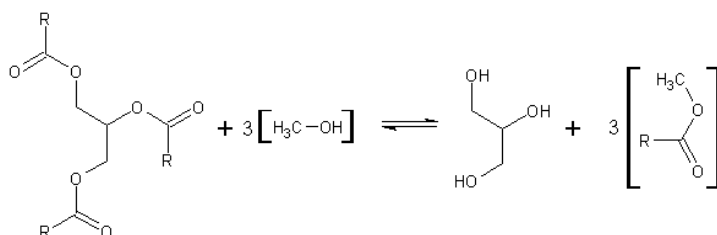
Em geral a produção de biodiesel se dá por transesterificação de óleos vegetais com metanol em presença de catalisadores homogêneos básicos, como por exemplo, hidróxidos de sódio ou potássio, carbonatos ou alcóxidos (ZHANG, 2003). Mas este sistema catalítico apresenta problemas quanto à dificuldade de se remover o catalisador após a reação, produção de grande quantidade de água residual e emulsificação. Esse último está associado à criação de sabão, principalmente quando etanol é utilizado. Deste modo, por questões ambientais e melhoria dos processos, a indústria química tem buscado desenvolver processos químicos seletivos. Sendo assim, os catalisadores sólidos aparecem como promissores para substituir os catalisadores líquidos, por serem menos corrosivos, fáceis de manusear e separar, reutilizáveis e geram menos resíduo. Além disso, evita-se a saponificação (se não atuarem sobre tal reação) e permite a simplificação do processo, reduzindo os custos em etapas operacionais que são requeridas em catálise homogênea (LIU *et al.*, 2008; ANTUNE *et al.*, 2008).

A tecnologia mais comum utilizada para transesterificação de triacilgliceróis é baseada em plantas que operam em batelada, em que a etapa final de neutralização é feita com ácido acético ou mineral. Deste modo um processo contínuo seria uma oportunidade de se reduzir custos operacionais (VICENTE *et al.*, 2006).

O termo transesterificação é usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas em que um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (Equação 3.1). Quando o éster reage com álcool, a reação é denominada alcoólise (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).



Na transesterificação de óleos vegetais, em particular, um triacilglicerol reage com um álcool na presença de um catalisador ácido ou básico produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Equação 3.2).



Equação 3.2

De acordo com a estequiometria da reação, 1 mol de triacilglicerol reage com 3 mols de álcool na presença de catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Devido à reação de transesterificação ser reversível, razões maiores que a estequiométrica são utilizadas para aumentar a concentração do produto (biodiesel) (MA e HANNA, 1999).

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. Além disso, apesar do metanol possuir toxicidade elevada, apresenta outros pontos positivos: (a) permite a separação espontânea do glicerol; (b) o rendimento da reação é alto quando se empregam como catalisadores os metóxidos ou hidróxidos de sódio ou potássio; e (c) apresenta teor de umidade inferior ao do etanol, evitando a hidrólise do triacilglicerol e a consequente formação de sabões devido à presença de ácido graxo livre.

O etanol, por outro lado, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool. Para o metanol, a razão molar álcool/óleo comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (SHARMA *et al.*, 2008).

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

Tabela 3.1: Comparação entre catálise homogênea e heterogênea na transesterificação (LOTERO *et al.*, 2005)

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

### 3.1.1 Mecanismo reacional: Catálise básica heterogênea

A Figura 3.1 ilustra o mecanismo reacional proposto para a reação de transesterificação quando se utiliza um catalisador sólido. A primeira etapa se dá com a interação entre o sítio básico do catalisador com uma molécula de álcool. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila ao carbono da carbonila do éster, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que dará origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO *et al.*, 2011).

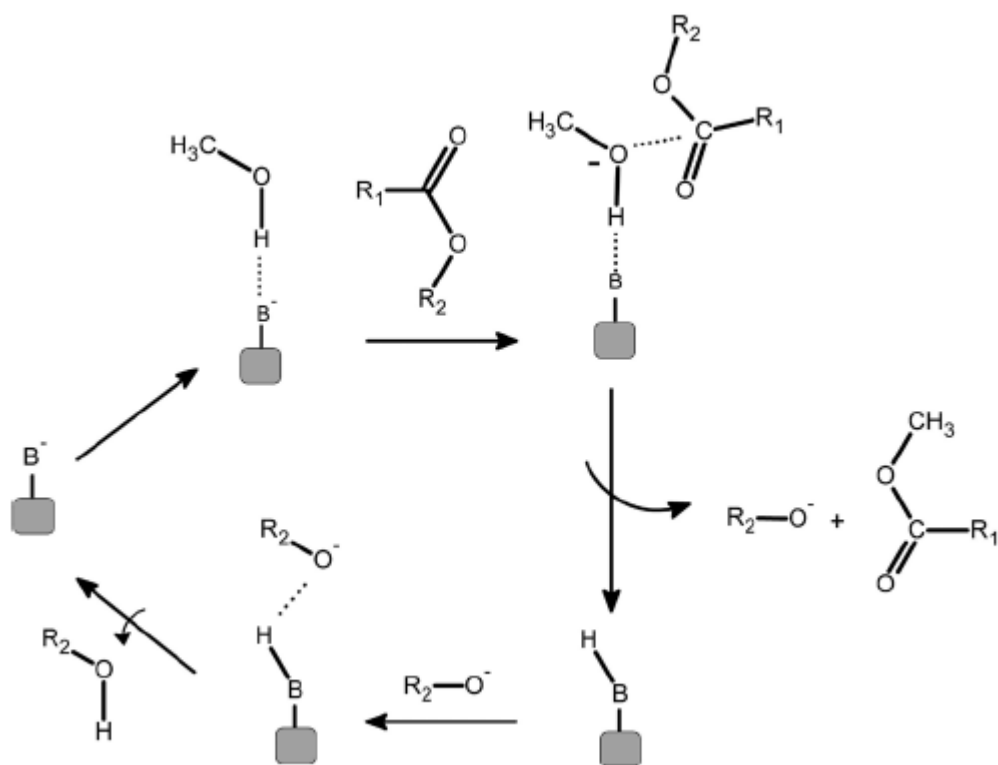


Figura 3.1: Mecanismo para catálise básica heterogênea (CORDEIRO *et al.*, 2011)

Processos por catálise heterogênea ainda estão em desenvolvimento e em fase de pesquisa. São poucas plantas no mundo que realizam transesterificação por catálise heterogênea, é o caso, por exemplo, do Instituto Francês do Petróleo (IFP-“French Institute of Petroleum”) que construiu uma planta para reação de transesterificação com capacidade de operação de 160.000 t/ano de biodiesel. O catalisador utilizado é uma mistura de óxidos de zinco e alumínio (ONDREY, 2004).

### 3.1.2 Biodiesel

O biodiesel é tratado atualmente dentro de um contexto mais amplo que diz respeito a sua inserção na matriz energética de modo mais sustentável, levando em consideração vários aspectos socioeconômicos. Isso vem sendo discutido há muito tempo, desde a criação do Proálcool em 1975. No início devido às sucessivas crises energéticas, ocasionadas pela alta do preço do internacional e ameaças de falta do produto no mercado, o assunto tornava-se imperioso e vinha à tona a necessidade de se ampliar o consumo de derivados de biomassa. Hoje adicionalmente se tem um discurso voltado às questões ambientais e sociais.

O biodiesel vem ganhando aliados entre ambientalistas, pois dentro das características que o colocam como amigável ao meio ambiente destacam-se: não emite compostos sulfurados, aromáticos, particulados ou carcinogênicos, podendo ser utilizado em todos os motores convencionais de diesel, exercendo desempenho similar ao diesel de petróleo (SINGH e FERNANDO, 2008).

Os custos da matéria prima (óleo e gordura animal) e o processamento afetam diretamente o custo final do biodiesel, tornando-o mais elevado em comparação ao valor do diesel de petróleo (MA e HANNA, 1999). Por outro lado, a sua substituição provocaria uma redução de emissão de gases responsáveis pelo aquecimento em torno de 45% (MACLEOD *et al.*, 2008).

De acordo com a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, declara que: biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (SILVA, *et al.*, 2005). Por essa definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e craqueamento. No entanto, a Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP), na Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012, define o biodiesel como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (ANP, 2012). Além disso, a lei Nº 12.490, de 16 setembro de 2011 estabelece que qualquer empresa ou consórcio de empresas constituídas sob as leis brasileiras com sede e administração no País poderá obter autorização da ANP para exercer as atividades econômicas da indústria de biocombustíveis (BRASIL, 2011).

Atualmente, cerca de 80% do biodiesel brasileiro tem como matéria prima o óleo de soja. O sebo animal responde, aproximadamente, por 16% a 18%. Com o Programa Nacional de Produção de Uso de Biodiesel - PNPB, lançado em janeiro de 2005, por meio da Lei 11.097, tornou o Brasil com um dos maiores produtores de biodiesel do mundo. A produção de biodiesel em 2011 chegou a 2,6 bilhões de litros, perdendo apenas para os Estados Unidos (3,3 bilhões de litros), Alemanha (3,2 bilhões de litros) e Argentina (2,8 bilhões de litros). Nesses sete anos de programa, o Brasil economizou mais de 5 bilhões de dólares com importação de diesel devido à produção de biodiesel (GOERGEN, 2012).

As especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela ANP, através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214. A mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006 (LÔBO e FERREIRA, 2009).

Nesse trabalho foi utilizada uma molécula modelo (acetato de etila) na avaliação da estabilidade catalítica das sílicas modificadas. A transesterificação metílica dessa molécula vem sendo estudada na avaliação catalítica das sílicas tal como sintetizadas (MCM-41, MCM-48 e MCM-50). Os principais resultados podem ser encontrados nos trabalhos de CRUZ (2010), FABIANO (2010) e CRUZ (2008 e 2012).

### **3.2 Peneiras moleculares mesoporosas**

Foram os pesquisadores da Mobil R&D Corp. (VARTULI *et al.*, 1994) que reportaram pela primeira vez uma nova classe para materiais ordenados, chamando-a de família M41S. Em princípio apenas duas faziam parte dessa nova classe, a MCM-41 e MCM-48, em seguida surgiu a fase lamelar que foi denominada de MCM-50. Há registros na literatura de que mesmo antes da Mobil, outros conseguiram sintetizar materiais mesoporosos similares, é o caso da kanemite por Beneke (1977) e Yanagisawa (1990). Trata-se de um silicato separado por camada de surfactante para o qual utilizaram método de síntese semelhante ao da Mobil.

A descoberta da peneira molecular mesoporosa MCM-41 e de outras relacionadas (BECK *et al.*, 1992) atraíram atenção da comunidade científica pelas suas características, tais como a) MCM-41: possui um arranjo mesoporoso hexagonal, com sistema de poros unidimensional, pertence ao grupo de simetria  $P6mm$ ; b) MCM-48: possui um arranjo mesoporoso cúbico com canais interconectados e sistema de poros tridimensional, pertence ao grupo de simetria espacial  $I3ad$ ; c) MCM-50: possui um arranjo constituído por camadas alternadas de surfactante e sílica.

A Figura 3.2 apresenta as estruturas desses materiais mesoporosos:

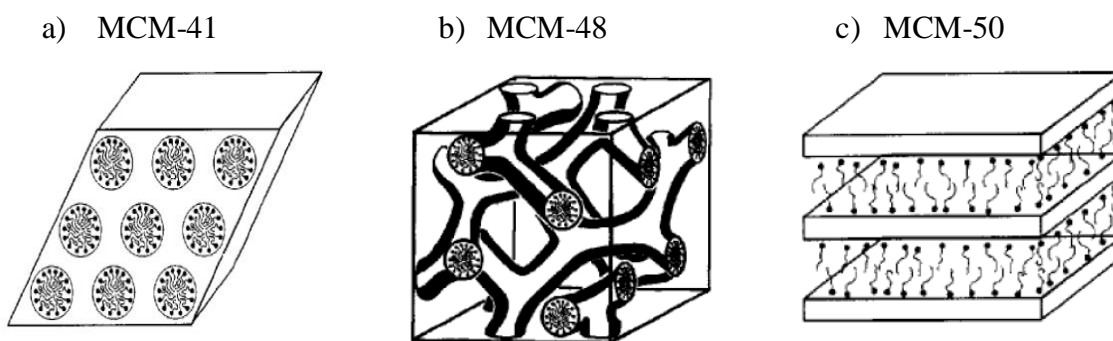


Figura 3.2: Estruturas típicas de materiais mesoporosos da família M41S

Nos textos originais que reportam a síntese dos membros da família M41S (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992), não há indicação do significado literal da sigla MCM. Isso tem levado a algumas publicações darem significados diversos, como por exemplo, Mobil “Composition of Matter” (BRINKER, 1994; MEYNEN, 2009); “Mobil Crystalline Materials” (LIU *et al.*, 2004). A maior parte das publicações reportam como “Mobil Composition of Matter (number 41)”.

De modo semelhante, materiais sólidos que apresentam mesoporosidade têm sido nomeados pela literatura de maneira muito vasta, é o caso, por exemplo, de materiais com as siglas MMS, do inglês “Mesoporous Molecular Sieves” (BRINKER, 1996); OMS, “Ordered Mesoporous Silica” (PERATHONER *et al.*; FANTIN *et al.*, 2011); OMM, “Ordered Mesoporous Materials” (DIAZ e MAYORAL, 2011). Em geral, tem-se designado esses materiais com a sigla OMX, em que OM vem de Ordered Mesoporous e o X é o elemento ou substância predominante, X = C(Carbono); S(Sílica); T(Titânia); A(Alumina); Z(zircônia).

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

De acordo com a nomenclatura da IUPAC (SING *et al.*, 1985), os sólidos porosos são classificados de acordo com o diâmetro de poro em três diferentes categorias: 1-Microporoso:  $d < 2$  nm, 2-Mesoporoso:  $d > 2-50$  nm, 3-Macroporoso:  $d > 50$  nm. Os sólidos pertencentes à família M41S fazem parte do grupo dos materiais mesoporosos e esse intervalo de diâmetro depende essencialmente do tamanho da cadeia alquílica do surfactante utilizado na síntese (KRUK, JARONIEC E SAYARI, 1997a).



### 3.2.1 Síntese da MCM-41

A síntese da MCM-41 pode ser realizada por tratamento térmico (CHENG *et al.*, 1997) ou sem (GRÜN *et al.*, 1999 ; SCHUMACHER *et al.*, 1999 ). Qualquer que seja o procedimento adotado, para a síntese desse tipo de material serão necessários uma fonte de sílica (sílica pirolisada-Aerosil, sílica coloidal, TEOS-ortosilicato de tetraetila ou TMOS-ortosilicato de tetrametila), uma fonte de hidroxila (NaOH ou NH<sub>4</sub>OH) e surfactante (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>). Esse último vai determinar predominantemente o tamanho de poro do material sintetizado, uma vez que podem ser utilizados surfactantes com diferentes tamanhos de cadeia de hidrocarbonetos. Grande parte das sínteses reportadas utilizam surfactantes com cadeia que variam de  $6 \leq n \leq 20$  (MEYNEN *et al.*, 2009).

A Figura 3.3 a) ilustra uma molécula de surfactante que se caracteriza por apresentar uma cauda formada por hidrocarbonetos que em contato com água exibe comportamento hidrofóbico; a outra extremidade é formada por um grupo amônio de característica hidrofílica. Deste modo quando em meio aquoso e numa concentração adequada, essas moléculas numa se agrupam em estruturas chamadas micelas (micelização) de dimensões coloidais (b).

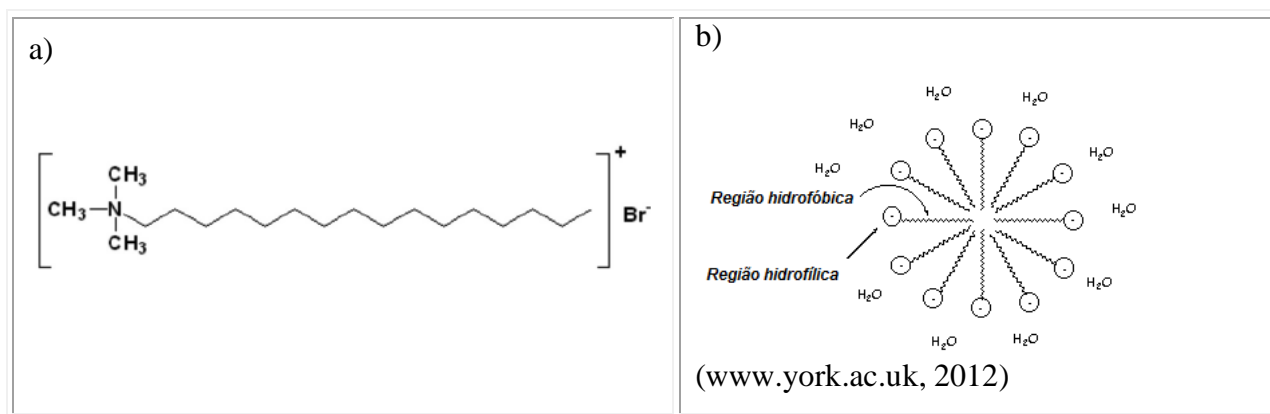


Figura 3.3: a) Molécula de surfactante; b) micela

### 3.2.2 Mecanismos propostos para formação da MCM-41

Os pesquisadores da Mobil (KRESGE, 1992) propuseram inicialmente um mecanismo para formação da MCM-41 denominando-o de LCT (“Liquid Crystal Templating”) ou direcionamento por cristal líquido. Essa ideia surgiu devido ao fato que as estruturas das sílicas mesoporosas obtidas se assemelhavam aos cristais líquidos de surfactantes em soluções aquosas.

A Figura 3.4 apresenta os modos como as micelas podem se organizar em meio aquoso e dentre essas organizações destacam-se os cristais líquidos. Fatores como temperatura, pH e concentração de surfactante podem influenciar na formação dessas estruturas micelares (ROSEN, 2004)

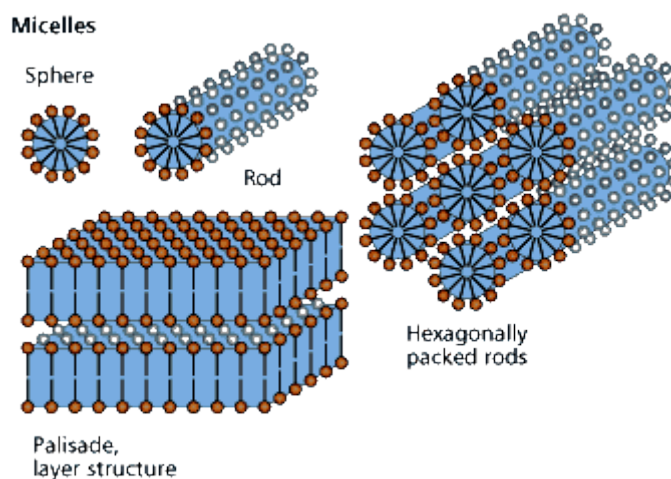


Figura 3.4: Estruturas micelares em solução aquosa coloidal (www.rsc.org, 2011)

Os mecanismos originalmente propostos para a formação da estrutura MCM-41 estão representados na Figura 3.5, rota (a), sendo a rota (b) proposto por Monnier *et al.* (1993) e por Stucky *et al.* (1994):

- (a) Baseia-se na organização prévia do surfactante em meio aquoso antes da adição da fonte de sílica. Essa organização é conhecida como formação de cristal líquido em que sobre a estrutura micelar em forma de bastões e organizados hexagonalmente, a fonte de sílica se hidrolisa e se condensa, adquirindo o formato previamente estabelecido pelas micelas.

(b) micelas em tubos e revestidas com sílica condensada se aglomeram formando estruturas hexagonais ordenadas ou desordenadas;

(c) as espécies de silicatos são formadas e interagem com as moléculas do surfactante, reorganizando as micelas, ou tubos micelares num processo cooperativo até formação da fase hexagonal.

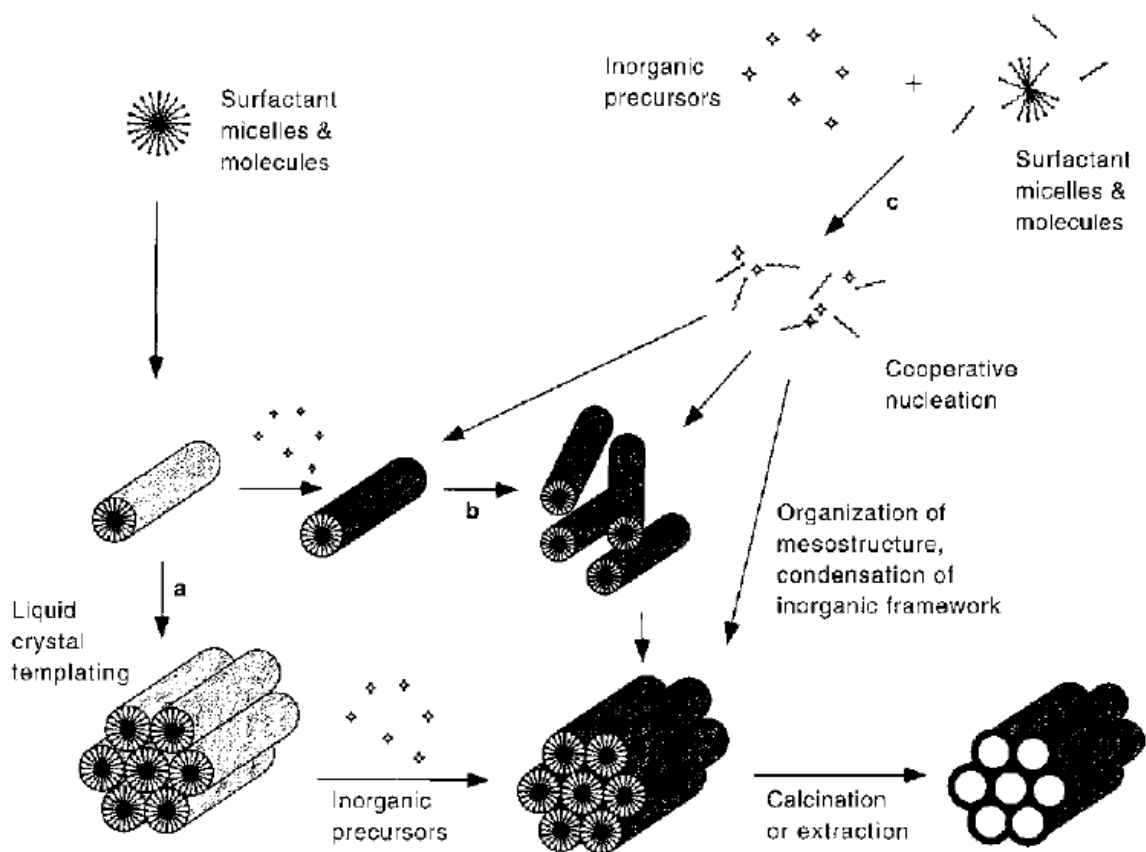
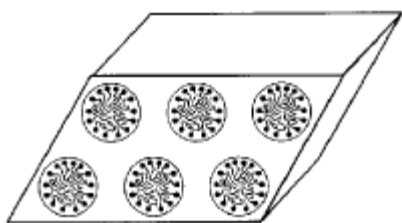
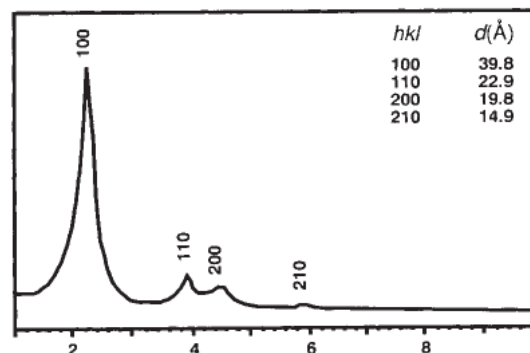


Figura 3.5: Mecanismos de formação da MCM-41 (STEIN e MELDE, 2001).

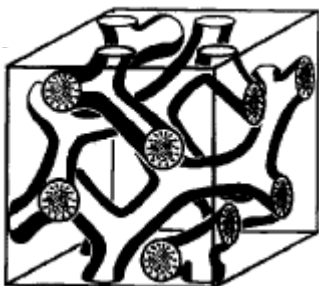
No trabalho de Vartuli *et al.* (1994) foram realizados experimentos em que se variou a concentração da fonte de sílica, deixando constante a concentração de surfactante. As estruturas obtidas foram dependentes da razão molar Surfactante/Sílica, o que reforça o mecanismo cooperativo como predominante na maioria das sínteses da MCM-41. A Figura 3.6 apresenta os domínios da razão Surfactante/Sílica, sendo o valor de Surf./Si > 1,2 como sendo determinante para obtenção da fase lamelar:

a)


 (BEHRENS *et al.*, 1997)

 $\text{Surf/Si} < 1$ 

 (KRESGE *et al.*, 1992)

b)


 (BEHRENS *et al.*, 1997)

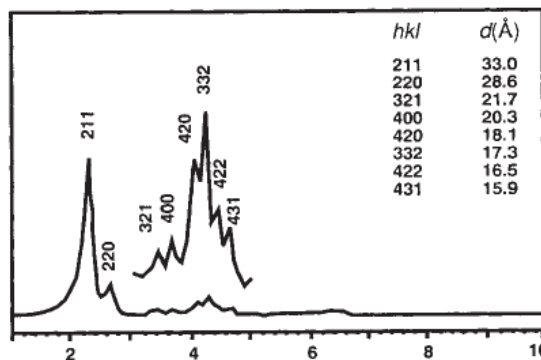
 $1 < \text{Surf/Si} < 1,2$ 

 (KRESGE *et al.*, 1992)

Figura 3.6: Estruturas mesoporosas a) MCM-41; b) MCM-48

A rota (a) (Figura 3.6) proposta inicialmente por Beck *et al.* (1992) tem sido questionada uma vez que a quantidade de surfactante utilizada nas misturas reacionais não era suficiente para a formação de cristais líquidos nas soluções utilizadas para a síntese (ØYE *et al.*, 2001; GULIANTS *et al.*, 2004; EDLER, 2005).

O primeiro realmente a sintetizar a MCM-41 em que se pode denominar o método como de direcionamento por cristal líquido foi Attard *et al.* (1995), pois utilizou misturas reacionais com concentrações de CTABr acima de 50% p/p. Essa metodologia, apesar de garantir a formação prévia de cristais líquidos, torna o custo bastante elevado, uma vez que necessita

concentrações elevadas de surfactante. Além disso, a manipulação nessas condições é bastante desfavorável devido à alta viscosidade (EDLER, 2005).

O diagrama de fase do surfactante CTABr em água (Figura 3.7) apresenta as seguintes regiões de domínio das fases de cristal líquido (CL): a) sem micelas (em que a concentração de surfactante,  $c$ , está abaixo da concentração micelar crítica  $cmc1$ ); b) micelas na forma de esferas ( $cmc1 \leq c < cmc2$ ); c) na forma de micelas cilíndricas ( $cmc2 < c < CL$ ); d) na forma de cristal líquido, H1 ou hexagonal ( $c > CL$ ); as outras estruturas de cristal líquidos se formam a partir de  $c > CL$ .

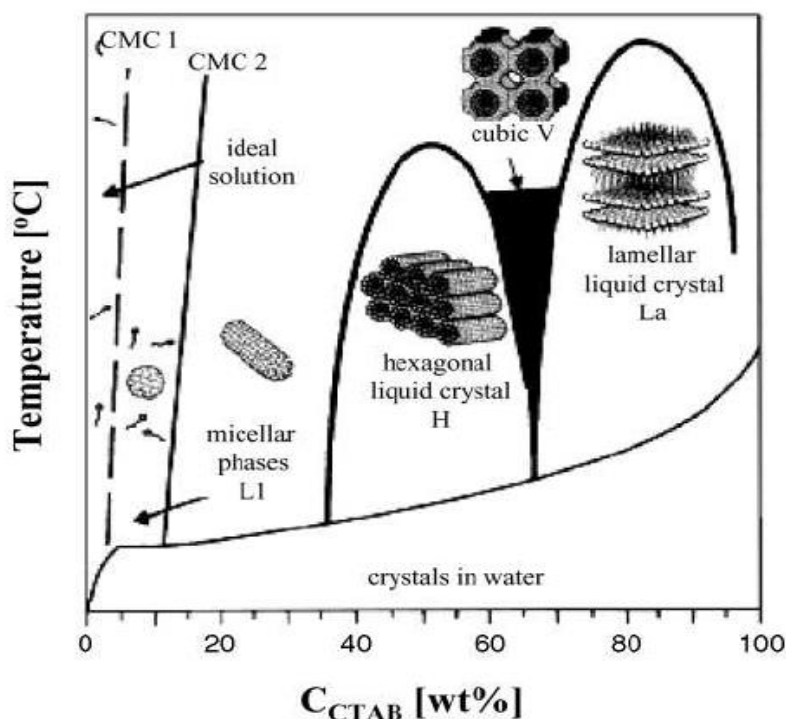


Figura 3.7: Diagrama de fases T (°C) x Concentração de surfactante (% p/p) (SVENSON, 2008) (adaptado de RAMAN *et al*, 1996)

Este diagrama indica que em geral a sílica não se condensa numa estrutura cristal líquido formada previamente, mas que cooperativamente interage com o surfactante para formar a fase cristal líquido durante o curso da síntese (BRINKER, 1996).

Com a remoção do surfactante, a MCM-41 apresenta as seguintes características (SELVAM, *et al.*, 2001):

- Sistema de poros cilíndricos e organizados hexagonalmente;
- Diâmetro de poros entre 1,5-20 nm;

- c) Volume de poro maior que  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;
- d) Área específica bastante elevada ( $700\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ );
- e) Alta capacidade de adsorção (64% p/p de benzeno a 298 K e 59 Torr);

### 3.2.3 Basicidade da MCM-41

A literatura reporta a criação de basicidade a partir da impregnação de metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) diretamente sobre o suporte MCM-41 (MICHALSKA, *et al.*, 2006), ou através de funcionalização por meio do ancoramento de bases orgânicas nos grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) da MCM-41 (LASPERAS *et al.*, 1997). Esses compostos podem ser vistos na Figura 3.8:

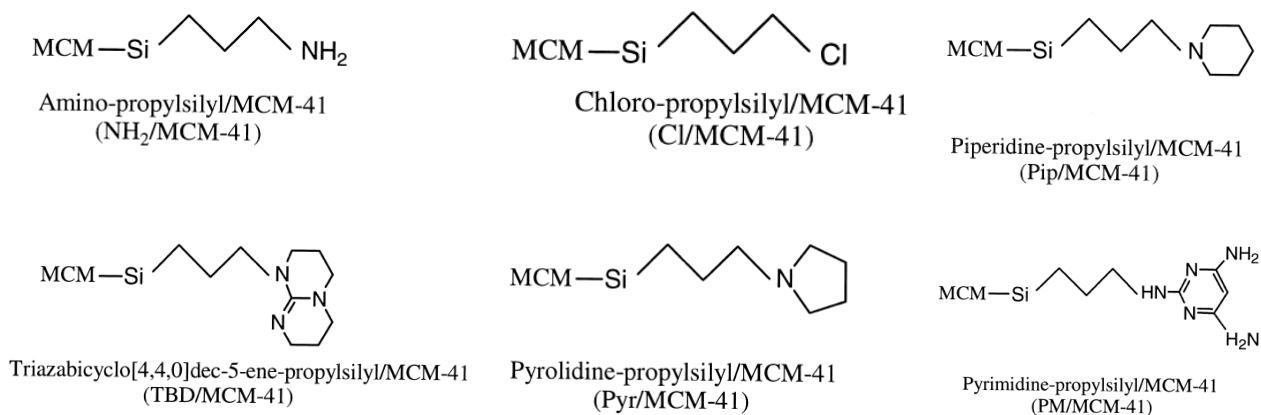


Figura 3.8: MCM-41 funcionalizada com bases orgânicas

Outra forma de se obter a MCM-41 com propriedades básicas é utilizá-la tal como sintetizada, ou seja, sem que o surfactante seja removido dos mesoporos. Kubota *et al.* (2004) foi o primeiro a verificar essa propriedade, em seguida Martins *et al.* (2006) realizou um estudo mais amplo no qual avaliou essa sílica na reação de condensação de Knoevenagel. Ambos verificaram por meio de técnicas de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (“nuclear magnetic resonance”) e O1s XPS (“X-ray photoelectron spectroscopy”) que o sítio catalítico básico era o ânion siloxi ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) presente no sólido tal como sintetizado [ $\equiv\text{SiO}^-$ ][CTA<sup>+</sup>]. Isso pode ser visualizado na Figura 3.9. Nela podem-se verificar os poros da MCM-41 preenchidos com surfactante e desta forma é na boca desses poros onde se realiza a catálise.

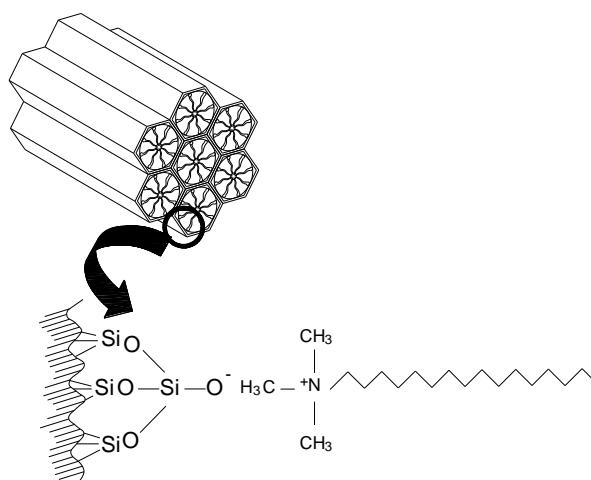


Figura 3.9: Sílica mesoporosa CTA-MCM-41(MARTINS *et al.*, 2006)

Fabiano (2010a) avaliou essa sílica tal como sintetizada na reação de transesterificação de monoéster. As condições experimentais foram temperatura igual 50 °C; razão molar acetato de etila/metanol = 1/6; massa de catalisador = 2% p/p e tempo de contato igual a 2 h. Atingiu-se conversão em torno de 80%, caindo significativamente para 15% em seu quarto uso (Figura 3.10). Essa queda em atividade foi associada à lixiviação dos cátions CTA<sup>+</sup> dos poros da MCM-41, fato esse também verificado por Martins *et al.* (2006) nos testes de condensação de Knoevenagel. A Figura 3.11 representa o modelo sugerido para a lixiviação do surfactante do interior dos poros.

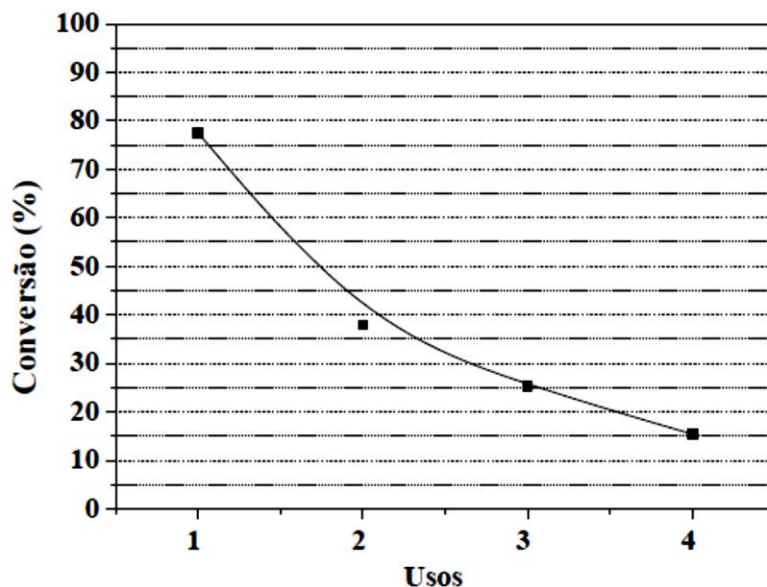


Figura 3.10: Conversão do acetato de etila com reuso do catalisador (FABIANO, 2010a)

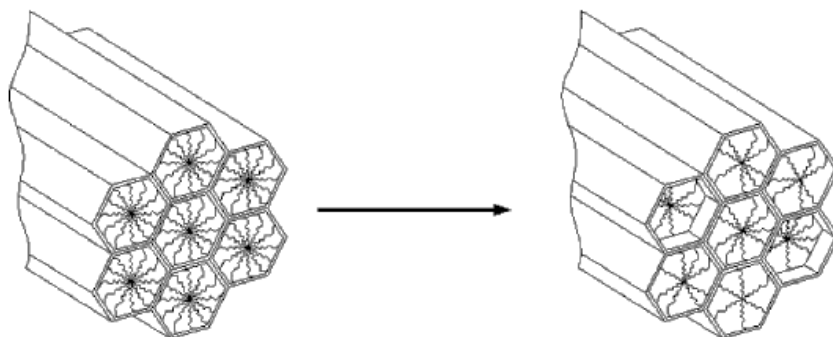


Figura 3.11: Visualização dos cátions CTA nos poros do catalisador após o uso (MARTINS *et al.*,2006)

Posteriormente Fabiano *et al.* (2010b) avaliou a CTA-MCM-41 na reação de transesterificação em que utilizou o óleo de canola em condições geralmente aplicadas quando se usa óleo vegetal (temperatura = 79 °C; razão óleo/etanol=1/18; massa de catalisador = 2,5% p/p; tempo de contato = 5 h). Atingiu conversões em torno de 65%, perdendo atividade nos sucessivos reusos. Essa perda de atividade também foi associada à remoção dos cátions CTA dos poros da MCM-41.

### 3.2.4 Modificações da MCM-41

Nesta seção são apresentadas as modificações reportadas pela literatura para obtenção de sílicas mesoporosas com propriedades específicas. Grande parte dessas pesquisas inclui a etapa de calcinação com o objetivo de deixarem vazios os canais dos sólidos e facilitarem a entrada de reagentes. Esses materiais são muitas vezes denominados de materiais híbridos, compósitos ou também peneiras hospedeiras quando servem de abrigo para a inserção de outras substâncias nos canais de peneiras moleculares, é o que denominam de relação *host/guest* (hospedeiro/visitante). Segue-se uma revisão de publicações que envolveram a síntese de materiais mesoporosos, em particular a MCM-41, na qual foram realizadas modificações com a finalidade de produzirem sólidos híbridos inorgânico/orgânico.



### 3.2.4.1 Polimerização *in situ*

O primeiro a introduzir o conceito de polimerização *in situ* nos canais de peneiras moleculares foi Bein e Enzel (1989) embora já existissem registros que usavam a mesma metodologia (CHIOLA *et al.*, 1971).

A Figura 3.12 apresenta duas propostas para produção de materiais híbridos, nas quais o material final apresenta polímero no interior dos canais (SPANGE *et al.*, 2001):

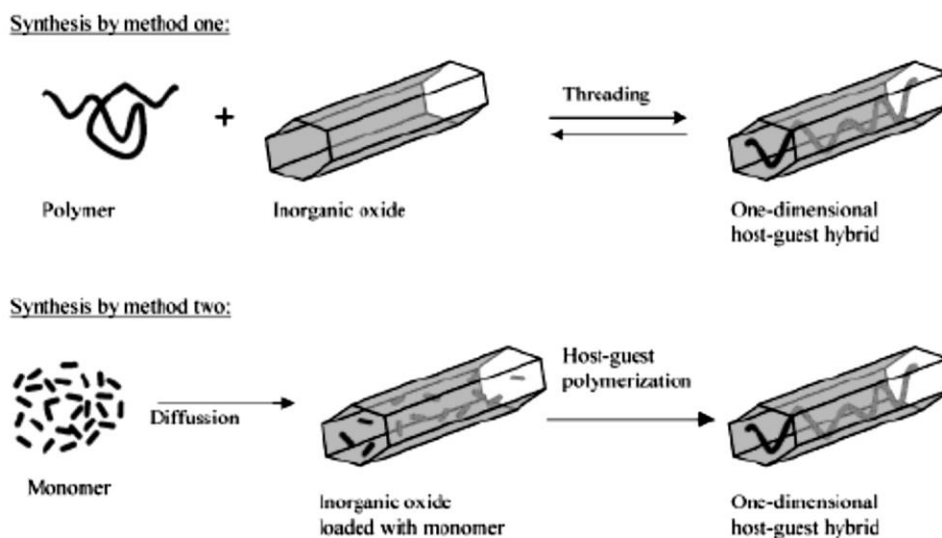


Figura 3.12: Métodos de Síntese de sólidos híbridos (SPANGE *et al.*, 2001)

O primeiro método refere-se à inserção diretamente nos poros da matriz inorgânica de polímero pré-formado. Esse método praticamente não tem registro na literatura devido ao fato de ser experimentalmente muito difícil. O segundo método é o que vem sendo realizado pelos pesquisadores e extensivamente publicado (Tabela 3.2). Nesse procedimento o monômero é inserido sob a forma de líquido ou vapor, se difunde pelo interior dos canais e sofre polimerização *in situ* quando submetido à temperatura ou radiação. A Tabela 3.2 apresenta um resumo das principais referências que se basearam no conceito do segundo método:

Tabela 3.2: Polimerização de monômeros orgânicos no interior da MCM-41 (SPANGE *et al.*, 2001)

<b>Monômero</b>	<b>Matriz inorgânica</b>	<b>Referência</b>
Acrilonitrila	MCM-41	WU; BEIN, 1994
Metacrilato de metila	MCM-41	NG <i>et al.</i> , 1997
Metacrilato de metila	MCM-41	MOLLER; BEIN; FISCHER, 1998
Etileno	MCM-41	LEHMUS; RIEGER, 1999
Etileno	MCM-41	KAGEYAMA; TAMATAWA; AIDA, 1999
Etileno	MCM-41	WECKHUYSEN <i>et al.</i> , 2000
Éter vinílico	MCM-41	SPANGE <i>et al.</i> , 1999
Carbazol de vinila	MCM-41	SPANGE <i>et al.</i> , 2001

A metodologia mais executada para a inserção de monômeros no interior de canais tem sido através da gaseificação do monômero e sua difusão pelos canais da MCM-41 (NG *et al.*, 1997). Segundo os autores esse procedimento evita a deposição de monômero na parte externa do sólido.

Grande parte da pesquisa publicada enfatizou a obtenção de materiais em que a combinação orgânico/inorgânico resultasse em sólidos com maior estabilidade mecânica e térmica (FRISCH; MARK, 1996). Há também publicações que utilizando o conceito de polimerização *in situ* se detiveram na obtenção de fibras poliméricas em que os canais sólidos mesoporosos serviram como molde (LEHMUS *et al.*, 1999; IKEDA *et al.*, 2009). A Figura 3.13 a) e b) ilustra esse caso:

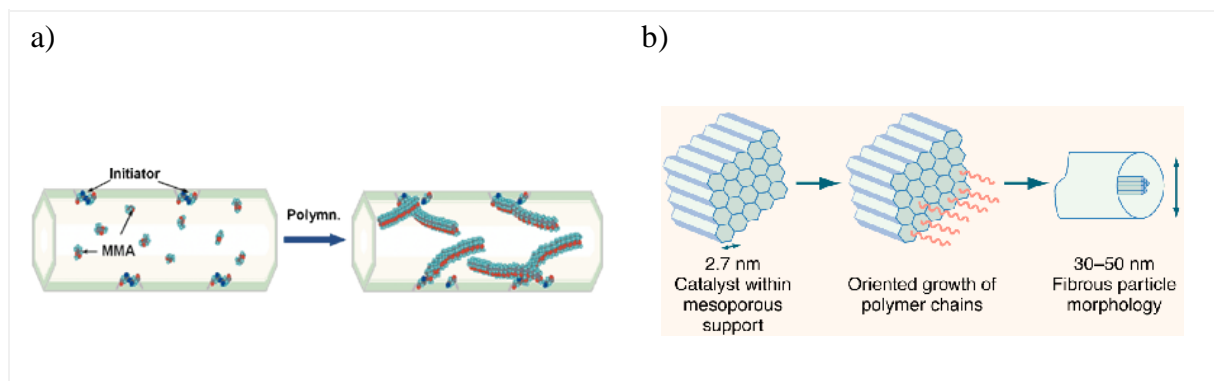


Figura 3.13: a) b) Polimerização *in situ* dentro dos canais da MCM-41 (LEHMUS *et al.*, 1999; IKEDA *et al.*, 2009)

Em trabalho reportado por Run *et al.* (2007), o sólido híbrido PMMA/MCM-48 foi caracterizado por fisssorção de nitrogênio e espectroscopia na região do infravermelho (Tabela 3.3 e Figura 3.15). O material após polimerização *in situ* do metacrilato de metila, apresentou os canais preenchidos como pode ser ilustrado na Figura 3.14 e verificado a partir dos valores de área específica diâmetro e volume de poro (Tabela 3.3). Além disso, o espectro de IV do material híbrido apresenta a banda de absorção referente ao grupo (C=O) (Figura 3.15).

Tabela 3.3: Características da MCM-48 e PMMA/MCM-48 (RUN *et al.*, 2007)

Amostra	Área específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
MCM-48	1.304,1	3,0	0,95
PMMA/MCM-48	30,6	0,1	0,012

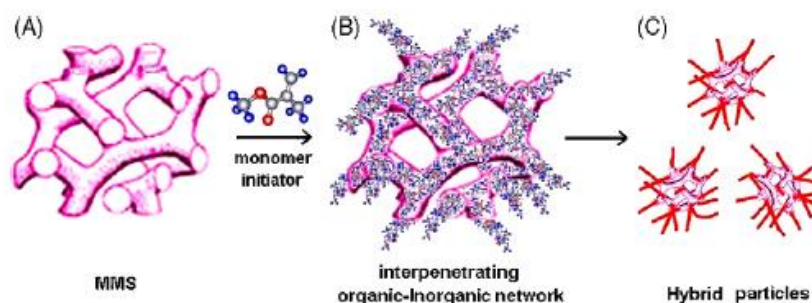


Figura 3.14: Etapas da polimerização *in situ*: (A) MCM-48 calcinada, (B) Sílica híbrida contendo polímero nos seus canais, (C) Partículas de polímero após remoção da sílica (RUN *et al.*, 2007)

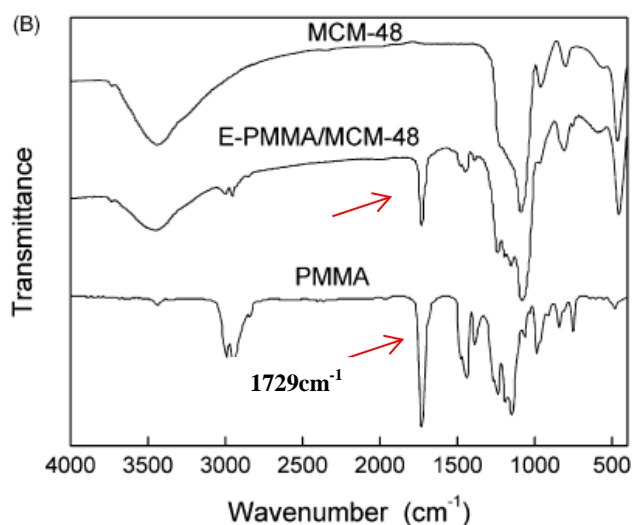


Figura 3.15: Espectros de infravermelho da MCM-48; PMMA/MCM-48 e PMMA respectivamente (RUN *et al.*, 2007)

#### 3.2.4.2 Expansão de poros de sólidos mesoporosos

Qualquer modificação que se realize sobre a síntese de materiais mesoporosos, resulta em alteração das características texturais pela alteração na estrutura em maior ou menor grau dependendo do procedimento seguido. Uma dessas alterações diz respeito à expansão dos poros da MCM-41.

A Expansão dos poros da MCM-41 já tinha sido observado pelos precursores dessa sílica (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992) quando utilizaram surfactantes de tamanhos de cadeia diferentes. Esse procedimento gerou sólidos com diferentes tamanhos de poro.

Uma das formas de se verificar essa expansão é através da distância interplanar ( $d_{100}$ ) obtida a partir das curvas de SAXS (vide materiais e métodos). A Figura 3.16 mostra uma sequência de difratogramas obtidos de sólidos sintetizados com surfactantes com tamanhos distintos de cadeia  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  ( $n = 12, 14, 16, 20$  e  $22$ ). Observou-se que à medida que  $n$  aumentou o pico referente ao plano de difração (100) se deslocou para ângulos menores, obtendo-se  $d_{100}$  maiores.

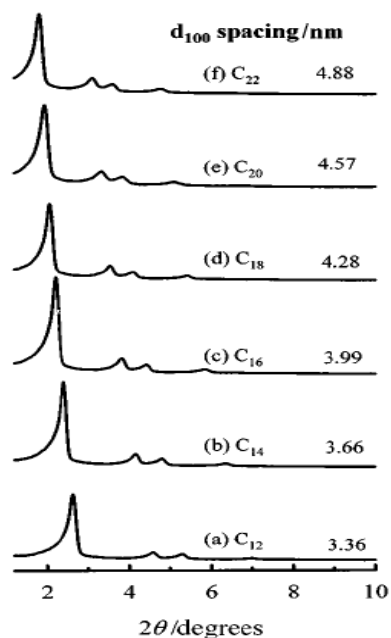


Figura 3.16: Difratoogramas de amostras de  $C_n$ MCM-41 com suas respectivas distâncias interplanares (RYOO *et al.*, 1999)

Além disso, partindo-se de uma síntese com determinado surfactante e utilizando agentes expansores (“swelling agente”) é possível realizar a expansão dos poros além do fornecido pelo surfactante (BLIN *et. al.*, 2000). É o caso do mesitileno em que Beck *et al.* (1992) adicionaram teores crescentes à síntese da MCM-41, isso provocou um aumento dos canais do sólido. A Figura 3.17 apresenta uma sequência de micrografias. Nelas pode-se verificar que houve um aumento dos poros devido à presença do agente expensor na síntese.

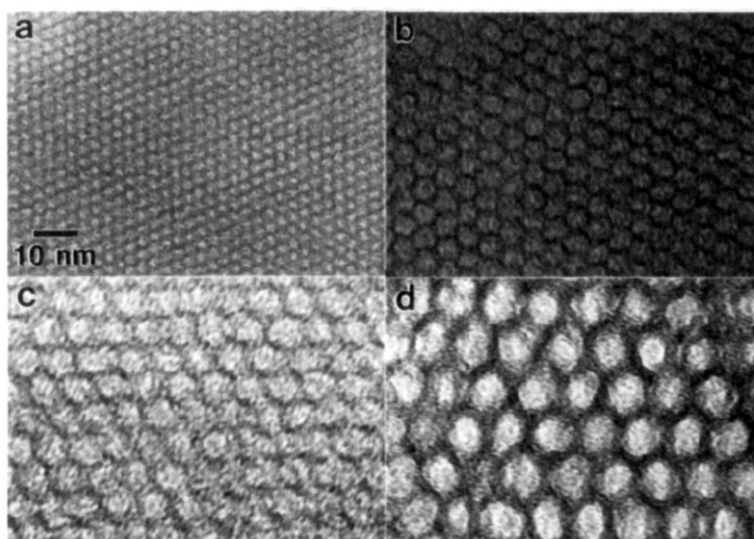


Figura 3.17: Micrografias da MCM-41 calcinadas preparadas com diferentes teores de mesitileno (BECK *et. al.*, 1992).

Ulagappan e Rao (1996) utilizaram alcanos lineares ( $(C_nH_{2n+2})$  com  $5 < n < 20$ ) como agentes expansores. Eles observaram que ao aumentar o tamanho da cadeia, os picos nos difratogramas referentes ao plano (100) eram deslocados para ângulos menores, refletindo num aumento nas distâncias interplanares (Figura 3.18). Resultados semelhantes foram encontrados por Kunieda *et al.* (1998)

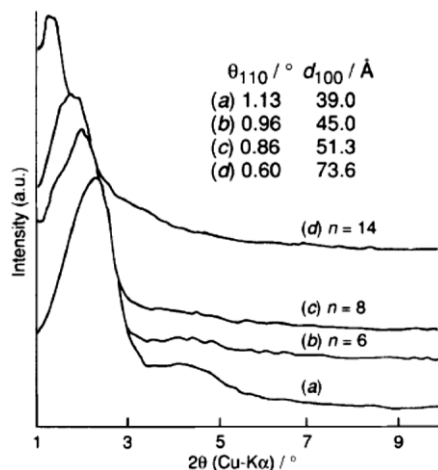


Figura 3.18: Difratogramas dos sólidos mesoporosos com razão molar alcano/surfactante = 1: a) sem agente expensor; b-d) com agente expensor, sendo n o número de carbono. (ULAGAPPAN e RAO, 1996).

Os autores propuseram um modelo no qual mostram como as micelas e os agentes expansores interagem no interior da sílica (Figura 3.19). Sugeriram que para alcanos com  $n < 9$ ,

as moléculas não contribuíam para um aumento significativo da micela, pois elas se localizavam entre as caudas das micelas. Já para alcanos superiores ( $n \geq 9$ ), ocorre um aumento significativo na distância interplanar, indicando que os expansores se concentram no núcleo, alinhando-se com as caudas do surfactante e, portanto contribuindo de forma expressiva na expansão.

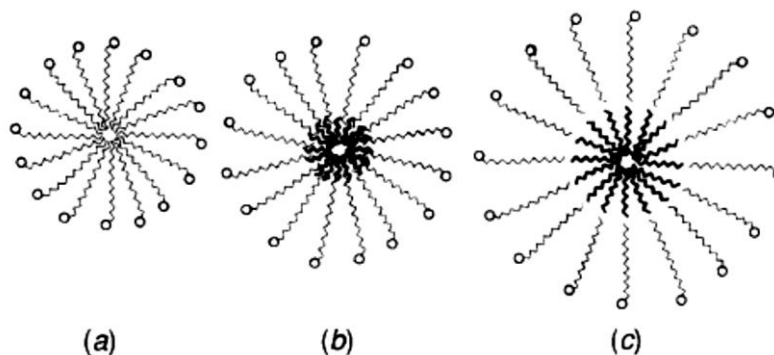


Figura 3.19: Configuração das micelas: a) sem agente expansor; b-c) com agente expansor. (ULAGAPPAN e RAO, 1996)

Em trabalho de Blin *et al.* (2000), foi empregado decano como agente expansor, variando a razão decano/surfactante de 0,5 a 3,0. Os resultados indicaram que houve expansão dos mesoporos até a razão igual a 2,0; nas razões superiores, não houve expansão ou a estrutura não representava mais a fase característica da MCM-41. A Figura 3.20 apresenta os difratogramas desses sólidos tratados com o expansor decano.

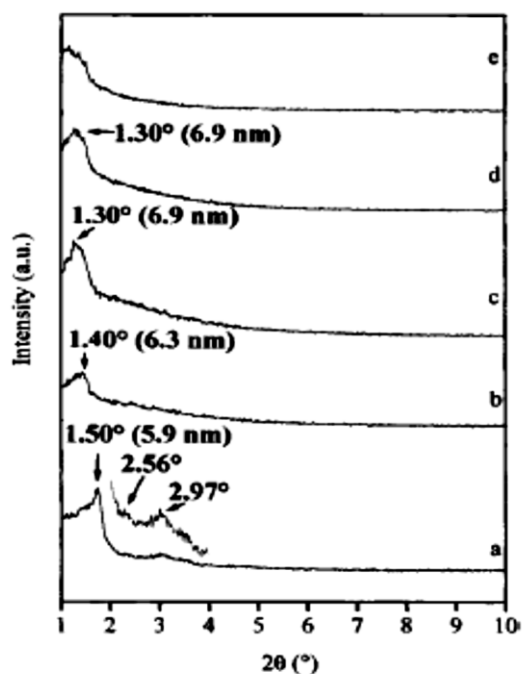


Figura 3.20: Difratoogramas das sílicas mesoporosas expandidas com decano nas razões decano/surfactante iguais a: a) 0,5; b) 1,0; c) 2,0; d) 2,5; e) 3,0 (BLIN *et al.* 2000)

Macario *et al.* (2009) realizam o encapsulamento de enzimas nos poros da MCM-41 tal como sintetizada, ou seja, sem desobstruir os poros. Esse procedimento foi ilustrado na Figura 3.21. Como pode ser observado, a enzima foi misturada à solução aquosa coloidal de surfactante, em seguida após a etapa de hidrólise e condensação da sílica, a enzima permaneceu imobilizada entre as micelas e no interior da sílica. Importante ressaltar que esse material foi testado na reação de transesterificação e o catalisador foi avaliado apenas em relação à atividade da enzima. Já apresentamos nesse texto que esse material tal como sintetizado apresenta atividade para esse tipo de reação (MARTINS *et al.*, 2006; FABIANO *et al.*, 2010b). Assim, talvez a atividade da enzima tenha sido superestimada, já que porventura houve contribuição das duas formas de catálise, química e enzimática, sendo a química não mencionada pelos autores.



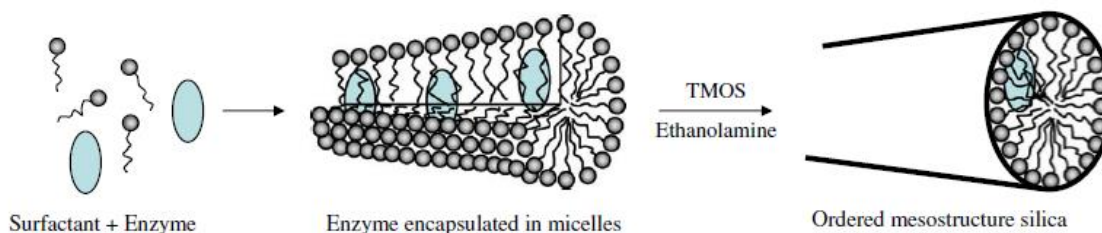


Figura 3.21: Encapsulamento de enzima no interior da MCM-41 (MACARIO *et al.*, 2009)

No trabalho de Cruz (2012), a autora realizou modificações na síntese da MCM-41 através do encapsulamento do poliestireno. Esse procedimento gerou sílicas com maior diâmetro de poros. Além disso, a presença das partículas no interior dos canais da sílica promoveu sua estabilidade catalítica na reação de transesterificação do acetato de etila. A Figura 3.22 ilustra o aumento do arranjo hexagonal das sílicas na medida em que se aumentou a concentração de estireno na mistura reacional.

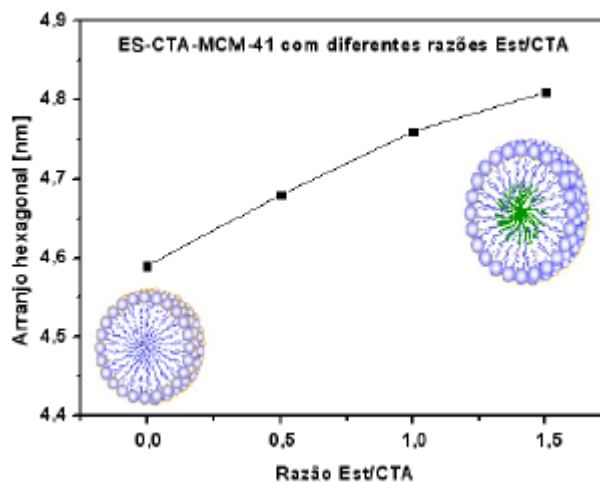


Figura 3.22: Parâmetro do arranjo hexagonal da sílica em função da razão estireno/CTABr (CRUZ, 2012).

### 3.2.4.3 Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão ainda não tem sido reportada pela literatura como um método de modificação da MCM-41. No entanto, foi utilizada nesse trabalho para esse fim, uma vez que, nesse procedimento é possível obter partículas de polímero emulsificadas que servirão como etapa inicial para o método de síntese da MCM-41.

A polimerização em emulsão é o termo genérico utilizado tanto industrialmente quanto acadêmico para sistemas em que se tem a formação de uma fase polimérica emulsificada (LANDFESTER, 2001). Industrialmente é um método para produção de tintas (SILVA, *et al.*, 2003).

Pesquisadores da área de polímeros criaram subclassificações. Discute-se, por exemplo, a polimerização em emulsão convencional, polimerização em microemulsão (CAPEK, 2001) e polimerização em miniemulsão (ASUA, 2002). Embora cada método possua sua característica própria, todos se originaram dos princípios propostos qualitativamente por Harkins (1945).

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

a) Agente dispersante:

Trata-se do meio contínuo do sistema, deve ser inerte. É nesse meio onde ocorrem os fenômenos de transferência de monômero entre gotas e partículas, decomposição do iniciador (hidrossolúvel) para formação de radicais. Deve possuir baixa viscosidade, e facilitar a transferência de calor durante a polimerização.

A água é o meio dispersante mais utilizado, possuindo as vantagens de ter baixo custo, alta disponibilidade e baixa periculosidade. Impurezas presentes na água podem dificultar a polimerização, ou originar materiais com contaminantes, o que torna comum o uso de água deionizada. Além disso, a presença de gases dissolvidos, dentre eles o oxigênio podem reagir preferencialmente com os radicais livres, retardando a polimerização. Normalmente se realiza em atmosfera inerte, injetando-se nitrogênio no sistema.

b) Emulsificante ou surfactante:

Os surfactantes utilizados podem ser catiônico, aniônico ou neutro. Essas moléculas geram as micelas onde ocorre o processo de nucleação do monômero. São eles os responsáveis pela estabilização dos monômeros e posteriormente pelo polímero formado. Assume papel primordial, pois o Sol (Figura 3.23) formado pode ficar estocado por muito tempo sem precipitar. E por esse motivo também são denominados de estabilizantes.

É a parte hidrofílica do surfactante a é responsável pela estabilização eletrostática, evitando a coagulação das partículas através de repulsão de cargas.



Figura 3.23: Exemplo de dispersão após a polimerização em emulsão (THOMSON *et al.* 2011)

c) Monômero

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

d) Iniciador

Iniciadores são geralmente hidrossolúveis, quando se dissolvem no meio dispersante formado pela água, ou são organossolúveis, quando são solúveis no meio orgânico (monômero). Além disso, podem ser térmicos ou fotoquímicos (fotossensíveis).

Quando são térmicos, necessitam de energia suficiente para que ocorra a criação de radicais livres, temperaturas na faixa de 50-90 °C. Os principais iniciadores térmicos são os persulfatos (de Na ou K) e peróxidos, Figura (3.24a). Já os iniciadores fotoquímicos são excitados pela aplicação de radiação ultravioleta. Esses radicais tem baixo tempo médio de vida

ligando-se rapidamente a uma molécula de monômero que se propaga adicionando novas moléculas de monômero à cadeia. O mais importante é a Benzoína, Figura (3.24b).

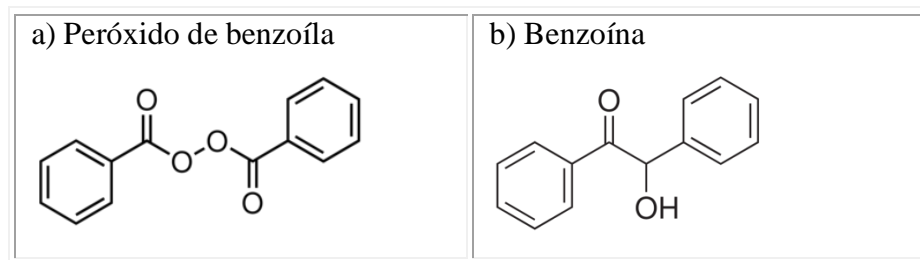


Figura 3.24: a) Iniciadores térmico e b) fotoquímico

### Tipos de polimerização em emulsão

Conforme se desenvolveram as técnicas de caracterização e procedimentos experimentais, os pesquisadores subdividiram a polimerização em emulsão em categorias. Todas tem sua origem a partir das observações de Harkins (1945). Nessa seção serão apresentados de forma resumida os três métodos:

#### a) Polimerização em emulsão convencional

Nas emulsões convencionais o sistema apresenta inicialmente gotas de monômero e micelas inchadas por monômero. Os iniciadores solúveis na fase aquosa formam radicais livres que atacam os monômeros, formando radicais em crescimento, até que esses radicais oligoméricos se tornem suficientemente hidrofóbicos para poderem entrar nas micelas tanto nas não nucleadas como nas já nucleadas. No decorrer do processo os monômeros se difundem das gotas para as micelas, nucleadas ou não, até finalização dos reservatórios de monômero.

A Figura 3.25 apresenta o modelo teórico clássico proposto por Harkins (1945). Nele são considerados três intervalos que ocorrem em uma polimerização em batelada:

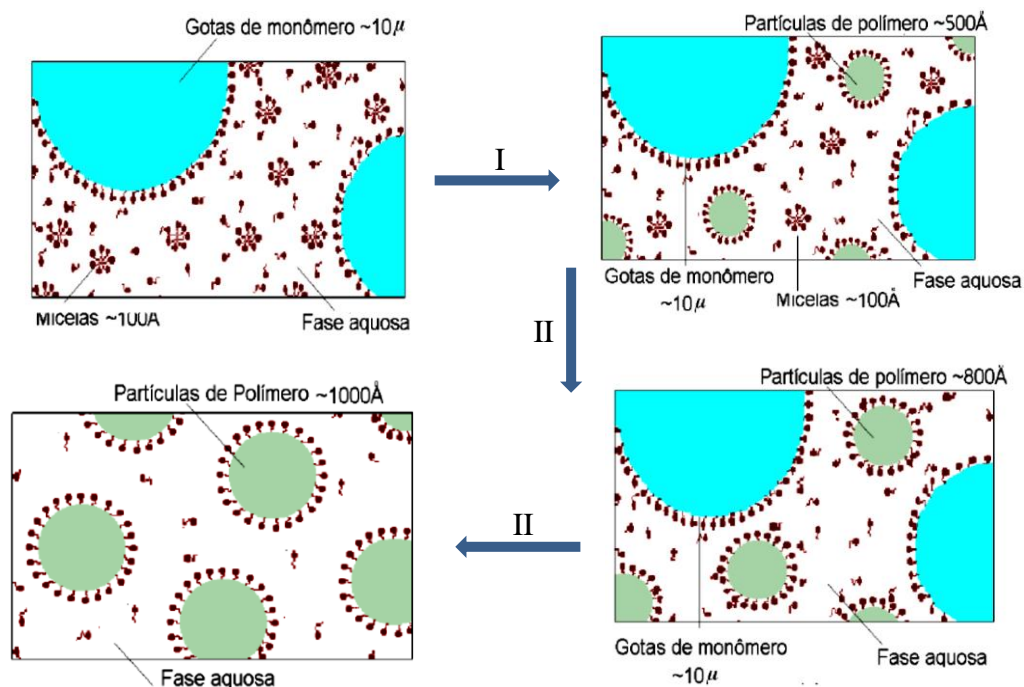


Figura 3.25: Etapas de polimerização em emulsão (GIUDICI; SAYER, 2004)

Etapa I: inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase aquosa. Com a adição de iniciador solúvel na fase aquosa a polimerização se inicia e surge uma nova fase: as partículas de polímero (nucleação micelar) estabilizadas por emulsificante. Esses iniciadores ativados pelo calor e/ou radiação se dissociam, difundindo pelo meio e eventualmente são adsorvidos nas camadas de surfactante das micelas, adentrando-as para se adicionar ao monômero, propagando-se a cadeia em crescimento no interior das micelas.

Etapa II: no decorrer da reação, uma quantidade crescente de emulsificante é requerida para estabilizar as partículas de polímero em crescimento, até o esgotamento das micelas indicando o final do período de nucleação micelar.

Etapa III: Finalmente, as gotas de monômero também desaparecem e a reação prossegue até o consumo completo do monômero dissolvido nas partículas de polímero. Nesta etapa, como a concentração de monômero nas partículas decresce, ocorre um aumento da viscosidade.

## b) Polimerização em microemulsão

Microemulsões são termodinamicamente estáveis e transparentes. O sistema de polimerização é composto por micelas poliméricas inchadas por monômero e gotas de monômero. A nucleação se dá nas micelas inchadas por monômero (CAPEK e POTISK, 1995).

Durante a polimerização em microemulsão, o tamanho da partícula aumenta e resulta em um látex (polímero emulsificado) com partículas de 5 a 50 nm de diâmetro, conforme representado na Figura 3.26, que é opticamente transparente (CORTINA, 2002).

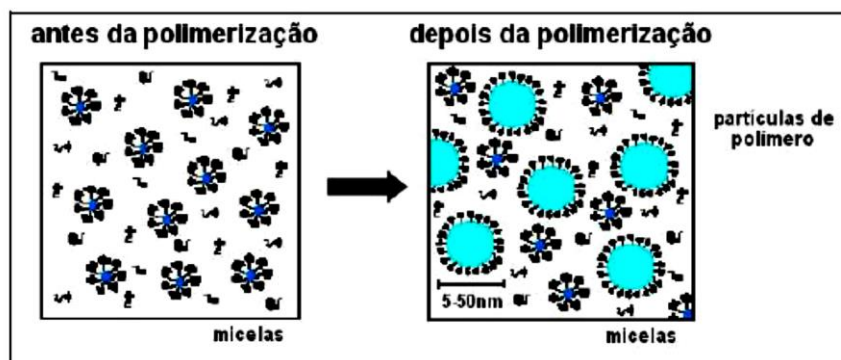


Figura 3.26: Polimerização em microemulsão

Como a iniciação não ocorre ao mesmo tempo em todas as micelas, a propagação ocorre somente em algumas micelas. Isso desloca o sistema do equilíbrio termodinâmico e leva ao aumento do  $D_p$  (diâmetro de partícula) nas micelas nucleadas enquanto o  $D_p$  nas não nucleadas não aumenta, levando ao aumento da dispersividade. (BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000).

### c) Polimerização em miniemulsão

A principal característica desse tipo de polimerização diz respeito ao reservatório de monômero, ou seja, se encontra no mesmo local da polimerização, ao contrário da emulsão convencional e microemulsão nos quais os reservatórios de monômeros estão separados dos locais de polimerização e, portanto, o processo de polimerização depende da transferência de massa por difusão dos depósitos de monômero para as micelas (MILLER *et al.*, 1994).

Segundo Antonietti *et al.* (2002), as micelas inchadas de monômero são o *locus* (local) primário da polimerização, em que cada gota se torna o meio reacional, independente uma das outras, enquanto que a fase dispersante é um excelente meio de transporte de massa, como por exemplo, de iniciador e calor. Assim pode-se dizer que existe um “nanoreator”.

Quando um iniciador organossolúvel é aplicado, a polimerização nas micelas inchadas é preferencial, uma vez que o mesmo já se encontra dissolvida no meio. Contudo, iniciadores com essa característica, a eficiência destes radicais em inicializar a polimerização é limitada pelo pequeno volume a que são submetidos, dessa forma, dois radicais podem se encontrar e terminar a reação (AUTRAN *et al.*, 2007). A Figura 3.27 ilustra a polimerização em emulsão, em que existem inicialmente duas fases (uma monomérica e outra aquosa com surfactante), após agitação (I) a fase monomérica é dispersa, e após a polimerização (II), as partículas de polímeros continuam estabilizadas pelo surfactante.

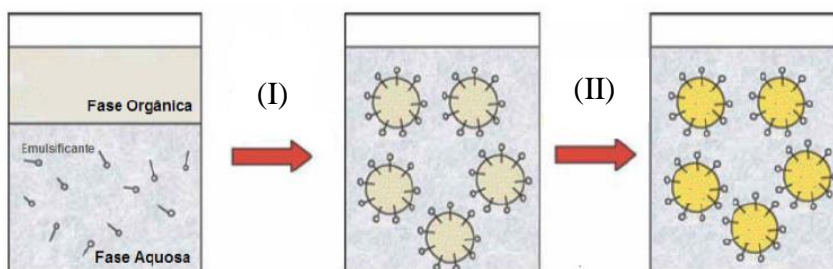


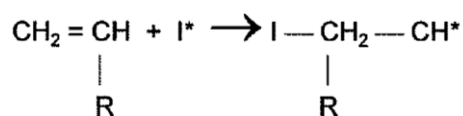
Figura 3.27: Polimerização em miniemulsão (LANDFESTER, 2006)

### 3.2.4.4 Etapas de formação de polímero

Todo processo de polimerização envolve as seguintes etapas: Iniciação, propagação e terminação (MOAD e SOLOMON, 2006):

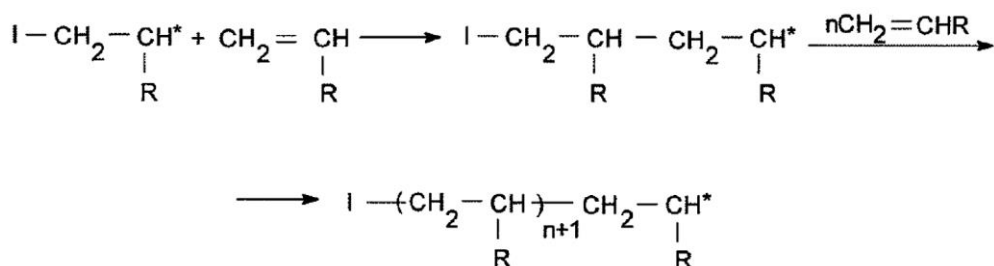
#### a) Iniciação

É a etapa mais lenta. Nesse processo dois radicais são formados por decomposição do iniciador devido à aplicação de temperatura ou radiação ultravioleta. Esses radicais formados atacam as moléculas de monômero, formando radicais monoméricos, iniciando a polimerização:



#### b) Propagação

As várias moléculas ativadas pelos radicais livres continuam a atacar outras moléculas de monômero, propagando o crescimento da cadeia.

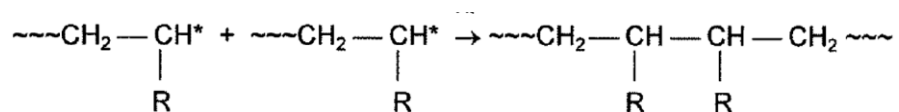


#### c) Terminação

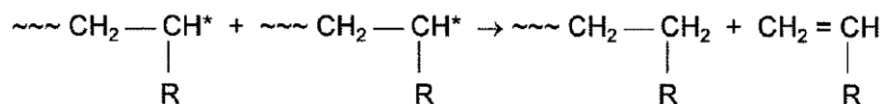
A terminação caracteriza o final de crescimento da cadeia do polímero e inatividade do radical. A etapa de terminação pode se dar por combinação ou desproporcionamento, conforme pode ser visto na sequência de reações abaixo. Na



terminação por combinação dois radicais se encontram, combinando-se e formando uma única molécula desativada.



Outra possibilidade de terminação é através do desproporcionamento em que ocorre a transferência de um hidrogênio da cadeia em crescimento para o outro radical, desativando-o e formando duas moléculas inativas.



---

# **Materiais e métodos**

“Mais cedo ou mais tarde, a teoria sempre acaba assassinada pela experiência”

*Albert Einstein*

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais realizados nas modificações das sílicas. Assim como também informações das técnicas de caracterizações utilizadas.

### 4.1 Determinação da dispersibilidade dos monômeros em micelas

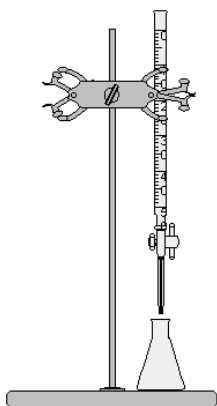
Essa etapa inicial foi necessária para determinação da quantidade máxima possível de monômero solubilizado pelas micelas formadas em soluções aquosas de surfactante. Os métodos de modificação aplicados à síntese da MCM-41 foram conduzidos utilizando esse parâmetro como variável de estudo.

Para determinação da dispersibilidade dos monômeros (Metacrilato de metila, butila, octila e dodecila), preparou-se uma solução aquosa coloidal de brometo de hexadeciltrimetilamônio (“CTABr-Cetyltrimethylammonium bromide”) numa concentração de acordo com a composição de síntese baseada no trabalho de Schumacher (1999):

$\text{SiO}_2:12,5\text{NH}_3:0,4\text{CTABr}:174\text{H}_2\text{O}:4\text{EtOH}:x\text{Monômero}$

A síntese original desse autor possui etanol em excesso na sua composição, mas que foi necessária sua remoção porque os ésteres metacrílicos são solúveis em álcool. Além disso, em meio alcoólico, as dispersões formadas por polímeros emulsificados desestabilizam-se, separando-se em fases.

Como é indicado na Figura 4.28, gotejou-se o monômero avaliado sobre a emulsão de CTABr. Isso foi feito até que não houvesse uma segunda fase presente no meio, ou seja, até que a turvação provocada pelas gotículas de monômero fosse eliminada. Assim, obtiveram-se dispersões aquosas de CTABr saturadas com monômero.

**Erlenmeyer:**

- 50 mL de H<sub>2</sub>O
- 2,8 g de CTABr
- Temperatura 30 °C

**Bureta:**

- Monômero (Metacrilato de metila, butila, octila ou dodecila)

Figura 4.28 Aparato experimental para determinação da dispersibilidade dos monômeros

#### 4.2 Determinação da solubilidade do fotoiniciador em monômeros

A literatura tem convencionado o uso de iniciador numa proporção mássica entre 0,1 a 1,0% em relação à massa de monômero (WICKS *et al.*, 2007). Nesse trabalho, foram realizados ensaios para determinação do teor necessário de iniciador para realização da polimerização. Estabeleceu-se que esse valor seria igual à quantidade de sua solubilidade no monômero. Isso permitiu uma polimerização mais eficiente, uma vez que não se utilizou quantidades pequenas ou grandes de iniciador.

Foi utilizado um iniciador organossolúvel e sensível à radiação ultravioleta, a benzoína. Assim, os ensaios foram conduzidos em frascos de 10 mL, adicionando-se massas de fotoiniciador ao volume do monômero até atingir sua saturação.

#### 4.3 Cinética de polimerização em emulsão

As polimerizações em emulsão foram realizadas a partir dos parâmetros determinados nas seções 4.1 e 4.2. Assim, para promover a cisão da molécula de benzoína e consequente formação de radicais foi utilizada radiação ultravioleta. Para isso, utilizou-se lâmpada de vapor de mercúrio que produz radiação num comprimento de onda na faixa de  $\lambda=100-280$  nm. Lâmpadas do tipo negra (radiação UV-A, 315-410 nm) também foram testadas, mas não promoveram a polimerização.

Conforme ilustra a Figura 4.29, foi utilizada uma caixa revestida com papel alumínio para aumentar a eficiência de propagação da radiação; três lâmpadas Philips com potência de 15 W cada; um termômetro para aferir a temperatura interna da caixa. Os erlenmeyers dentro da caixa representam a emulsão antes e após a submissão a radiação ultravioleta.

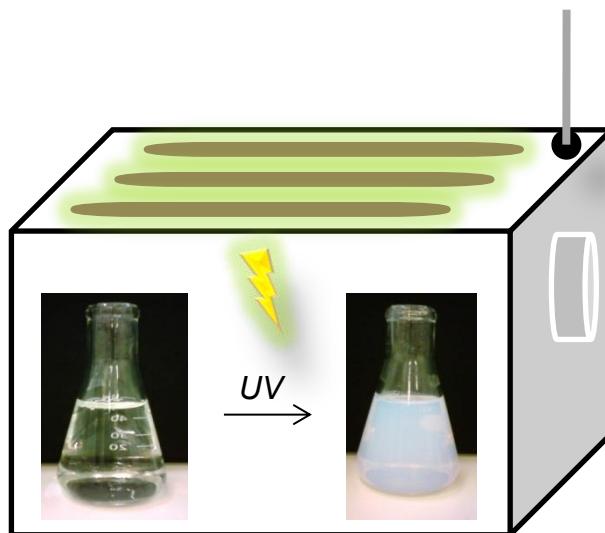


Figura 4.29: Aparato experimental para ensaios de polimerização

Os ensaios foram realizados de acordo com a Figura 4.30. Preparou-se uma solução aquosa coloidal de CTABr na composição de síntese, adicionou-se o monômero em estudo com fotoiniciador (benzoína) já dissolvido (ambos na concentração de saturação); deixou-se a mistura sob agitação até ficar límpida (transparente). Em seguida, levou-se para submissão à radiação ultravioleta. Após o primeiro vestígio de turbidez começou-se a retirar alíquotas da mistura em tempos fixos; cada alíquota era envolvida em papel alumínio e reservada para redução da temperatura. Depois era medida a absorvância num colorímetro fotoelétrico Micronal modelo B340, utilizando um comprimento de onda igual  $\lambda=520$  nm.

Os pontos de absorvância obtidos foram utilizados na construção de curvas cinéticas de polimerização.

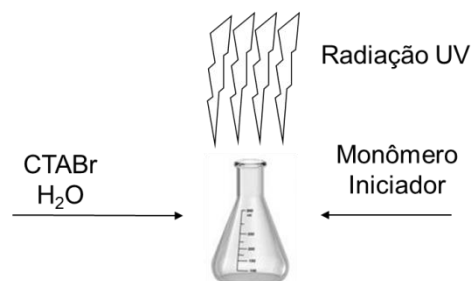


Figura 4.30: Procedimento para determinação das curvas cinéticas de polimerização

#### 4.4 Síntese da CTA-MCM-41 e CTA-MCM-41 modificada

Neste trabalho adotou-se a denominação de CTA-MCM-41 para os silicatos de fase MCM-41 sem remoção do direcionador de estrutura, ou seja, tal como sintetizados.

Três métodos foram aplicados na modificação da CTA-MCM-41:

- (1) Encapsulamento das micelas contendo monômero;
- (2) Irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado;
- (3) Encapsulamento de micelas contendo polímero;

Foram utilizados quatro monômeros metacrílicos diferentes, diferenciando-se quanto ao comprimento da cadeia como pode ser verificado na Figura 4.31:

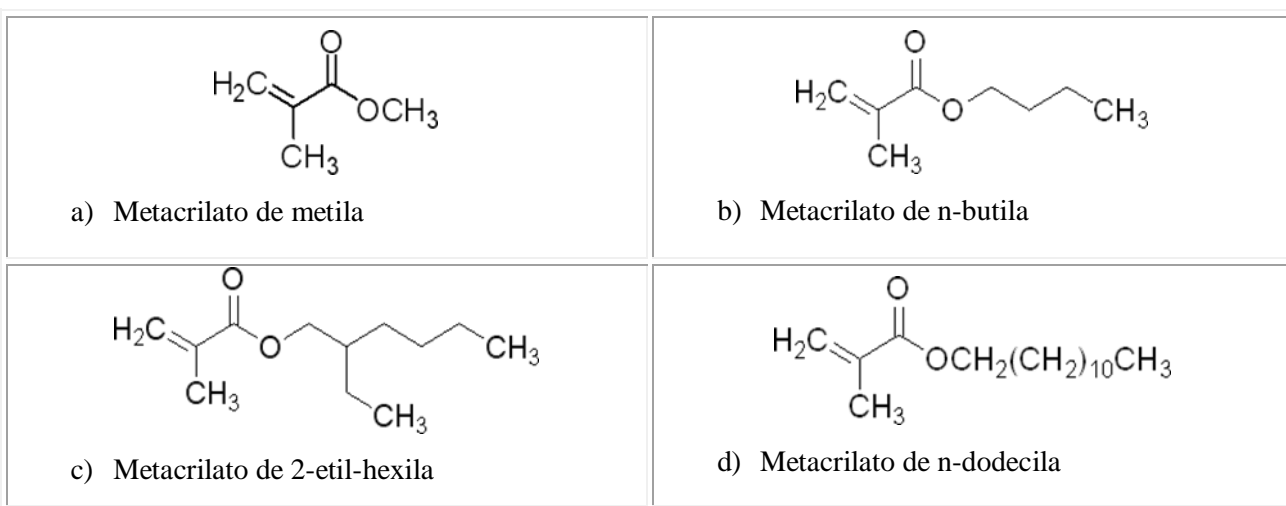


Figura 4.31: Monômeros metacrílicos

#### 4.4.1 Síntese da CTA-MCM-41

Na síntese da CTA-MCM-41 não se adicionou etanol à síntese como no trabalho de Schumacher (1999) cuja composição molar tornou-se:  $\text{SiO}_2:12,5\text{NH}_3:0,4\text{CTABr}:174\text{H}_2\text{O}:4\text{EtOH}$ . As quatro moléculas de álcool referem-se ao álcool resultante da hidrólise do ortosilicato de tetraetila. O Esquema da Figura 4.32 resume o procedimento experimental: (1) Primeiro dissolveu-se o CTABr em água destilada até que a solução se tornou límpida, (2) em seguida adicionou-se o hidróxido de amônio, deixando sob agitação por 15 min, (3) depois adicionou-se a fonte de sílica (TEOS-ortosilicato de tetraetila), essa mistura foi deixada sob agitação por 2 h em temperatura de 30 °C. Após isso, filtrou-se e lavou-se até que o pH atingisse aproximadamente 7,0-8,0. O pó foi seco a 70 °C por 24 h. No apêndice A encontra-se o balanço de massa utilizado nas sínteses de acordo com a composição apresentada.

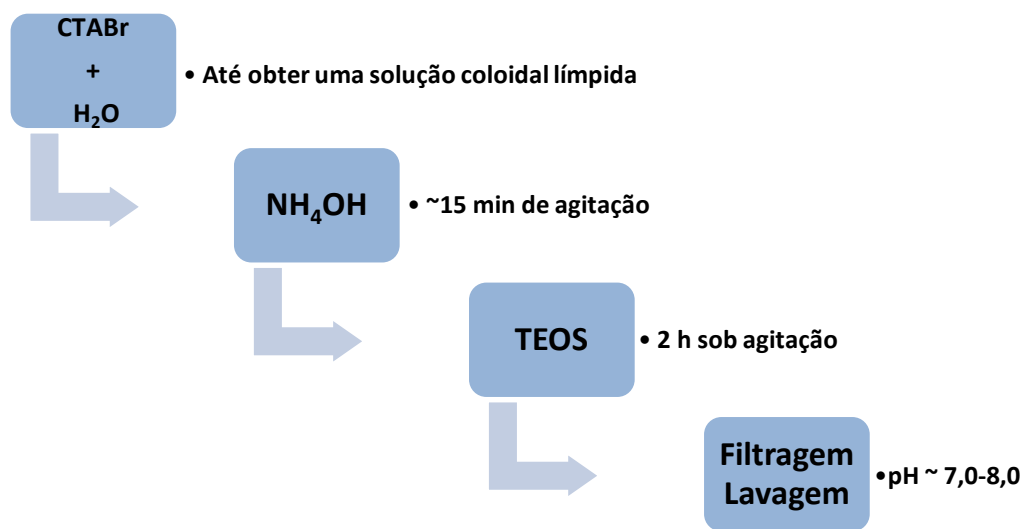


Figura 4.32: Procedimento experimental para síntese da CTA-MCM-41

#### 4.4.2 Síntese de CTA-MCM-41 modificada

##### 4.4.2.1 Método 1: Encapsulamento de micela contendo monômero

Para essa síntese acrescentou-se uma etapa a mais no método de Schumacher (1999), que foi a adição de monômero. A composição molar adaptada tornou-se então:

$1\text{SiO}_2:12,5\text{NH}_3:0,4\text{CTABr}:174\text{H}_2\text{O}:4\text{EtOH}:x\text{Monômero}$ .

O Esquema da Figura 4.33 ilustra o procedimento experimental: (1) Primeiro dissolveu-se o CTABr em água destilada até obter uma solução límpida; (2) em seguida adicionou-se o monômero, deixando sob agitação até formação de uma única fase; (3) depois acrescentou-se o hidróxido de amônio seguida da fonte de sílica (TEOS-ortosilicato de tetraetila), essa mistura foi deixada sob agitação por 2 h a 30 °C. Após isso, filtrou-se e lavou-se até que o pH ~ 7,0-8,0. Em seguida o pó foi seco a 70 °C por 24 h.

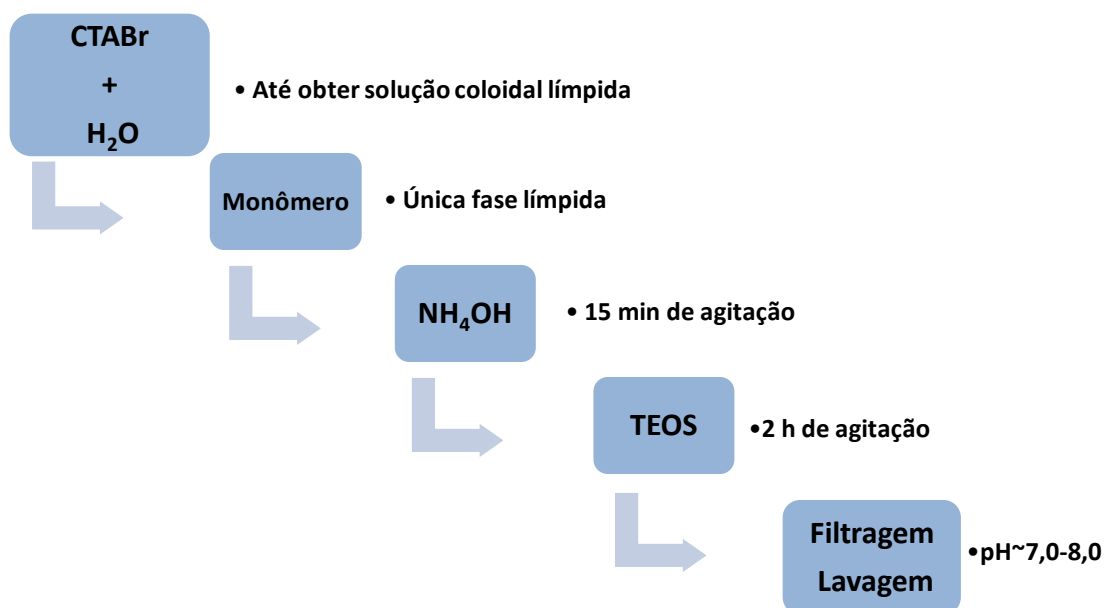


Figura 4.33: Esquema experimental para síntese da CTA-MCM-41 modificada

A síntese utilizando esse método foi realizada para obtenção de materiais expandidos devido à presença de monômero ocluído nos canais. Não foi feito nenhum tratamento com ultravioleta. Teve-se o propósito de apenas comprovar a expansão dos canais desse sólido com a presença desses ésteres como vem sendo reportado pela literatura (ULAGAPAN *et al.*, 1996; RUGGLES *et al.*, 2003).



#### 4.4.2.2 Método 2: Irradiação pós-síntese

A síntese a partir desse método foi realizada de acordo com o esquema da Figura 4.34. Trata-se do mesmo esquema apresentado na Figura 4.33 só que com submissão à radiação na etapa final, ou seja, após a filtragem e lavagem e com duração média de 12 h de exposição à radiação. Além disso, o material foi colocado ainda úmido dentro da caixa de polimerização. Assim a secagem aconteceu ao mesmo tempo da submissão à radiação. Isso foi feito de modo a evitar a evaporação do monômero caso fosse seco em estufa.

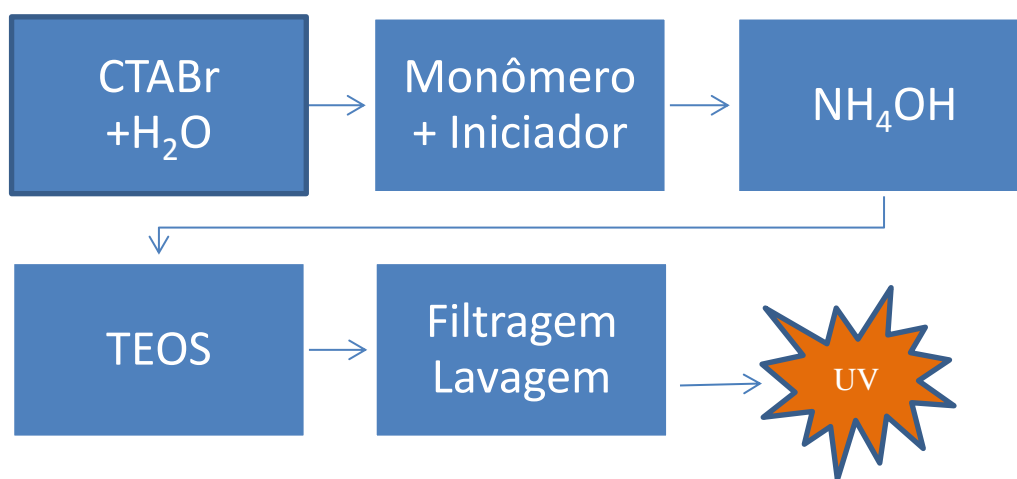


Figura 4.34: Esquema experimental para síntese da CTA-MCM-41 modificada

#### 4.4.2.3 Método 3: Encapsulamento de micela contendo polímero

Para esta síntese, além da adição de monômero foi acrescentada uma etapa de polimerização em emulsão. O esquema da Figura 4.35 resume essas etapas: (1) preparou-se uma solução aquosa coloidal de CTABr; (2) adicionou-se o monômero com fotoiniciador dissolvido, deixando por tempo suficiente para formação de uma única fase; (3) levou-se para submissão à radiação ultravioleta, deixando por aproximadamente 12 h, tempo suficiente para formação de uma fase polimérica emulsificada; (4) depois se adicionou o hidróxido de amônio seguida da adição da fonte de sílica (TEOS); (5) após 2 h o material foi filtrado e lavado até o pH~7,0-8,0. O pó foi seco a 70 °C por 24 h.

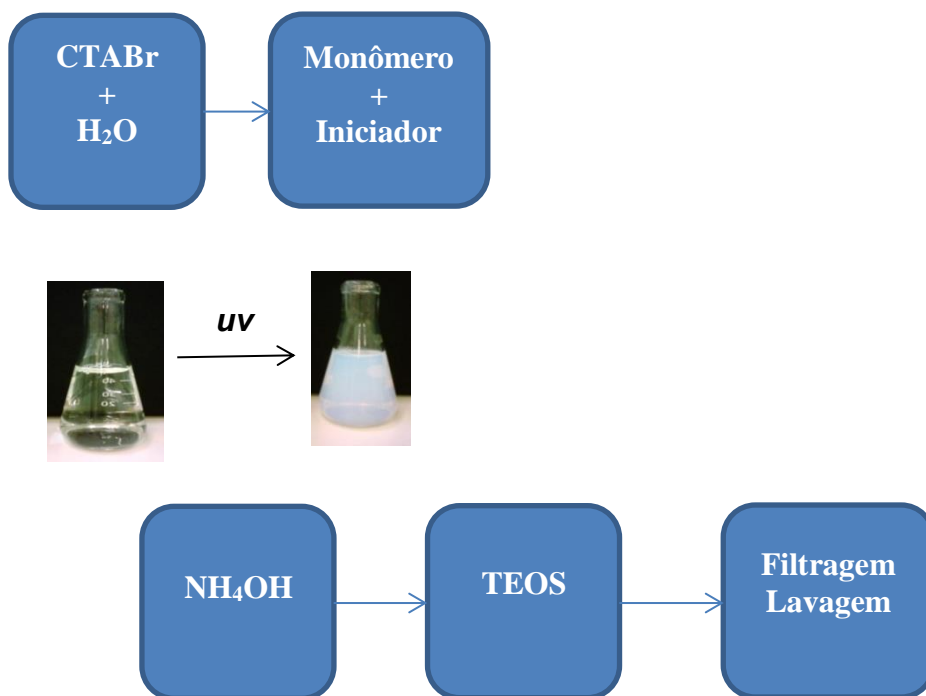


Figura 4.35: Esquema experimental para síntese da CTA-MCM-41 modificada

#### 4.5 Caracterização das emulsões e das sílicas

Nesta seção são descritas brevemente as caracterizações realizadas, equipamentos utilizados, condições e considerações.

##### 4.5.1 Turbidimetria

As medidas de absorvância foram utilizadas na construção de curvas de cinética de polimerização com o propósito de estimar o tempo mínimo necessário de exposição à radiação ultravioleta. Esses tempos serviram de referência para a submissão das micelas contendo polímero e para a irradiação pós-síntese.

A turbidimetria pode ser conceituada como um procedimento analítico através do qual se determina a concentração de espécies químicas mediante a absorção de energia radiante (luz). O fenômeno similar à pela Lei de Lambert-Beer, na qual a absorvância é proporcional à concentração da espécie química absorvente, sendo constantes o comprimento de onda e a

espessura atravessada pelo feixe luminoso. Para uma solução com uma espécie de concentração  $C$ , atravessado por um feixe luminoso  $I_0$  com caminho ótico  $b$ , a Equação 4.1 representa esse fenômeno (Figura 4.36):

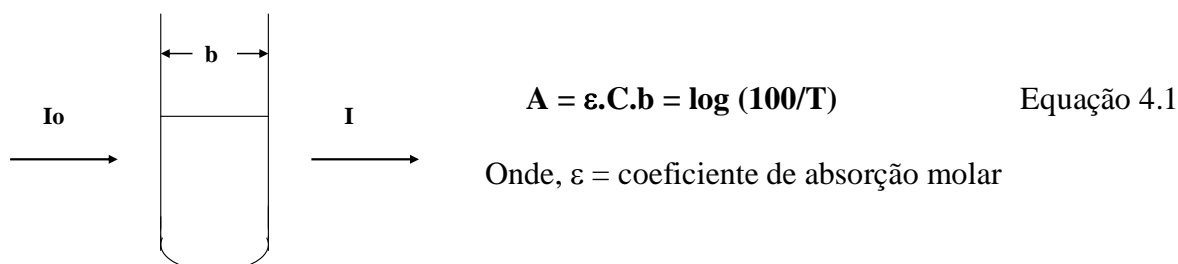


Figura 4.36: Esquema de tubo de ensaio usado em colorimetria

A cinética de polimerização das emulsões contendo metacrilato foi realizada a partir de uma solução aquosa coloidal contendo CTABr e o monômero disperso juntamente com o fotoiniciador. Essa mistura foi exposta à radiação ultravioleta. A partir do primeiro indício de turbidez, foram retiradas alíquotas em tempos regulares para avaliação de sua absorbância. Assim, construíram-se curvas de absorbância em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta.

Neste trabalho utilizou-se um colorímetro fotoelétrico Micronal modelo B340. O comprimento de onda usado foi de  $\lambda=520$  nm.

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

A técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos está associada a medidas de ângulos de espalhamento em torno de  $0,1$  a  $10^\circ$ , nos quais os limites dependem do arranjo experimental, como por exemplo, distância entre detector e amostra.

Quando uma amostra é irradiada por raios X (Figura 4.37), os elétrons dos átomos dessa amostra tornam-se excitados. Deste modo, partículas livres carregadas oscilantes produzem ondas espalhadas coerentes com a onda incidente em todas as direções. A intensidade de espalhamento  $I(q)$  é medida como uma função do vetor de espalhamento,  $q$ .

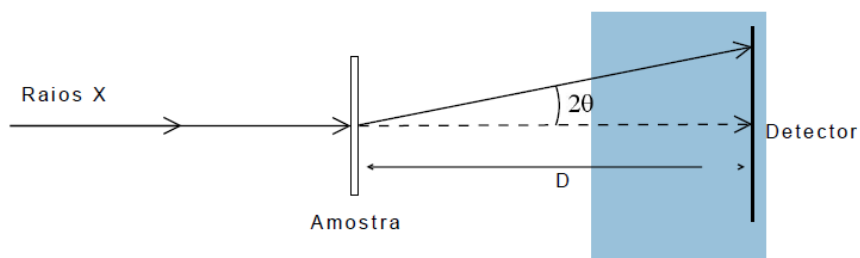


Figura 4.37: Esquema de espalhamento numa amostra

Sendo  $2\theta$  o ângulo de espalhamento a partir da direção da radiação incidente, então,  $q$

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin\theta}{\lambda} \quad \text{Equação 4.2}$$

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

A equação 4.2 está explicitada no Apêndice E onde mostra de forma simplificada a obtenção dessa expressão.

As curvas de SAXS são expressas pela variação da intensidade de espalhamento  $I(q)$  em função do vetor espalhamento  $q$ . A intensidade espalhada  $I(q)$  a partir da partícula é máxima quando  $q = 0$  e diminui com uma taxa que depende do tamanho e da conformação da partícula.

A Figura 4.38 apresenta dois exemplos em que ocorre espalhamento dependendo do tamanho e forma do objeto espalhante. Assume-se que as ondas espalhadas por dois pontos num ângulo  $2\theta$  tenham uma diferença de caminho de  $1\lambda$ . Caso se inclua o espalhamento de todos os elétrons, a superposição de ondas na direção  $2\theta$  resultará numa interferência destrutiva. Mas ao considerar ângulos de espalhamento menores, a diferença de fase ficará cada vez menor e as ondas começam a se somar umas com as outras.

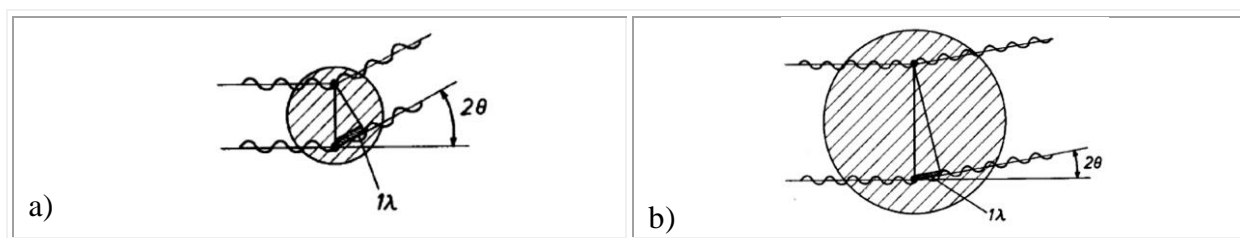


Figura 4.38: Espalhamento de raios X em arranjos esféricos

Em geral, as curvas de espalhamento observadas têm, por exemplo, a forma da curva 1 da Figura 4.39. Essa curva toma outro formato à medida que o diâmetro da partícula aumenta. Assim para partículas grandes, o espalhamento de raios X se concentra em ângulos menores (GLATTER e KRATKY, 1982 *apud* FISHER, 2000).

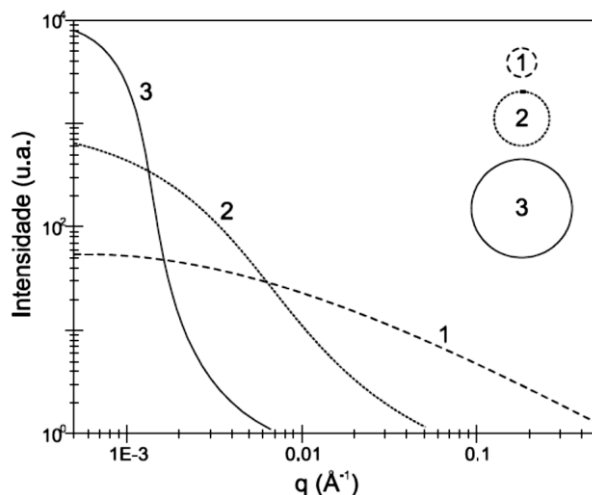


Figura 4.39: Gráfico da intensidade em função do ângulo de espalhamento (FISHER, 2000)

Os cristais líquidos também exibem perfis característicos quando avaliados por SAXS como pode ser visto na Figura 4.40. É interessante notar que os picos característicos apresentam posições relativas idênticas aos picos dos sólidos da família M41S, e que por isso em princípio se sustentou a ideia de direcionamento por cristal líquido como mecanismo para formação desses sólidos.

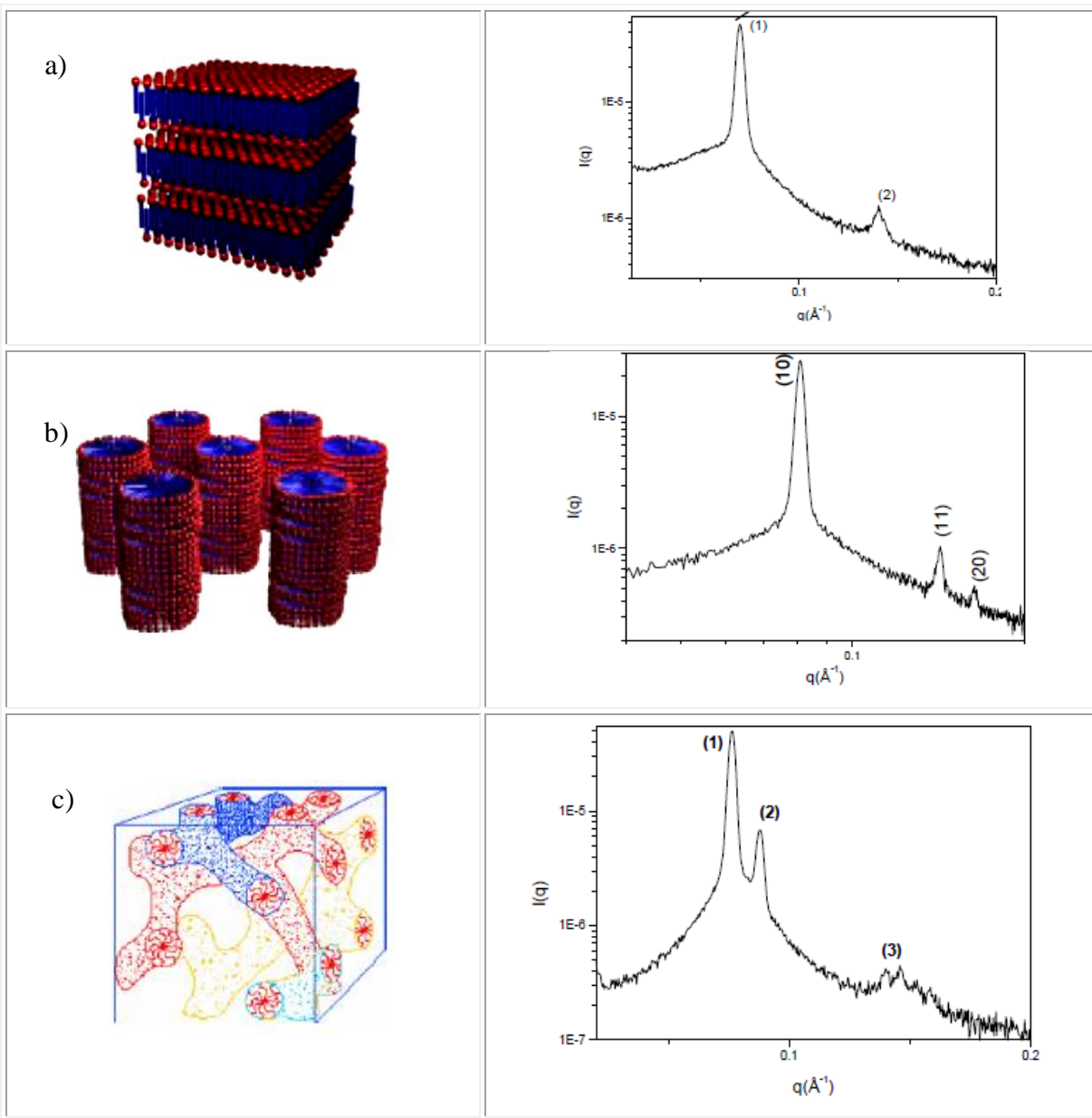


Figura 4.40: Cristais Líquidos: a) Sistema lamelar; b) sistema hexagonal; c) sistema cúbico (<http://barrett-group.mcgill.ca/>, 2011)

Os dados de SAXS foram coletados na linha de SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As condições de análise foram: 1) Comprimento de onda,  $\lambda=1,5498 \text{ \AA}$ ; distância amostra-detector de 562,5359 mm (curta distância). Para as amostras líquidas a taxa de aquisição foi de 300 s (2x150) e para sólidos de 30s (2x15 s). Foram obtidas curvas em duas dimensões, sendo o perfil 1-D dessas curvas (Intensidade em função do vetor espalhamento)

determinado a partir do processamento por meio do software livre FIT2D, desenvolvido por Hammersley (1997) do “European Synchrotron Radiation Facility”.

Para análise das amostras líquidas o preenchimento do porta amostras foi 0,3 mL por amostra. O esquema de montagem está representado na Figura 4.41. Consistiu em formar um ambiente para a solução através da colocação nos dois lados do porta amostras os seguintes itens nessa ordem: 1° teflon; 2° mica; 3° flange metálico. Após isso, por meio de uma seringa a amostra foi injetada para análise (Figura 4.41 b).

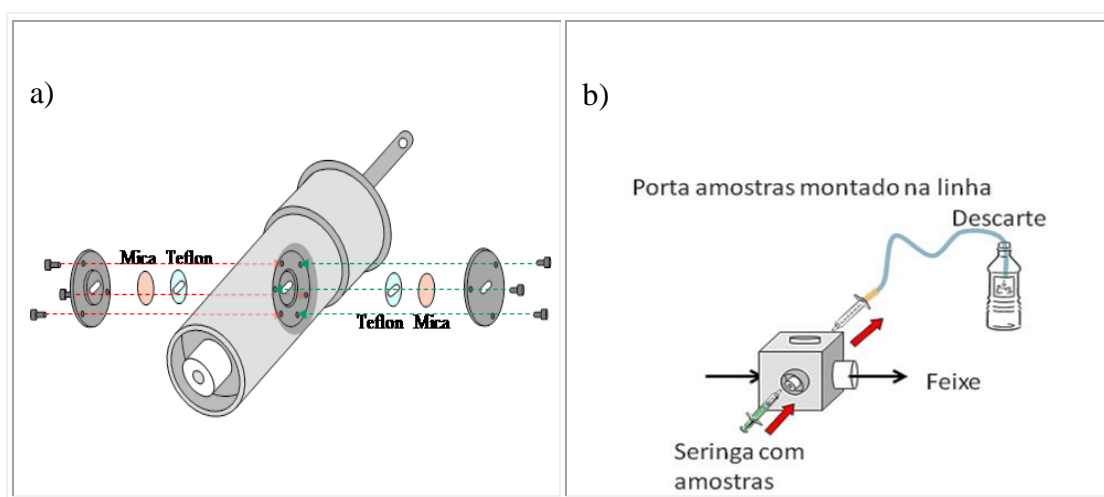


Figura 4.41: Esquema de montagem para análise de amostras líquidas

Para análise das amostras sólidas, seguiu-se o esquema da Figura 4.42. Com um disco de aço perfurado, colocou-se fita de Kapton autoadesiva de um lado do disco (a), preencheu-se o espaço com amostra (b) e (c); do outro lado colocou-se fita de kapton para fechar o porta-amostra (d).

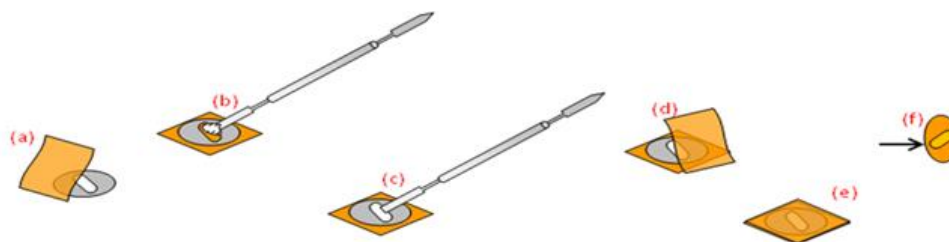


Figura 4.42: Esquema de montagem para análise de amostras sólidas

A partir das curvas de espalhamento obtidas foi possível determinar a distância interplanar pela equação (Equação 4.3). Essa dimensão pode ser visualizada na Figura 4.43:

$$d_{(100)} = \frac{2 \cdot \pi}{q_{max}}$$

Equação 4.3

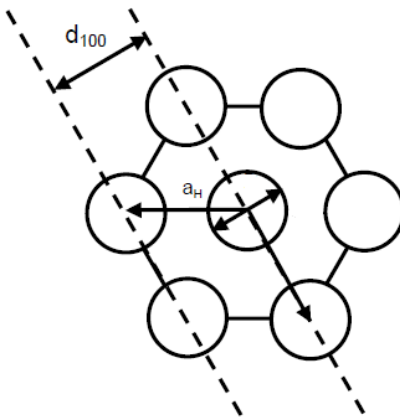


Figura 4.43: Ilustração representativa da estrutura hexagonal presente nos sólidos

A Equação 4.3 foi utilizada nesse trabalho para avaliação da expansão adquirida pelos sólidos devido à inserção dos monômeros e polímeros no interior das micelas.

### 4.5.3 Difratometria de raios X

A técnica de difratometria raios X foi utilizada para identificação da fase característica do sólido CTA-MCM-41, assim como também dos sólidos modificados.

Para caracterização do pó por difração de raios X foi adicionado um padrão interno na proporção mássica de 25% constituída por zeólita comercial com estrutura MFI. Essa zeólita foi escolhida devido ao fato de que os dois primeiros picos de reflexão características dessa fase surgem em  $2\theta \sim 7,9$  e  $8,8^\circ$ , não prejudicando deste modo a visualização dos quatro principais picos da MCM-41 que estão localizados abaixo desses valores.

A adição de padrão interno foi feito por duas razões:

1<sup>a</sup>) para determinação do grau de organização (GO) das amostras sintetizadas conforme equação 4.5 e ilustrado na Figura 4.44. Seu cálculo levou em consideração a altura do pico em relação ao



plano de difração (100) da amostra ( $H_A$ ) e a altura do pico do padrão interno ( $h_{MFI}$ ) (zeólita de estrutura MFI). As alturas  $H_p$  e  $h_p$  referem-se a amostra padrão ou aquela em que se obteve 100% de organização.

2ª) Na comparação entre diversos difratogramas, o deslocamento do pico de reflexão em (100) para ângulos pequenos, o pico da zeólita MFI não pode apresentar deslocamento. Caso aconteça, deve ser feita a correção quanto a esse deslocamento.

$$GO = \left( \frac{H_A/h_{MFI}}{H_p/h_p} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.5}$$

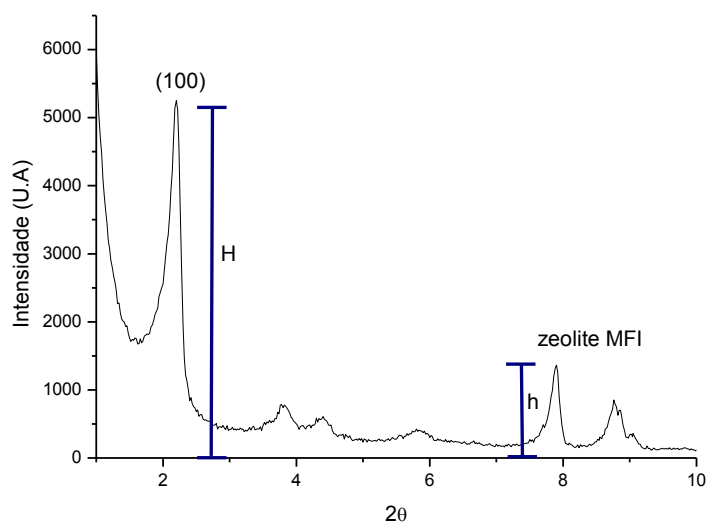


Figura 4.44: Difratograma da CTA-MCM-41 com indicações das alturas

Para essa análise foi utilizado um difratômetro Rigaku Roteflex, modelo RU200B. A radiação usada foi  $K_\alpha$  do Cu com velocidade do goniômetro de  $0,5^\circ/\text{min}$  e faixa de varredura de  $1,5 < 2\theta < 10^\circ$ . O material foi analisado sob a forma de pó, compactado em porta amostra.

#### 4.5.4 Análise química elementar (CHN)

Essa análise foi realizada na determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das sílicas modificadas.

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi no aparelho CHN Analyser 2400, Série II da Perkin Elmer do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

O analisador de amostras opera a base de combustão dinâmica. A amostra é pesada em cápsula de estanho e introduzida no reator de combustão com uma quantidade determinada de oxigênio. Após a combustão, os gases produzidos,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $SO_2$ , são transportados pelo gás de arraste (Hélio), separados por coluna de CG e detectados por condutividade térmica (DCT).

#### **4.5.5 Fisissorção de nitrogênio**

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi realizada na determinação da área específica, o diâmetro médio dos poros e o volume de mesoporo.

As sílicas foram previamente calcinadas em mufla, com taxa de aquecimento igual  $5^\circ C/min$  da temperatura ambiente a  $150^\circ C$  (permanecendo por 2 h), em seguida a  $10^\circ C/min$  até atingir  $300^\circ C$  (permanecendo por 2 h), finalmente a  $10^\circ C/min$  até  $550^\circ C$  (5 h).

As análises foram realizadas no equipamento equipamento ASAP 2020 da Micromeritics.

Inicialmente as amostras foram pré-tratadas a  $120^\circ C$  em vácuo por 2 h, para remover a água fisissorvida. A área específica 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; o volume de poros foi calculado pelo volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa  $p/p_0$  igual a 0,98.

#### **4.5.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada na identificação das unidades estruturais dos compostos levando em consideração as frequências vibracionais das moléculas.

Nessa análise as bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula. As amostras de sílica foram trituradas em almofariz para tornarem-se mais finos

e homogêneos. Em seguida, foram misturados ao brometo de potássio (KBr) previamente seco numa razão 1/100.

O equipamento utilizado na obtenção dos espectros foi o Bomen – Michelson, modelo MB-102.

#### **4.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Foram coletadas micrografias com o objetivo de se determinar a morfologia apresentada pelas sílicas modificadas e também dessas sílicas após a reação de transesterificação.

As sílicas foram dispersas em acetona e sonicadas por 1 h. Em seguida o sobrenadante foi depositado em porta amostra polido de alumínio, deixado em dessecador por 12 h e levado para metalização com ouro. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização estrutural-LCE/DEMA/Universidade Federal de São Carlos. O microscópio utilizado foi o MEV-FEG XL-30 da Philips.

#### **4.5.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Foram obtidas micrografias por MET das dispersões aquosas CTABr contendo polímero a fim de se estimar o tamanho médio das partículas formadas durante o processo de polimerização em emulsão.

A dispersão contendo *poli*(metacrilato de butila) preparada com razão monômero/surfactante igual a 0,2 foi depositada sobre porta amostras de filme de carbono amorfo suspenso em uma grade de cobre. Para essa concentração não foi necessária diluição enquanto que para a dispersão com razão molar igual a 1,4 foi realizada uma diluição em água numa razão 1:100.

Foi utilizado o microscópio Philips CM-120 do Laboratório de Caracterização estrutural-LCE/DEMA da Universidade Federal de São Carlos.

#### 4.5.9 Termogravimetria

A termogravimetria foi realizada na determinação da perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos. Utilizou-se uma termobalança (Therma Analyst 2100, TA Instruments) do Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. Foram necessários aproximadamente 10mg de amostra que foi aquecida em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera oxidante (ar sintético) a 40 mL.min<sup>-1</sup>.

Um termograma típico da MCM-41 foi reportado por Zhao *et al.* (1997). Nele são apresentadas as seguintes regiões de perdas de massa (Figura 4.45):

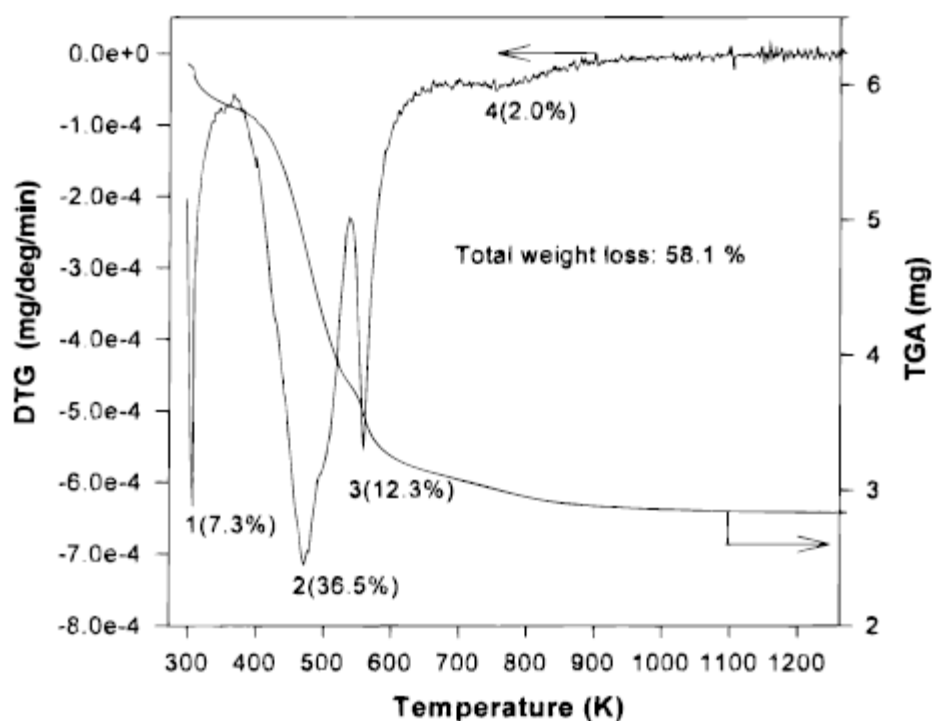


Figura 4.45: DTG e TGA da MCM-41 tal como sintetizada (ZHAO *et al.*, 1997)

- 1- Região com centro em 323 K, associado à água fisicamente adsorvida;
- 2- Região em 473 K, decomposição do surfactante. Decomposição de Hoffman  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$   
 $\rightarrow C_{16}H_{32} + N(CH_3)_3 + H^+$ ;
- 3- Região em 563 K, combustão das espécies de carbono remanescentes (trimetilamina adsorvida, carbono residual e/ou depositado);

4- Região em 753 K, desidroxilação dos grupos SiOH.

#### 4.5.10 Cromatografia gasosa

Os produtos da reação de transesterificação foram caracterizados por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GC 2010 com detector de ionização de chama (DIC) e coluna cromatográfica capilar RTX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm: fase estacionária polietilenoglicol) da Restek. As condições de análise cromatográfica para os testes estão listadas na Tabela 4.4. A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada por um programa de aquisição de dados (GC Solution) através de um computador acoplado ao sistema, o que permitiu processar a análise de picos cromatográficos.

Tabela 4.4: Condições operacionais do cromatógrafo  
Condições da coluna cromatográfica

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

#### 4.5.11 Transesterificação Catalítica

Para avaliação da atividade catalítica das sílicas sintetizadas, aplicou-se uma reação modelo na qual se utilizou um monoéster simples, o acetato de etila, como molécula modelo. A reação pode ser demonstrada na Figura 4.46. Nela o acetato de etila reage com o metanol formando acetato de metila e etanol:

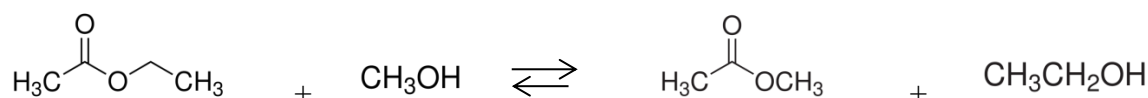


Figura 4.46: Reação de transesterificação de monoéster

As condições reacionais estão listadas abaixo:

- Temperatura: 50 °C;
- Razão molar acetato de etila/metanol: 1:2;
- Percentagem mássica de catalisador: 4,0 %
- Tempo de contato: 30 min

Os catalisadores foram testados em regime de batelada em um reator como indica a Figura 4.47. Este reator com capacidade volumétrica de 100 mL é provido de uma camisa para circulação de água aquecida na temperatura da reação; em sua parte superior, acopla-se um condensador de vidro mantido para recuperação de vapores; há uma abertura para entrada de um termômetro e outra abertura para retirada de alíquotas da mistura para análise.

Para os testes de estabilidade, os catalisadores foram testados e reusados por mais seis vezes. Para cada uso, foi retirada uma alíquota da mistura para análise cromatográfica, sendo o catalisador filtrado, lavado com acetato de metila e seco em chapa aquecida a 50 °C por 30 min.

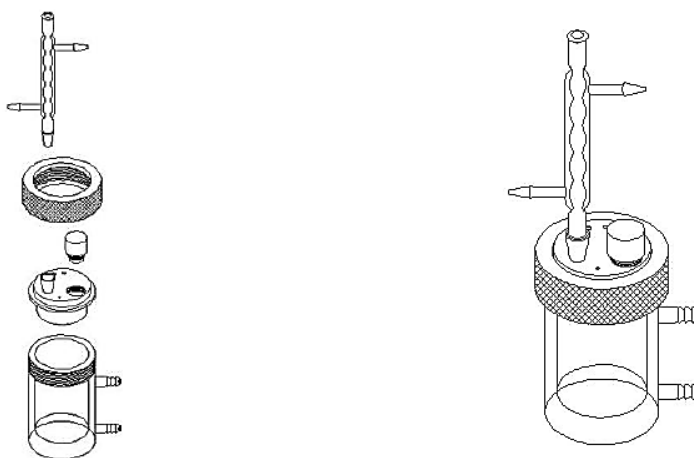


Figura 4.47: Reator utilizado para avaliação catalítica (MARTINS, 2008)

O cálculo de conversão e da atividade relativa foi feito conforme indicado no apêndice C.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização por espalhamento de raios X a ângulos pequenos-SAXS

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

A composição de síntese da CTA-MCM-41 foi baseada no trabalho de Schumacher *et al.*, (1999). Foi removido apenas o teor de álcool, já que para nosso estudo o álcool em excesso provocaria a “quebra” da emulsão que ocorre quando se adiciona ao meio um solvente orgânico como o álcool ou acetona (HERK, 2005). Esse efeito é indesejável, pois nas modificações que foram realizadas, a permanência do monômero nas micelas era importante.

Deste modo a composição molar de síntese para os experimentos foi a seguinte, em que  $x=0,4$ :



Assim, com o propósito de se realizar um estudo por SAXS da fase líquida (sem sílica), variou-se  $x$  entre 0,1 e 1,0 deixando as demais composições fixas. Essas composições representam em relação ao conteúdo de água utilizado nas sínteses, as seguintes concentrações mássicas e molares (Tabela 5.1):

Tabela 5.1: Concentração mássica e molar de CTABr em água

$x$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
CTABr/H <sub>2</sub> O (%p/p)	1,40	2,82	4,22	5,64	7,04	8,45	9,85	11,27	12,68	14,09
CTABr/H <sub>2</sub> O (%mol/mol)	0,07	0,14	0,21	0,28	0,35	0,42	0,49	0,56	0,63	0,70

As soluções aquosas de CTABr nas concentrações apresentadas na Tabela 5.1 foram analisadas por SAXS a fim de se verificar o efeito da concentração de surfactante nos perfis de espalhamento de raios X, e compará-los com os perfis típicos encontrados em cristais líquidos de CTABr. A Figura 5.48 apresenta essas curvas.

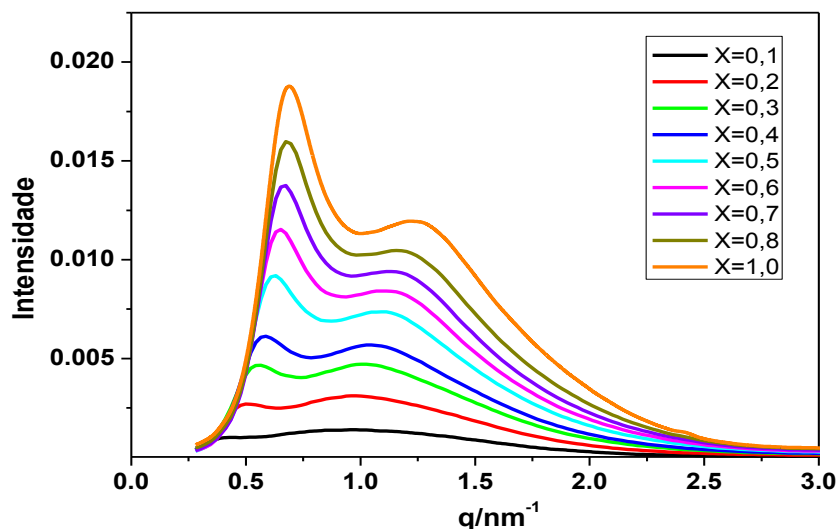


Figura 5. 48: Curvas de SAXS das soluções aquosas de CTABr

A partir da composição  $x$  igual a 0,2 as curvas começam a apresentar dois picos de espalhamento. Segundo a literatura (ASWAL *et al.*, 2004), o primeiro pico refere-se ao espalhamento de raios X provocado pelas micelas, enquanto que o segundo refere-se ao espalhamento provocado devido aos íons brometo que circundam as micelas. A Figura 5.49 representa o perfil de uma curva SAXS do CTABr numa concentração de 100 mol/L (~36 % p/p) (ASWAL *et al.*, 2004).

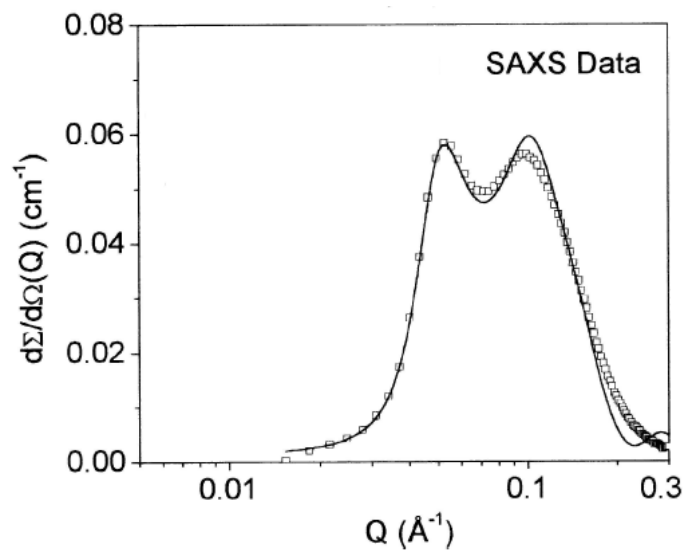


Figura 5.49: Curva de espalhamento de raios X de uma solução aquosa de CTABr (ASWAL *et al.*, 2004)



Na Figura 5.48, observa-se um deslocamento das curvas para ângulos maiores. Esse efeito é indicativo de formação de um maior número de micelas sendo formadas na medida em que se aumenta o teor de surfactante. Esse comportamento pode ser comprovado a partir do parâmetro distância intermicelar (ASWAL; GOYAL, 1997), equação 5.1, a qual determina a distância média entre as micelas formadas:

$$d_{interm} = \frac{2 \cdot \pi}{q_{max}} \quad \text{equação 5.1}$$

A curva gerada a partir da distância intermicelar em função da razão X (Figura 5.50) mostra que as micelas estão se aproximando uma das outras conforme se aumenta a concentração de CTABr no meio. Os pontos experimentais ajustaram-se a uma função exponencial, dando a esse fenômeno uma boa previsibilidade do efeito do aumento da concentração de CTABr numa solução aquosa coloidal.

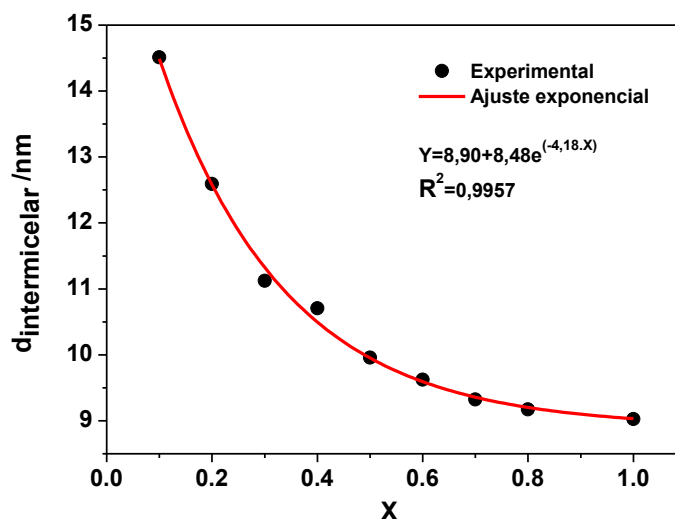


Figura 5.50: Distância intermicelar em função da concentração de surfactante

Observa-se também a partir dos perfis das curvas da Figura 5.48 que as soluções não são formadas por estruturas micelares organizadas hexagonalmente, cubicamente nem na forma de lamelas. Esses tipos de organização micelar, tipicamente chamada de cristal líquido, apresentam perfis tais quais podem ser vistos na Figura 4.40. Esse tipo de organização micelar apresenta espalhamento de raios X apenas quando em concentrações específicas de surfactante conforme se verifica no diagrama de fases da Figura 3.7.

### 5.1.2 Caracterização das sílicas por SAXS

Soluções contendo as concentrações apresentadas na Tabela 5.1 foram utilizadas na síntese para obtenção de sílicas mesoporosas utilizando o método apresentado por Schumacher *et al* (1999). Como pode ser verificado no conjunto de curvas de SAXS na Figura 5.51, todas elas indicaram que houve a formação da fase característica da MCM-41.

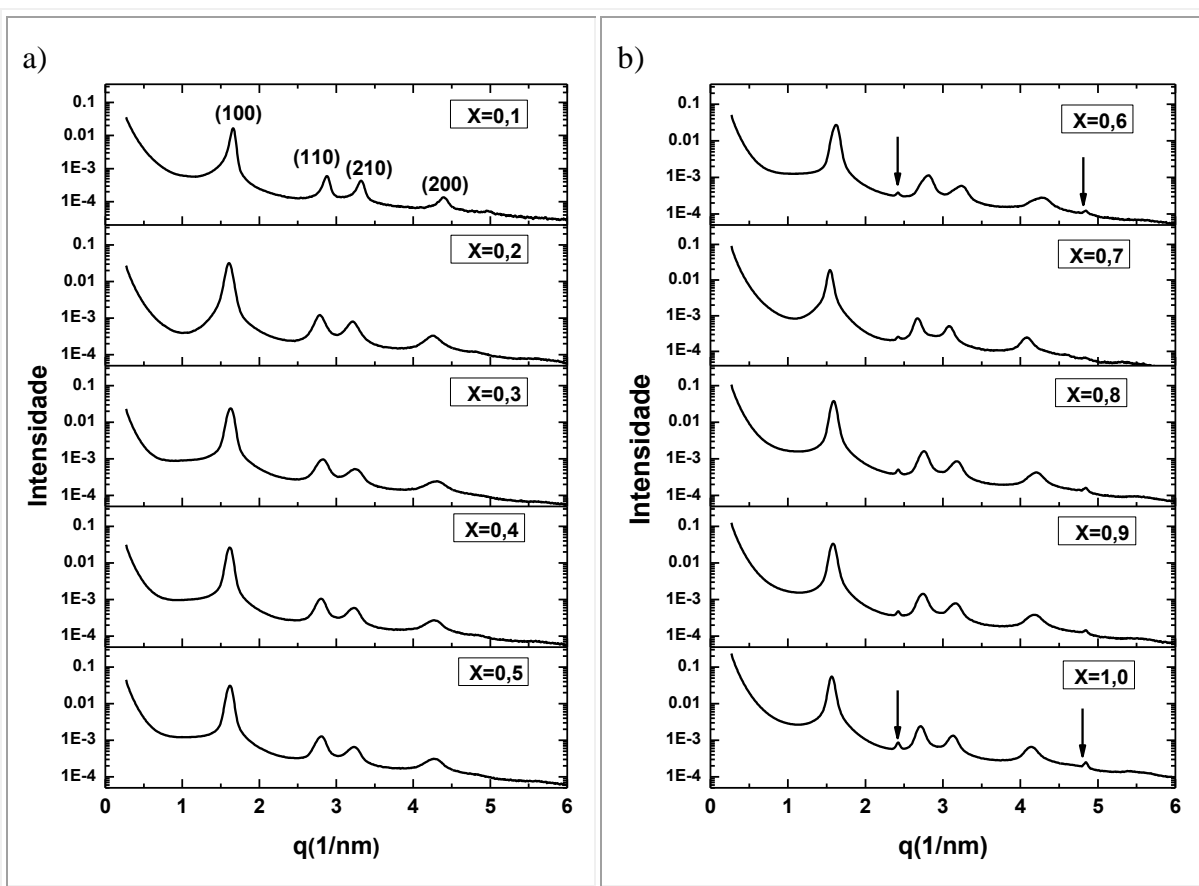


Figura 5.51: Curvas de SAXS das sílicas com diferentes razões CTABr/SiO<sub>2</sub>; a) X=0,1-0,5 e b) X=0,6-1,0

Com as composições de síntese utilizadas nesse trabalho não era esperado que fosse possível que o mecanismo para formação da MCM-41 por cristal líquido se estabelecesse, pois não houve nas curvas de SAXS a presença de picos de espalhamento que caracterizasse uma organização na forma de cristais líquidos (Figura 4.40). Além disso, trabalhou-se com concentrações de CTABr que de acordo com o diagrama de fase da Figura 3.7 estão abaixo do mínimo necessário para formação de cristais líquidos.

Assim, é muito provável que o mecanismo para formação da MCM-41 nas condições desse trabalho se estabelece segundo o modelo cooperativo ilustrado na Figura 3.5. Nesse mecanismo os ânions silicatos interagem com os cátions  $CTA^+$  levando a estruturas micelares em formato de tubos organizados hexagonalmente.

A partir das curvas de SAXS das amostras com composições superiores a  $x=0,5$  (Figura 5.51) observa-se o surgimento de outros dois picos em  $q=2,42$  nm e  $q=4,85$  nm. Esses mesmos picos também foram observados por Edlar *et al.* (2003). Segundo os autores são picos referentes a cristais de CTABr, devido ao excesso de surfactante no sólido que não se incorporou à sílica nem foi removido durante etapa de lavagem.

## 5.2 Modificações na síntese da CTA-MCM-41

Com o objetivo de se sintetizar catalisadores cataliticamente mais estáveis na reação de transesterificação, foram realizados dois métodos de modificação da síntese da CTA-MCM-41: a) Irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado e b) Encapsulamento de micelas contendo polímero. Nesses métodos utilizaram-se os monômeros: metacrilato de butila (MB), metacrilato de octila (MO) e metacrilato de dodecila (MD).

A simbologia das soluções de CTABr contendo monômero, polímero e as sílicas avaliadas nesse trabalho foi estabelecida de modo a representar o procedimento, a modificação da sílica realizada e a razão monômero/surfactante adicionada à mistura reacional. Assim estabeleceu-se:

- (1) Inserção de monômero nas micelas (IMy);
- (2) Encapsulamento das micelas contendo monômero (EMy);
- (3) Irradiação pós-síntese das micelas contendo monômero encapsulado (IpsMy);
- (4) Inserção de polímero nas micelas (IPMy);

(5) Encapsulamento das micelas contendo polímero (EPy).

Onde M, P e y representam o monômero, polímero e a razão monômero surfactante respectivamente. Sendo o Ips igual a dizer Irradiação pós-síntese; IP, Inserção de polímero; EP, Encapsulamento de polímero.

Exemplo: EPMB02, significa Encapsulamento do *poli*(metacrilato de butila) com razão monômero/surfactante  $y = 0,2$ ; IpsMO05, significa Irradiação pós-síntese do metacrilato de octila com razão monômero/surfactante  $y = 0,5$ .

### 5.2.1 Dispersibilidade dos monômeros em solução aquosa coloidal de CTABr

A dispersibilidade dos monômeros em soluções aquosas de CTABr foi determinada para que não se utilizasse uma quantidade superior àquela que pudesse ser absorvida pelas micelas na composição de síntese. Em experimentos realizados, nesse estudo, o excesso provocou a formação de uma fase sobrenadante e visível formada pelo monômero.

A Figura 5.52 apresenta uma sequência de momentos enquanto se procedia com a dispersão. Pode-se observar que no instante zero, (a) quando se interrompeu a agitação, a mistura tornou-se totalmente turva com gotas de monômero em todo o recipiente; (b) e (c) deixando-se em repouso observou-se a formação de uma fase monomérica sobrenadante; (d) continuando a agitação por tempo suficiente, notou-se total dispersão do monômero. Como o monômero é praticamente insolúvel em água e apresenta característica apolar, o mesmo é disperso e absorvido pelas micelas (efeito detergência). O centro formado pelas caudas hidrofóbicas caracteriza-se por ser apolar, logo se tornando um ambiente favorável para os monômeros.

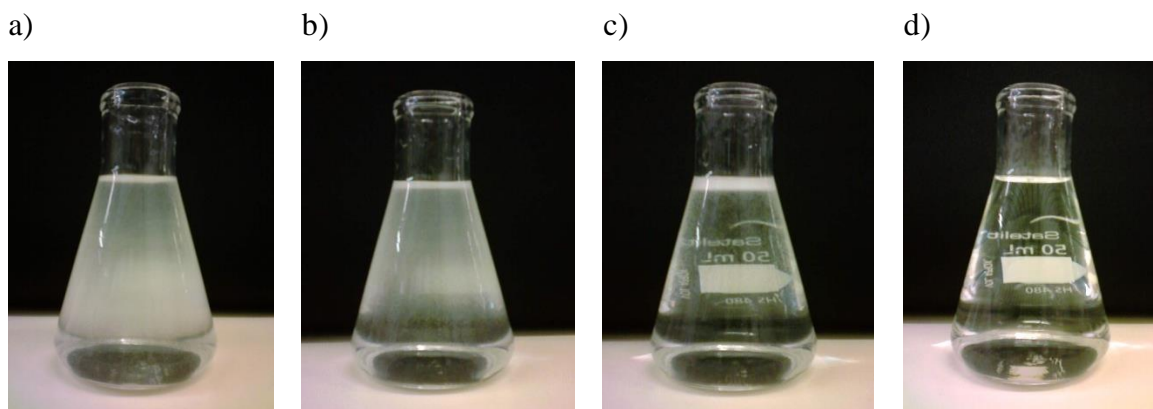


Figura 5.52: Sistemas aquosos coloidais contendo CTABr e Metacrilato de butila, com MB/CTABr=14. a-c) sistema bifásico transiente, d) sistema monofásico coloidal permanente

Os resultados de dispersibilidade dos monômeros na mistura CTABr + H<sub>2</sub>O estão apresentados na Figura 5.53 em percentagem volume por volume (% V<sub>mon</sub>/V<sub>sol</sub>).

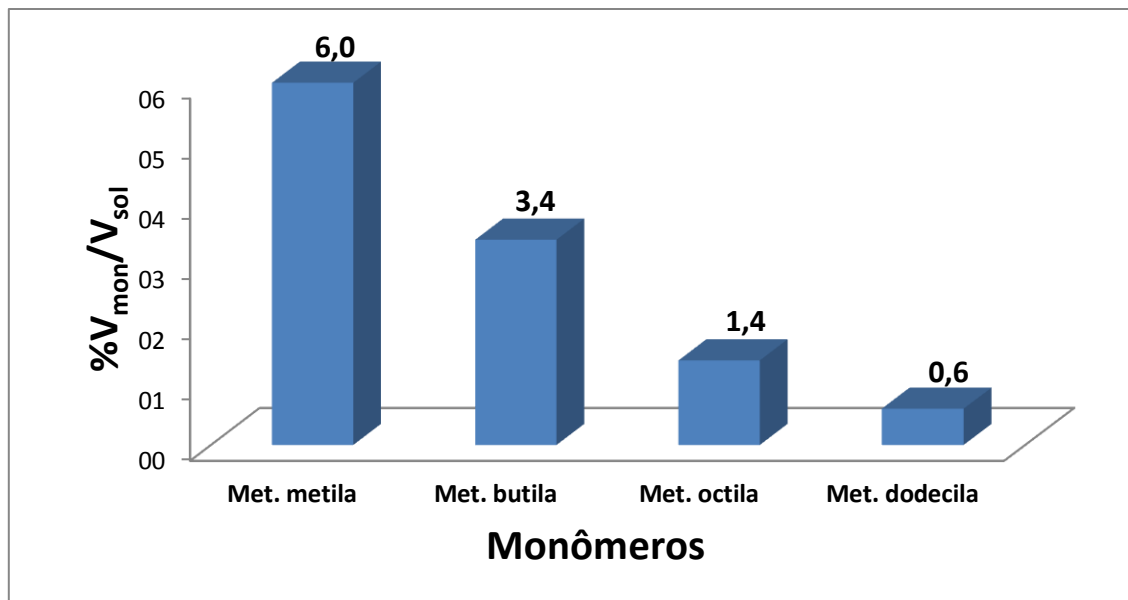


Figura 5.53: Dispersibilidade dos monômeros na solução aquosa de CTABr

Os valores apresentados referem-se às quantidades máximas obtidas quando não mais se verificava duas fases presentes na mistura. Os resultados dizem respeito aos valores encontrados quando o meio estava totalmente límpido (Figura 5.52 (d))

Assim, observa-se que a quantidade dispersa possui uma tendência em relação ao tamanho de cadeia alquílica dos monômeros. Quanto maior é a cadeia de carbonos do monômero, menor é a quantidade dispersa. Os monômeros de cadeia menor conseguem ser absorvidos em quantidade maior devido ao tamanho da cadeia, enquanto que os de cadeia maior tiveram uma maior dificuldade de serem dispersas e absorvidas pelas micelas.

A partir da dispersibilidade dos monômeros na mistura aquosa de CTABr foram estabelecidos razões molares monômero/surfactante (Tabela 5.2). Essas razões foram utilizadas como variável de estudo para os métodos de modificação. Além disso, a razão CTABr/SiO<sub>2</sub> foi fixada em 0,4 para todas as sínteses conforme se apresenta na composição de síntese proposta por Schumacher *et al* (1999).

Os próximos resultados não contemplam o metacrilato de metila devido ao fato dele apresentar uma dispersibilidade em água bastante superior aos demais (1,5 g/100 mL de água

enquanto os outros apresentam  $<0,01$  g/100 mL). Esse dado justifica o valor de dispersibilidade encontrado para esse monômero nos resultados presentes na Figura 5.53. Assim, preferiu-se investigar os três monômeros de cadeia maior em que se supõe que todo o monômero adicionado à solução aquosa de CTABr esteja presente unicamente dentro das micelas.

Tabela 5.2: Razões molares monômero/surfactante (y)

Monômero	Razão monômero/surfactante (CTABr)					
Met. butila	0,2	0,5	0,7	0,9	1,0	1,4
Met. octila	0,2	0,3	0,4	0,5	-	-
Met. dodecila	0,2	-	-	-	-	-

### 5.2.2 Inserção de monômero nas micelas aquosas de CTABr

Os resultados presentes nessa seção referem-se ao encapsulamento dos monômeros no interior das micelas sem que as soluções ou sílicas tenham sido submetidas à radiação ultravioleta. Esse estudo foi realizado com o propósito de se comprovar a presença do monômero nas soluções aquosas de CTABr.

As soluções aquosas de CTABr contendo monômero foram analisadas por SAXS. A Figura 5.54 mostra as curvas de SAXS para os três monômeros avaliados. Pode-se notar que houve um aumento de intensidade na curva, principalmente em relação ao primeiro pico de espalhamento o qual ocorre o espalhamento de raios X provocado pelo núcleo micelar. É nela onde as curvas apresentaram um aumento significativo de intensidade, contribuindo para o espalhamento do sinal. Enquanto que o perfil do segundo pico permanece inalterado já que o conteúdo de íons brometo no sistema permanece constante. O espalhamento de raios X ficou mais intenso à medida que se aumentou a razão monômero/surfactante. Assim, foi possível comprovar a presença dos monômeros no interior das micelas.

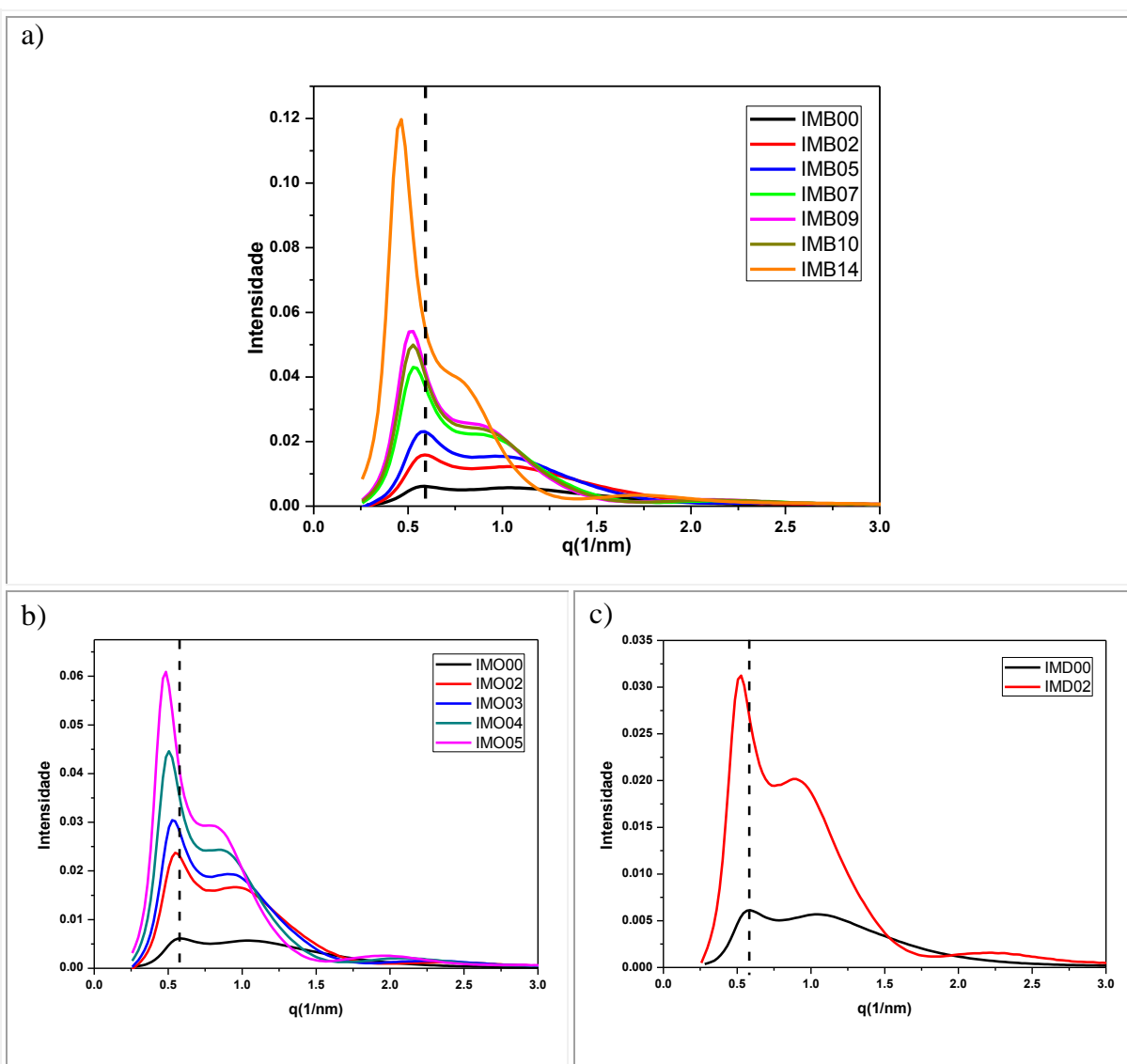


Figura 5.54: Curvas de SAXS das soluções aquosas de CTABr contendo monômero encapsulado nas micelas: a) Metacrilato de butila; b) Metacrilato de octila e c) Metacrilato de dodecila.

Outro aspecto importante a se notar diz respeito ao deslocamento dos picos para vetores espalhamento ( $q$ ) menores, comportamento contrário ao que aconteceu com as curvas da Figura 5.48. Naquele estudo o fenômeno foi explicado pelo fato de que ao aumentar a concentração de surfactante, criam-se mais micelas contribuindo para o espalhamento, além disso, foi calculada a distância intermicelar que teve comportamento exponencial decrescente. Assim, ao se determinar a distância intermicelar para os casos em que se variou a concentração de monômero, houve um aumento da distância. Nesse caso tem-se uma expansão micelar provocada pela presença do monômero no seu interior. Isso pode ser visualizado genericamente através do gráfico da Figura

5.55 extraído do trabalho de Desai *et al* (1996). Nele, à medida que se aumenta o teor de óleo (monômero), a concentração de micelas diminui no sistema uma vez que mais moléculas de surfactante são necessárias para estabilizar outras micelas em expansão devido à entrada sucessiva de monômero, ou também pode acontecer de duas micelas contendo monômero se agregarem formando uma de tamanho maior. Esse aumento de diâmetro pode ser inferido também a partir da distância intermicelar calculado pela equação 5.1. A Figura 5.56 apresenta a distância intermicelar das soluções aquosas de CTABr contendo os monômeros metacrilato de butila, octila e dodecila, nesse ultimo caso comparando-se em relação ao tamanho da cadeia alquílica.

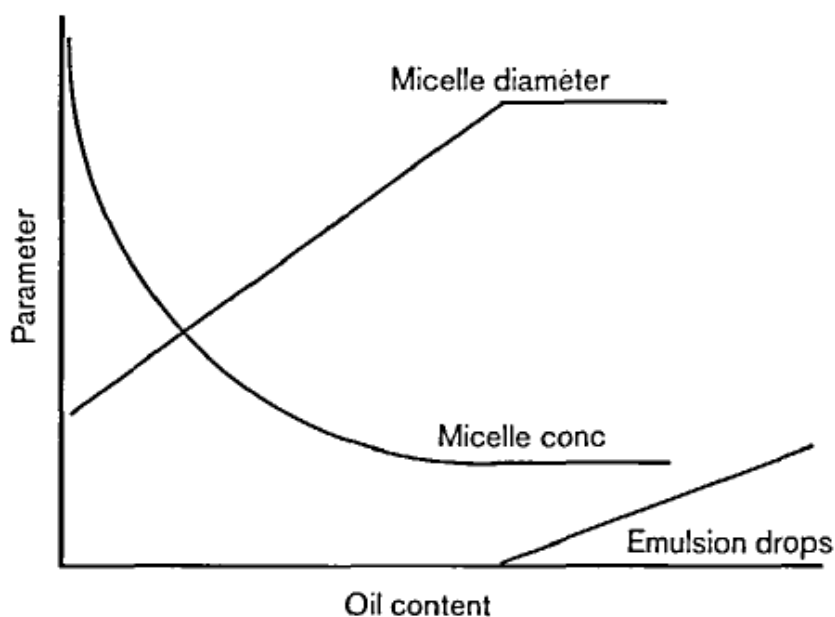


Figura 5.55: Concentração e diâmetro da micela em função do teor de monômero (DESAI *et al.*, 1996)



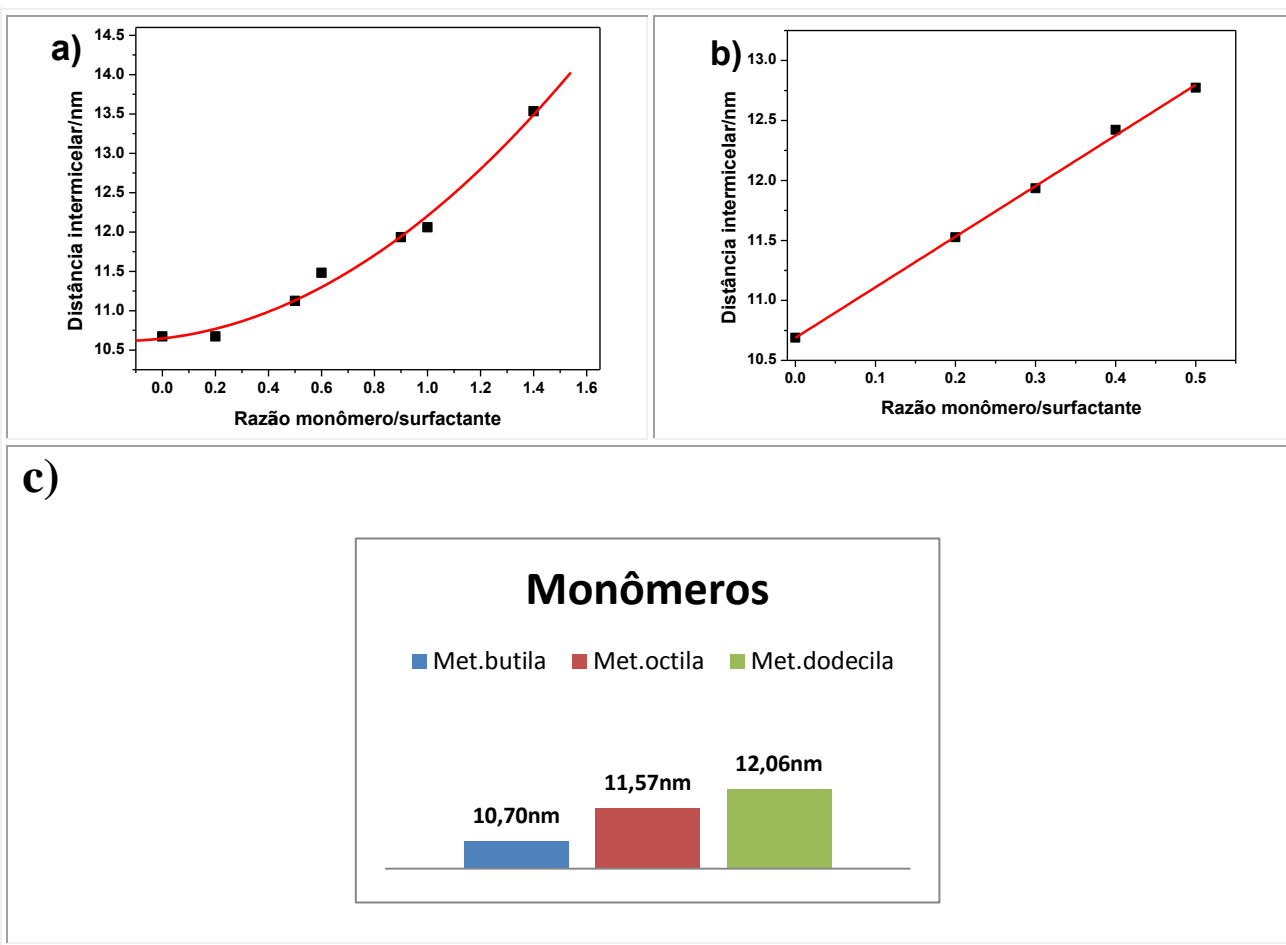


Figura 5.56: Distância intermicelar das soluções aquosas de CTABr contendo monômero encapsulado nas micelas a) Metacrilato de butila , b) Metacrilato de octila e c) comparação entre os monômeros com razão monômero surfactante igual a 0,2.

A partir das Figuras 5.56 observou-se que tanto a concentração de monômero quanto o tamanho de cadeia alquílica interferem na distância intermicelar. Além disso, a inserção de monômero no interior micelar provoca sua expansão.

### 5.2.3 Encapsulamento das micelas contendo monômero

#### 5.2.3.1 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos

Sílicas foram sintetizadas na presença desses monômeros emulsificados e avaliadas por espalhamento de raios X a ângulos pequenos e difratometria de raios X, usando uma mistura similar à descrita anteriormente na Composição 1:

A Figura 5.57 apresenta as curvas de SAXS das sílicas modificadas com metacrilato de butila (MB). Verifica-se que a fase MCM-41 contendo monômero ocluído foi obtida para todas as razões estudadas; no entanto, para a razão molar igual a 1,4; o pico referente ao plano de difração (100) sugere a formação de outra fase coexistente.

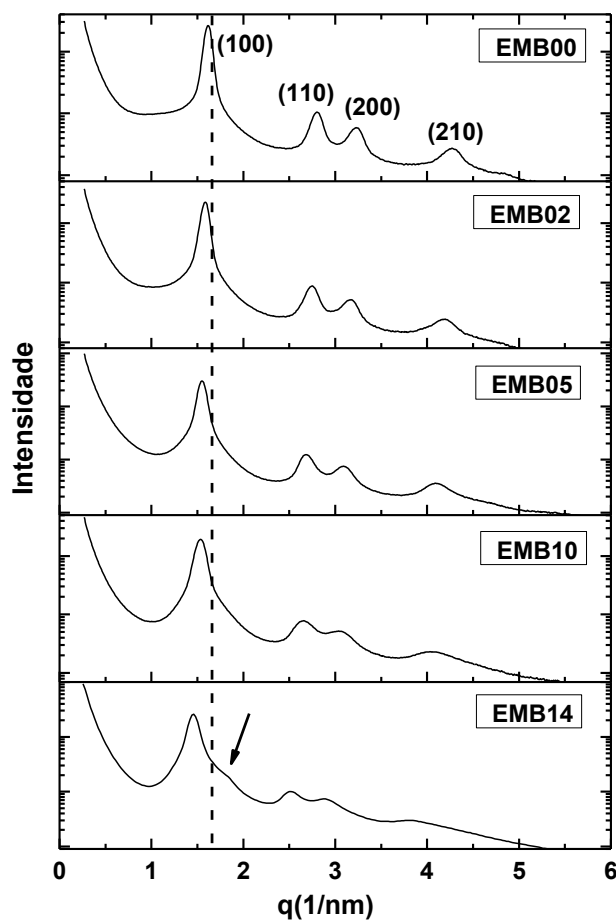


Figura 5.57: Curvas de SAXS das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado.

Para confirmar se para razões molares superiores a 1,4 há o direcionamento para outra fase, foi realizada uma série de sínteses em que se aumentou a razão molar monômero/surfactante até 2,3. As curvas de SAXS desses resultados estão presentes na Figura 5.58. Como se esperava, aumentando-se a razão, houve o surgimento de outros dois picos de espalhamento (indicadas nas

regiões tracejadas) referentes à fase lamelar. Nas razões intermediárias, ocorre a coexistência entre duas fases, a hexagonal e a lamelar. Para razões superiores a MB23 tem-se praticamente apenas a fase lamelar, em que a razão entre as distâncias interplanares calculadas a partir dos picos referentes aos planos de difração (100) e (200) da fase lamelar é aproximadamente igual a 2, confirmando a organização do tipo lamelar.

Resultado semelhante foi encontrado por Tiemann *et al.* (2002) cujos experimentos para razões molares de benzeno/surfactante superiores a 4,58 levaram a formação da fase lamelar. Os autores sugerem que esse comportamento é ocasionado pela diminuição da curvatura sofrida pela região hidrofóbica à medida que se aumentava a concentração de benzeno na mistura reacional. A Figura 5.59 ilustra essa proposta dos autores.

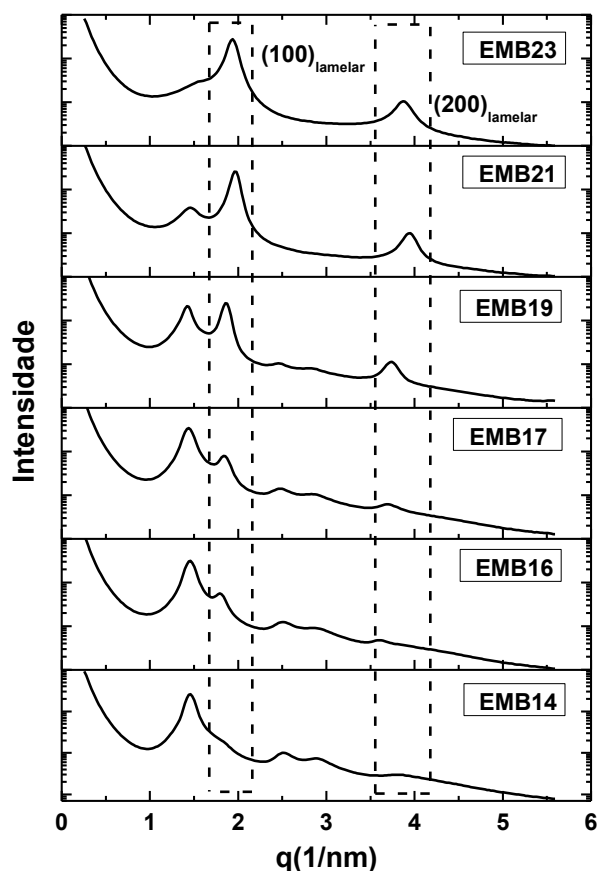
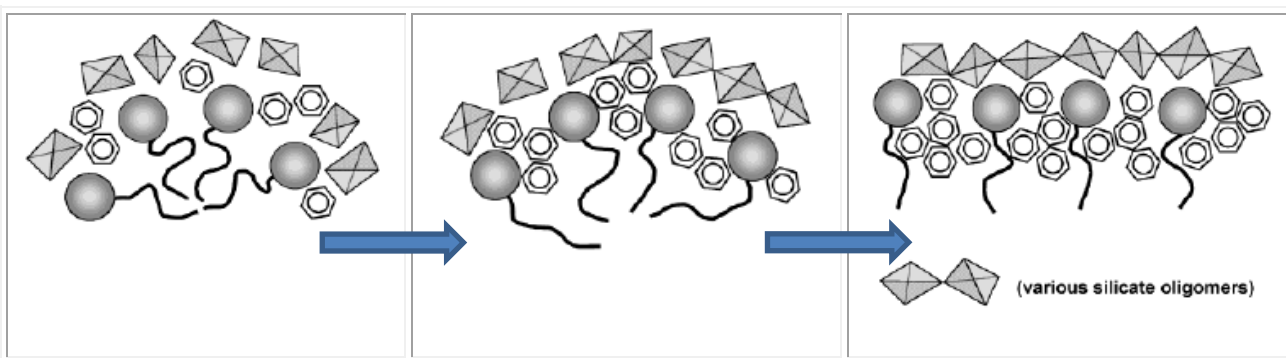


Figura 5.58: Curvas de SAXS das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado


 Figura 5.59: Esquema de indução da fase hexagonal para fase lamelar (TIEMANN *et al.*, 2002)

### 5.2.3.2 Distância interplanar ( $d_{100}$ ) das sílicas sintetizadas na presença de monômeros

Foi observado nesse estudo um deslocamento das curvas de SAXS para vetores espalhamento menores (Figura 5.57), indicando que as sílicas estavam sofrendo expansão devido à presença dos monômeros no interior dos canais. Isso está de acordo com o estudo publicado por Ulagappan e Rau (1996). Outra forma de se observar essa expansão é através da distância interplanar calculada a partir da equação 5.1. Os valores para os três monômeros estudados encontram-se na Tabela 5.3. Esses resultados confirmaram a possibilidade de expandir os canais de sílicas do tipo MCM-41 quando são utilizados compostos orgânicos que são absorvidos pelas micelas. Além disso, essa expansão aumentou conforme se aumentou a concentração do expansor e também o tamanho de sua cadeia orgânica. No entanto, essa expansão para a organização hexagonal está limitada à dispersibilidade do monômero na solução aquosa coloidal de CTABr. Pois, como foi visto na Figura 5.57, ao exceder a razão monômero/surfactante, a organização hexagonal começa a ser comprometida.

Tabela 5.3: Distância interplanar das sílicas contendo monômeros encapsulados

Sílica contendo	Razão monômero/CTABr ( $y$ )				
	0,0	0,2	0,5	1,0	1,4
	Distância interplanar/nm				
Met. butila	3,89	3,96	4,05	4,15	4,30
Met. octila	3,89	4,04	4,25	-	-
Met. dodecila	3,89	4,23	-	-	-

### 5.2.3.3 Grau de organização das sílicas modificadas (GO%)

Por difratometria de raios X (Figura 5.60) determinou-se o grau de organização das sílicas sintetizadas conforme método apresentado na metodologia. Os resultados do GO das sílicas contendo metacrilato de butila, octila e dodecila estão na Tabela 5.4. Observou-se que quando se aumentou o teor de monômero adicionado à mistura reacional da síntese, obtiveram-se sílicas com menor grau de organização. Isso pode estar associado à presença do monômero na mistura reacional, dificultando o estabelecimento do mecanismo de formação da MCM-41.

A determinação da GO para razões superiores a 1,4 não resultou em um valor que representasse o sistema já que para essas razões as sílicas começam a apresentar outra fase coexistente.

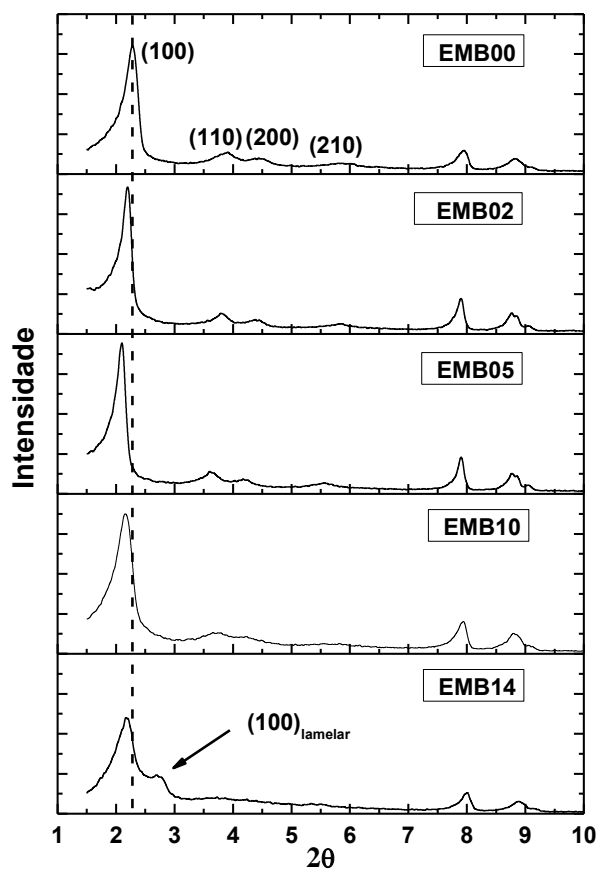


Figura 5.60: Difratogramas de raios X das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado.

Tabela 5.4: Grau de organização das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado

Sílica contendo	Razão monômero/CTABr (y)				
	0,0	0,2	0,5	1,0	1,4
	Grau de organização (GO)/ %				
Met. butila	100	91	90	74	82
Met. octila	100	96	82	-	-
Met. dodecila	100	88	-	-	-

#### 5.2.3.4 Espectroscopia de absorção na região do IV das sílicas contendo metacrilatos encapsulados

A Tabela 5.5 apresenta as principais atribuições referentes às bandas de absorção do espectro do *poli*(metacrilato de butila) (KAWASAKI *et al.*, 1961; STUART, 2004; ASECIO *et al.*, 2009)

Tabela 5.5: Principais bandas na região do infravermelho do *poli*(metacrilato de butila)

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
<i>poli</i> (metacrilato de butila)	
1730	Estiramento das ligações do grupo éster (C=O)
	Deformação angular assimétrica de ligações
1460; 1465	C-H de grupos metila e simétrica de ligações
	C-H de grupos metilenos
1382; 1337	Deformação angular simétrica de ligações
	C-CH <sub>3</sub>
1240; 1165	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo éster C-O-C
1117; 1064	Estiramento das ligações C-C da cadeia principal

Em um espectro típico referente ao monômero metacrilato de metila existem duas bandas características (MOLLER *et al.*, 1998), a primeira diz respeito ao grupo carbonila (C=O,

1726  $\text{cm}^{-1}$ ) e o segundo ao grupo vinila ( $\text{C}=\text{C}$ , 1639  $\text{cm}^{-1}$ ) de intensidade menor e muito próximo à carbonila.

A Figura 5.61 mostra os espectros na região de infravermelho do polímero, da CTA-MCM-41 e das sílicas contendo monômero. Observou-se a banda referente ao grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) nas sílicas modificadas com maior razão monômero/surfactante e outro sinal de intensidade bem inferior referente ao grupo vinila ( $\text{C}=\text{C}$ ). Isso pode estar relacionada à concentração de monômero na sílica ser inferior ao adicionada na síntese. Para isso pode-se apontar a evaporação dos metacrilatos durante a secagem e o período decorrido até a execução da análise e também a própria remoção durante a etapa de lavagem do sólido.

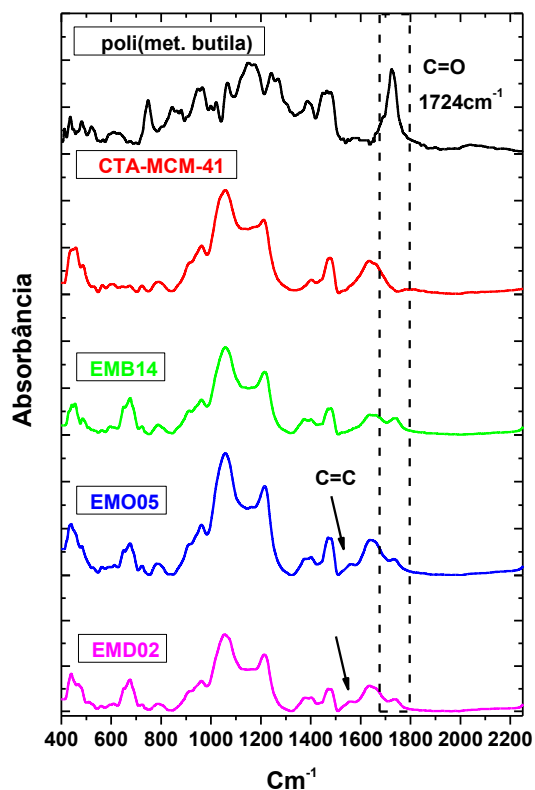


Figura 5.61: Espectros na região do infravermelho do *poli*(metacrilato de butila), CTA-MCM-41 e sílicas sintetizadas na presença do metacrilato de butila.

### 5.2.3.5 Análise Termogravimétrica das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado

Os termogramas das sílicas sintetizadas na presença de metacrilato de butila estão presentes na Figura 5.62. Essa análise não se mostrou muito eficaz na caracterização dessas sílicas modificadas por esse método, uma vez que todas as amostras apresentaram perdas de massa praticamente iguais à sílica tal como sintetizada (EMB00). Isso pode estar relacionada à baixa concentração de monômero retido no interior dos canais da sílica.

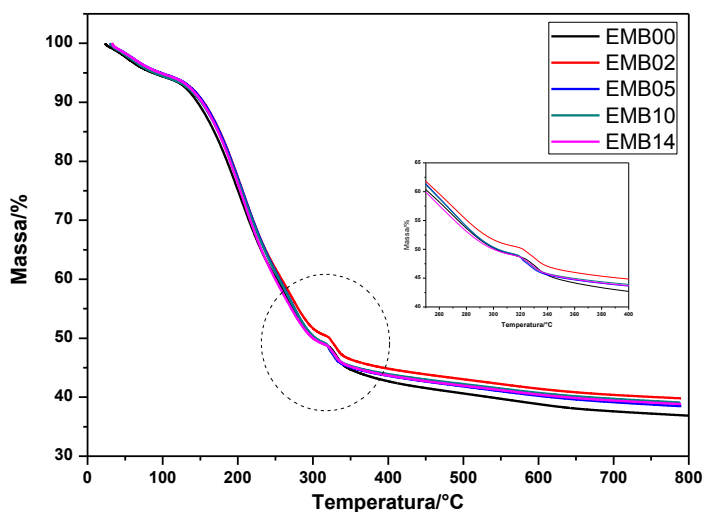


Figura 5.62: Termograma das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado

Os diversos trabalhos que tratam de expansão de canais da MCM-41 (KUNIEDA *et al*, 1998; ULAGAPPAN e RAU, 1996; BLIN *et al*, 2000) não realizaram um estudo sobre o teor de agente expensor que ficou retido no interior dos canais da sílica após a síntese. Apenas se detiveram a dimensionar o quanto o material foi expandido. Em todo caso, a formação da sílica após a condensação da fonte de sílica sobre as micelas dá origem a uma estrutura que mesmo com a eventual saída do monômero, continua com as dimensões dos canais ampliadas.

### 5.2.4 Irradiação das sílicas contendo monômero encapsulado

Como apresentado na metodologia, nesse método de modificação a submissão à radiação das sílicas acontece após finalização das etapas de síntese.



#### 5.2.4.1 Solubilidade do fotoiniciador nos monômeros

A benzoína foi utilizada como iniciador de polimerização. Trata-se de um composto orgânico fotossensível capaz de formar radicais quando submetidos à radiação. Nesse caso a criação de radicais para início da polimerização é necessário uma radiação capaz de provocar cisão da molécula. Além dessa característica, o mesmo é organossolúvel (solúvel na fase monomérica) e, portanto foi determinada sua solubilidade nesse meio. As solubilidades apresentadas pelo fotoiniciador nos monômeros estão apresentadas na Figura 5.63. Os valores estão apresentados em percentagem massa por massa ( $\% M_{\text{fotoin.}}/M_{\text{mon.}}$ ) devido ao fato do iniciador ser sólido:

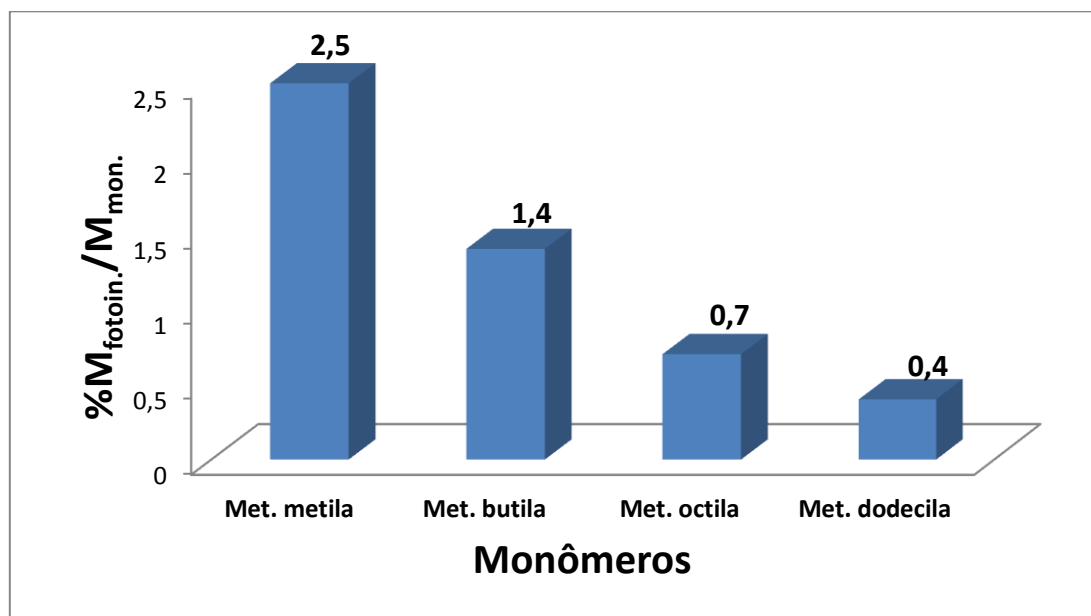


Figura 5.63: Solubilidade da benzoína em monômero

A partir desses resultados, pode-se verificar da mesma forma que aconteceu com a dispersibilidade dos monômeros em solução aquosa coloidal contendo surfactante que também existe uma tendência em relação à quantidade de iniciador solubilizado e o comprimento da cadeia dos respectivos monômeros. Os monômeros de cadeia menor dissolvem com maior facilidade e em maior quantidade a benzoína.

### 5.2.4.2 Curvas de SAXS das sílicas irradiadas após a síntese

A Figura 5.64 apresenta as curvas de SAXS das sílicas modificadas com metacrilato de butila. Nota-se que os perfis de espalhamento representam a fase hexagonal característica da MCM-41. Além disso, para razões molares de monômero/surfactante superiores a 1,4 ocorreu um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 5.60, ou seja, houve um princípio à mudança de fase da hexagonal para lamelar.

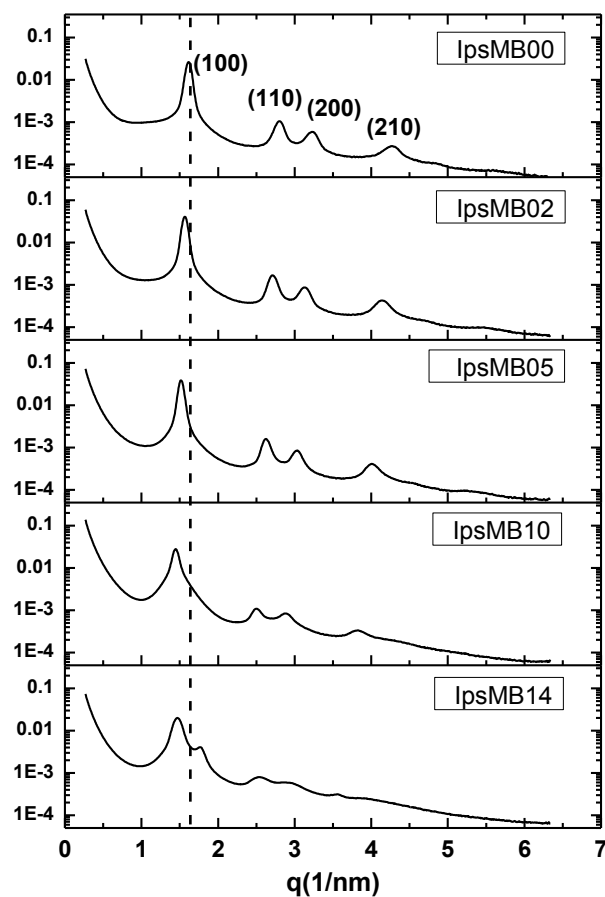


Figura 5.64: Curvas de SAXS de sílicas sólidas modificadas com metacrilato de butila

Tabela 5.6: Distância interplanar das sílicas irradiadas após a síntese

Sílica contendo	Razão molar monômero/CTABr (y)				
	0,0	0,2	0,5	1,0	1,4
	Distância interplanar/nm				
Met. butila	3,89	4,01	4,15	4,34	4,27
Met. octila	3,89	4,06	4,47	-	-
Met. dodecila	3,89	4,49	-	-	-

### 5.2.4.3 Grau de organização das sílicas irradiadas (GO%)

Os resultados do grau de organização das sílicas modificadas por este método estão presentes na Tabela 5.7. Esse método de modificação apresentou uma pequena perda na organização, apenas para as razões monômero/surfactante grande notou-se uma perda de organização mais significativa como pode ser visto nos difratogramas da Figura 5.65. Assim como aconteceu com a inserção de monômero, o valor de GO para a sílica modificada com metacrilato de butila ( $R=1,4$ ) exibiu outro pico característico de mudança de fase, nesse caso para a fase lamelar.

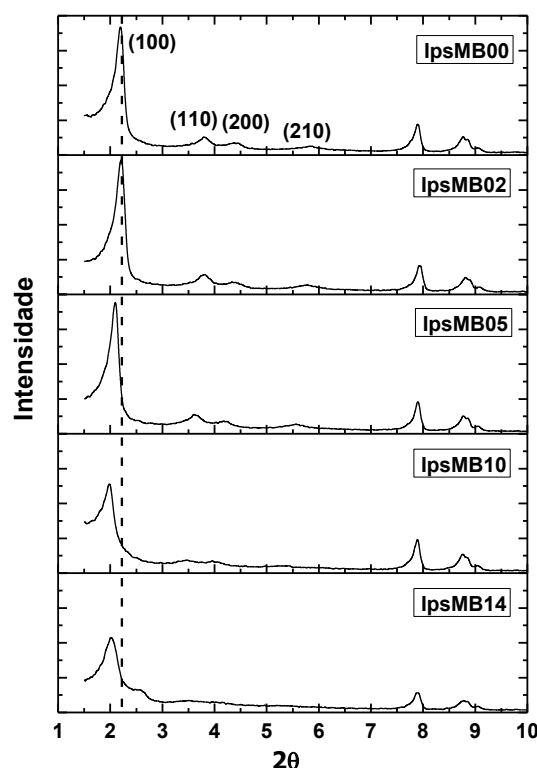


Figura 5.65: Difratogramas das sílicas irradiadas após a síntese

Tabela 5.7: Grau de organização das sílicas irradiadas após a síntese

Sílica contendo	Razão monômero/CTABr (y)				
	0,0	0,2	0,5	1,0	1,4
	Grau de organização (GO)/ %				
Met. butila	100	100	95	80	86
Met. octila	100	91	78	-	-
Met. dodecila	100	88	-	-	-

#### 5.2.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho das sílicas irradiadas após a síntese

A Figura 5.69 apresenta os espectros das sílicas modificadas com metacrilatos e irradiadas após a síntese. O sinal referente ao grupo carbonila apareceu com intensidade visível apenas para as sílicas preparadas com maior razão monômero/surfactante. Valores abaixo dessa razão, o sinal referente à carbonila não foi visível. Isso se deve principalmente porque as espécies de “polímero” estão encapsuladas pela sílica, dificultando a radiação infravermelha de alcançá-las. Além disso, foi possível notar a banda referente ao grupo vinila, o que se pode concluir que parte ou todo o monômero encapsulado submetido à radiação não sofreu polimerização. Sua presença, no entanto, contribuiu para a expansão dos canais da CTA-MCM-41 como foi verificado pela técnica de fisissorção.

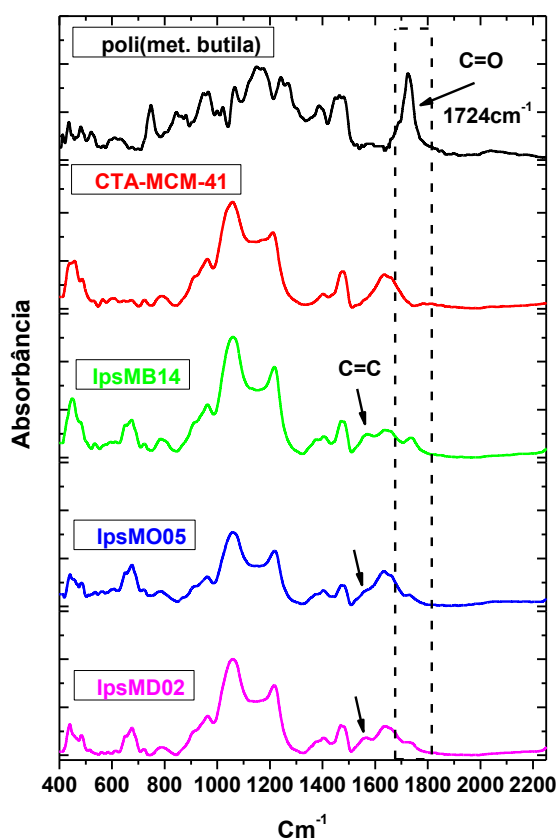


Figura 5.66: Espectros na região do infravermelho das sílicas irradiadas após a síntese

#### 5.2.4.5 Fisissorção de nitrogênio das sílicas irradiadas e calcinadas

A Figura 5.67 apresenta as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> obtidas das sílicas preparadas por encapsulamento de monômero e irradiação pós-síntese, em seguida calcinadas de acordo com o procedimento apresentado em Materiais e Métodos.

O perfil apresentado pela curva da MCM-41 caracteriza uma isoterma do tipo IV (CHEN *et al.*, 1997). Esse tipo de isoterma apresenta quatro regiões facilmente distinguíveis: (1) inicialmente ocorre adsorção na região de baixas pressões relativas ( $p/p_0 < 0,02$ ) devido ao preenchimento de microporos; (2) posteriormente ocorre um aumento no volume adsorvido devido à adsorção na monocamada e multicamadas sobre a superfície do material, incluindo a superfície dos mesoporos; (3) aumento no volume adsorvido a pressões relativas intermediárias ( $p/p_0$  entre 0,2 e 0,5) com ponto de inflexão atribuído ao fenômeno de condensação capilar de N<sub>2</sub> nos mesoporos. Nesse ponto, o volume de gás adsorvido aumenta subitamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas de N<sub>2</sub> abaixo de sua pressão de vapor. O adsorbato líquido preenche os mesoporos até que a inclinação da curva diminui e segue-se uma adsorção praticamente constante ao longo da pressão. Esse comportamento é característico de materiais mesoporos da família M41S (AJAIKUMAR e PANDURANGAN, 2008).

As isotermas das sílicas modificadas apresentaram perfis iguais a MCM-41, mas com deslocamento para pressões relativas maiores, indicando que a presença do monômero no interior dos canais provocou sua expansão. Com exceção da sílica modificada com metacrilato de butila na razão monômero/surfactante igual 0,2; as demais apresentaram o mesmo volume máximo adsorvido. Os resultados sugerem que o aumento da concentração de monômero adicionada na mistura reacional de síntese influenciou diretamente na expansão dos poros da sílica.

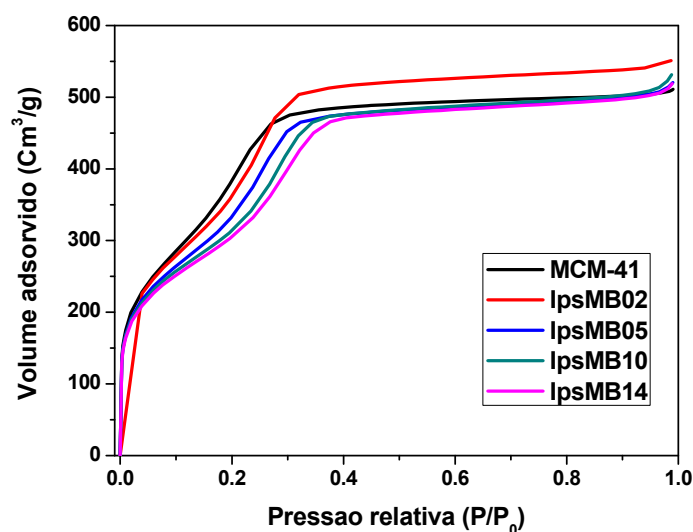


Figura 5.67: Isotermas de fisissorção da MCM-41, das sílicas irradiadas e calcinadas.

#### Distribuição de tamanho de poros das sílicas irradiadas calcinadas

A Figura 5.68 apresenta a distribuição de diâmetro de poros da MCM-41 calcinada e das sílicas submetidas à radiação ultravioleta e calcinadas. Observa-se uma distribuição do tipo unimodal, apresentando um único conjunto de máximos localizados entre 1,5 e 3,0 nm. O deslocamento dos pontos centrais para diâmetros maiores sugere que os canais das sílicas expandiram-se à medida que se aumentou a razão monômero/surfactante na síntese. Essa distribuição não apresentou um segundo conjunto de máximos que é característico de sílicas quando são modificadas com agentes expansores ou produzem-se compósitos (SUN *et al*, 2001; GAO *et al*, 2011;). Assim o encapsulamento dos monômeros se deu apenas nos canais da MCM-41 que forma o sistema hexagonal.

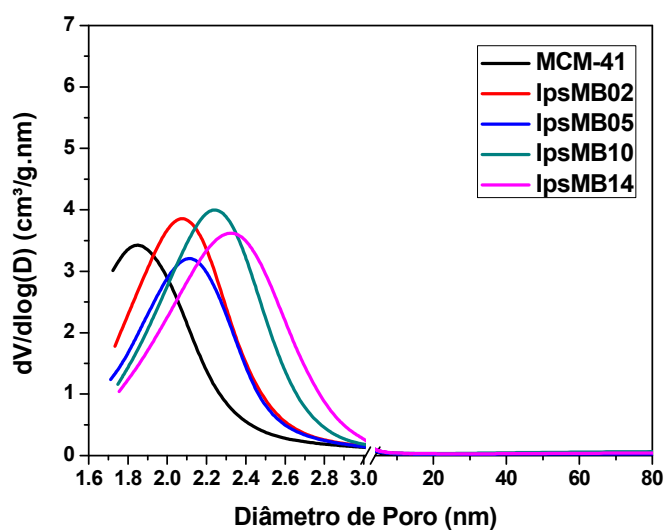


Figura 5.68: Distribuição de diâmetro de poro das sílicas modificadas por irradiação pós-síntese

A Tabela 5.8 apresenta os valores de diâmetro médio de poro das sílicas calcinadas obtidos a partir dos pontos centrais da curva de distribuição de diâmetro de poro da Figura 5.68. Assim, notou-se que o diâmetro dos poros aumenta com o teor de monômero adicionado à síntese, sendo essa expansão associada a apenas ao sistema hexagonal presente nos sólidos. O aumento do tamanho dos poros influencia diretamente na diminuição da área específica (Liu *et al.*, 2006). A sílica IpsMB02 é a única amostra que não segue a tendência, a análise para esse ponto precisa ser repetida.

Tabela 5.8: Diâmetro de poro das sílicas calcinadas, área específica e volume de poro total

Sílica calcinada	Mesoporos primários Dp/nm	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>total</sub> cm <sup>3</sup> /g
MCM-41	1,85	1418	0,79
IpsMB02	2,05	1252	0,85
IpsMB05	2,12	1212	0,80
IpsMB10	2,22	1135	0,81
IpsMB14	2,37	1104	0,80

#### 5.2.4.6 Análise química elementar (CHN) das sílicas irradiadas

A Tabela 5.9 apresenta os resultados de análise química de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) das sílicas sintetizadas na presença de micelas contendo metacrilato de butila com diferentes razões molares monômero/surfactante e irradiadas após a síntese.

Em princípio nota-se que a sílica CTA-MCM-41 apresenta razão carbono/nitrogênio aproximadamente igual a 19, o que está de acordo com a composição da molécula de CTABr (Figura 5.69), que possui dezenove carbonos para um de nitrogênio. Nas demais amostras a razão C/N aumenta à medida que a razão Monômero/CTABr na mistura reacional também aumenta, evidenciando mais uma vez que existe material orgânico além do surfactante e que está contido no interior das micelas envolvidas por sílica.

Dividindo-se o excesso de carbono por 8 obtém-se o número de mols de metacrilato de butila por mol de CTABr presente no sólido. Esses valores estão mostrados na tabela como  $R_{\text{sólido}}$ . Com esses resultados construiu-se uma curva relacionando-se a razão molar adicionada à mistura reacional e a razão molar encontrada no sólido (Figura 5.70). Nela a linha tracejada representa o valor ótimo, em que o teor de monômero adicionado à síntese converteu-se em polímero e encontra-se no sólido. Assim, observou-se que a razão  $R_{\text{sólido}}$  das sílicas sintetizadas pelo método de irradiação pós-síntese foi menor do que a razão da mistura reacional, sugerindo que parte dos monômeros não se fixou no interior dos canais na CTA-MCM-41, podendo ter sido removido durante a etapa de lavagem.

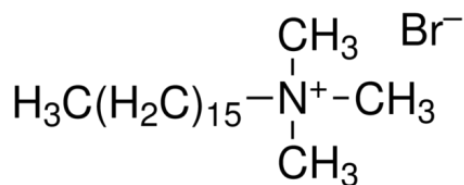


Figura 5.69: Molécula de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr)



Tabela 5.9: Análise química CHN das sílicas sintetizadas na presença de metacrilato de butila e irradiadas.

Razão mon./surf. (y)	N m/m %	C m/m %	H m/m %	C/N (sólido) razão molar	R <sub>sólido</sub> razão molar
R=0,0	2,42	39,05	7,42	18,81	-
R=0,2	2,17	37,74	7,55	20,26	0,16
R=0,5	2,16	38,98	6,81	21,07	0,26
R=1,0	2,15	39,20	7,64	21,30	0,29
R=1,4	2,17	42,66	7,19	22,92	0,49

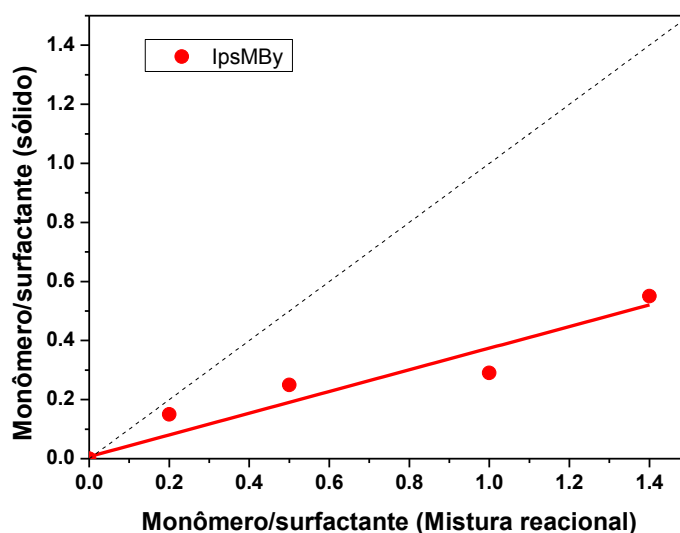


Figura 5.70: Razão molar Mon./CTA<sup>+</sup> (sólido) em função da razão molar Mon./CTA<sup>+</sup> (mistura reacional)

### 5.2.5 Formação de polímeros nas micelas aquosas de CTABr

Para a realização dessa modificação da sílica foi necessário estabelecer além da dispersibilidade do monômero, a solubilidade do iniciador utilizado e o tempo necessário para a realização da polimerização das soluções aquosas de CTABr contendo monômeros.

### 5.2.5.1 Cinética de polimerização em emulsão

A cinética de polimerização foi realizada na determinação do tempo mínimo necessário para polimerização dos monômeros utilizados nas soluções aquosas contendo surfactante, monômero e fotoiniciador. Foram traçadas curvas cinéticas de polimerização a partir de medidas de absorvância obtidas por turbidimetria. Na Figura 5.71 observam-se como as amostras apresentavam-se depois de retiradas do contato com a radiação ultravioleta. Assim, notou-se um aumento de turbidez à medida que se retiraram as amostragens. A absorvância foi medida novamente após vinte quatro horas decorridas do experimento e observou-se que não houve aumento ou diminuição da turbidez, ou seja, a polimerização foi interrompida.

As amostras após submissão à radiação apresentaram-se sob a forma de uma dispersão turva de aspecto leitoso.

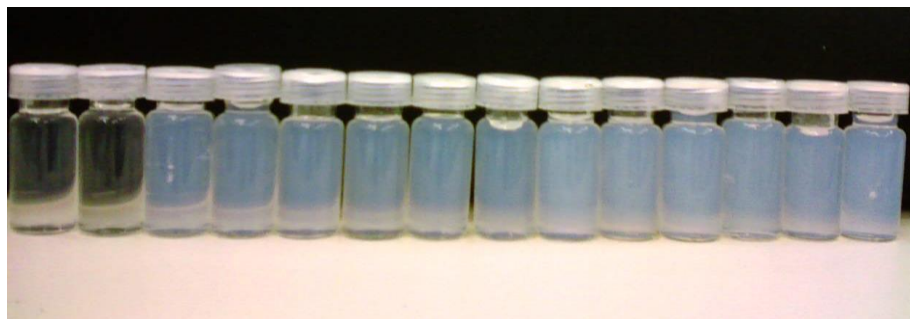


Figura 5.71: Amostras analisadas por turbidimetria (dispersões contendo *poli*(metacrilato de butila))

A partir dos resultados de absorvância, construíram-se as curvas de polimerização para cada um dos monômeros. Essas curvas podem ser vistas na Figura 5.72 e Figura 5.73.

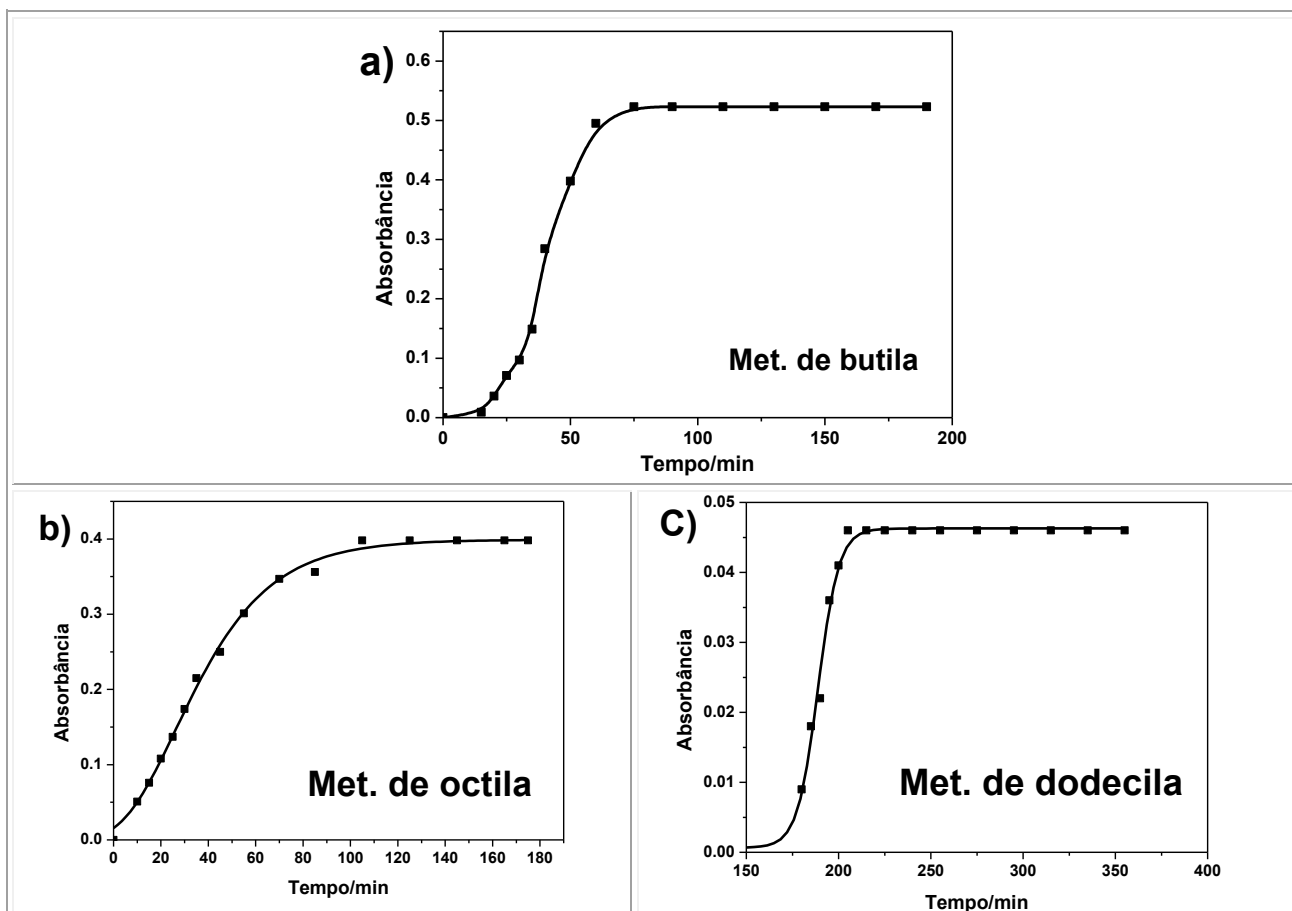


Figura 5.72:Curvas das cinéticas de polimerização a) metacrilato de butila; b) metacrilato de octila; c) metacrilato de dodecila

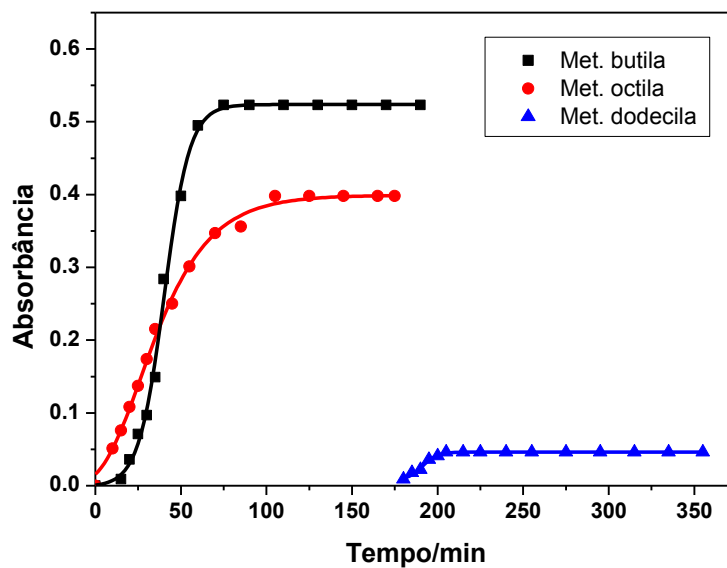


Figura 5.73:Curvas da cinética de polimerização de todos os monômeros

Como pode ser observado no conjunto de curvas da Figura 5.73, existe uma tendência em relação aos monômeros: o metacrilato de butila apresenta a maior absorbância (maior turbidez) e menor tempo de polimerização. Isso está associado ao fato de que esse monômero apresenta a maior dispersibilidade (Figura 5.53) e maior quantidade de fotoiniciador disperso no seu bulk (Figura 5.63). A dispersibilidade do monômero na solução aquosa coloidal contendo CTABr, solubilidade do fotoiniciador, tempo mínimo necessário para polimerização, absorbância apresentada durante os testes de polimerização e também a dispersibilidade do monômero em H<sub>2</sub>O estão organizados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Tempo de polimerização; absorbância, teor de inibidor e dispersibilidade do monômero em H<sub>2</sub>O.

Monômero	Conc.(Mon.) %(V <sub>mon</sub> /V <sub>sol.</sub> )	Conc.(Inic.) %(M <sub>fotoin.</sub> /M <sub>mon</sub> )	T/min	Absorbância	Sol. mon. em H <sub>2</sub> O
Met. butila	3,4	1,4	75	0,523	0,2g/100mL
Met. octila	1,4	0,7	105	0,398	<0,01g/100mL
Met. dodecila	0,6	0,4	205	0,046	<0,01g/100mL

A resposta visual de uma amostra submetida à polimerização em emulsão se caracteriza por uma dispersão turva, aspecto leitoso, muitas vezes denominada de látex. Na verdade trata-se de uma solução coloidal de partículas de polímeros estabilizados por surfactante.

Na Figura 5.74 estão as soluções que foram submetidas à radiação ultravioleta. Em a) estão as soluções nas quais as turvações tornam-se mais evidentes conforme as razões molares de met.butila/surfactante aumentam. Da mesma forma para o metacrilato de octila e dodecila.

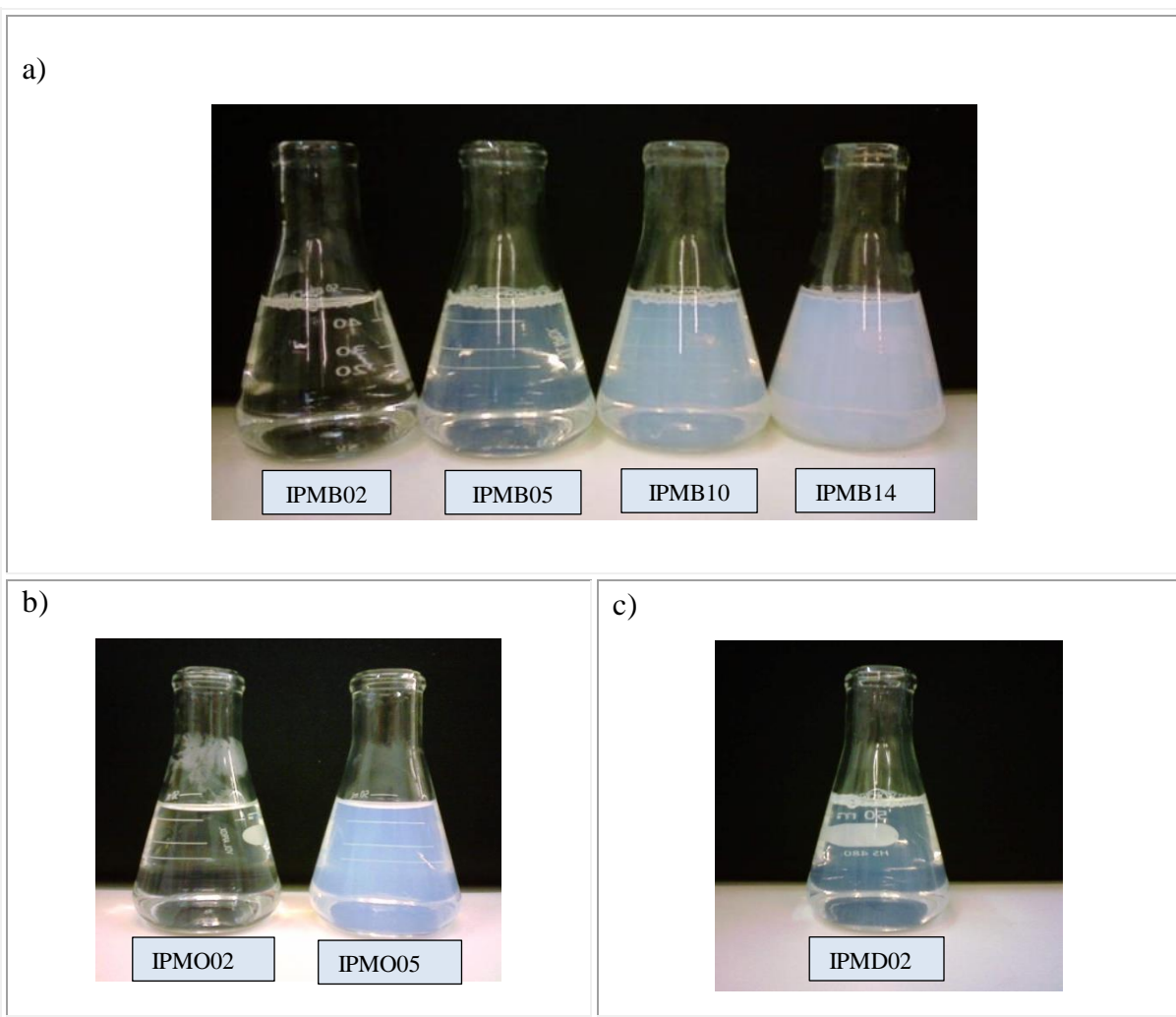


Figura 5.74: Soluções de polímero emulsificadas: a) *poli*(metacrilato de butila) emulsificado; b) *poli*(metacrilato de octila) emulsificado; c) *poli*(metacrilato de dodecila) emulsificado

### 5.2.5.2 Influência da razão monômero/surfactante na polimerização

A partir de diferentes razões molares monômero/surfactante do metacrilato de butila, prepararam-se diversas dispersões. Os resultados de absorvância dessas dispersões foram relacionadas com as razões e se construiu a curva apresentada na Figura 5.75. Pode-se notar que a absorvância apresenta um comportamento sigmoidal, similar à cinética de homopolimerização em emulsão (LIU *et al*, 1998; SHAFFIE *et al.*, 2010). Nessa curva, para teores inferiores de metacrilato de butila ( $R < 0,4$ ) não há variação significativa da absorvância. Isso sugere que a concentração do monômero nessa região por ser tão baixo e estar bastante disperso na fase aquosa apresenta um menor grau de turbidez. Para teores intermediários ( $R$  entre 0,7 e 1,2), e

conforme indicado na figura, a absorvância aumenta linearmente com a concentração de monômero. Isso indica que, nessa faixa, possivelmente o diâmetro das partículas do polímero disperso seja constante. Essa hipótese está em concordância com os resultados de SAXS dessas mesmas dispersões e serão mostrados a seguir, que mostra não haver mudança na distância intermicelar nessa região.

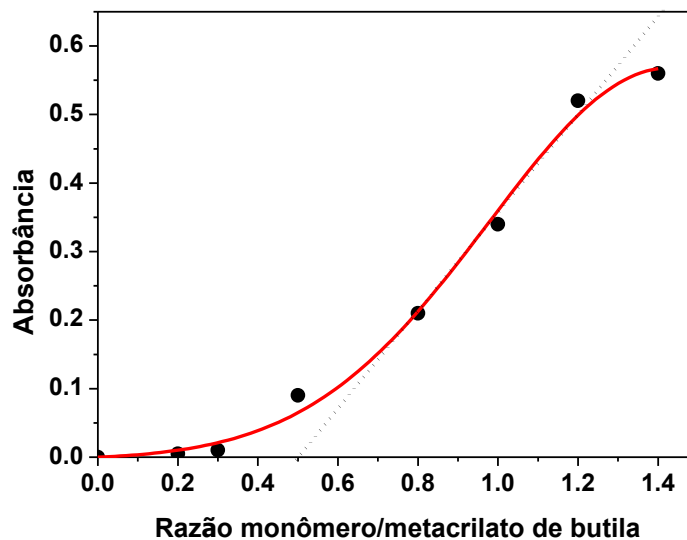


Figura 5.75: Curva de absorvância das dispersões aquosas de *poli*(metacrilato de butila)/ CTABr

### 5.2.5.3 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos das dispersões de polímero

As dispersões contendo polímero emulsificado por CTABr foram analisadas por SAXS. As curvas obtidas dos três monômeros submetidos à radiação ultravioleta estão presentes na Figura 5.76.

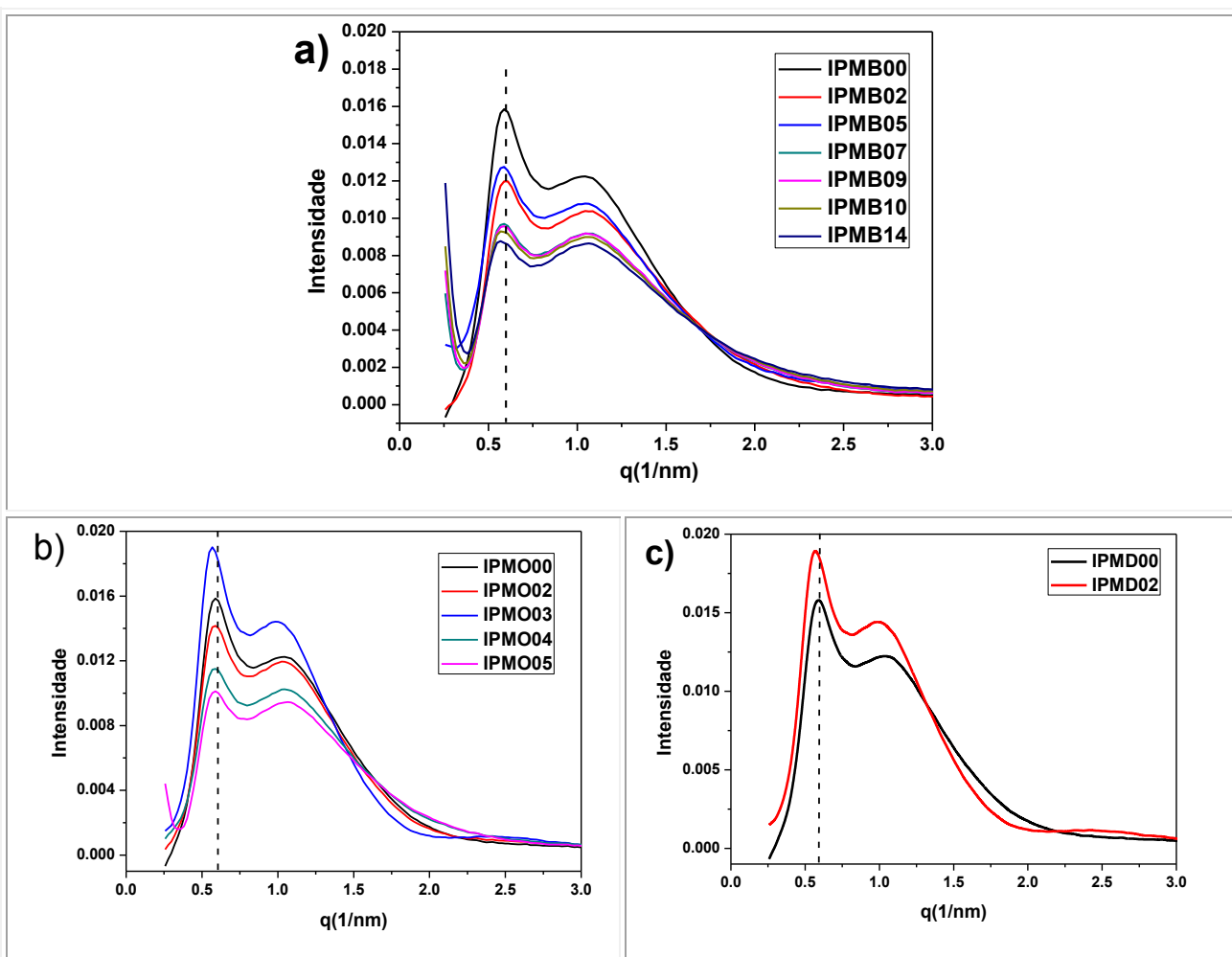


Figura 5.76: Curvas de SAXS das dispersões de polímero emulsificado: a) poli(metacrilato de butila); b) poli(metacrilato de octila); c) poli(metacrilato de dodecila)

O perfil exibido por essas curvas apresentaram a mesma característica das curvas de soluções contendo monômero (Figura 5.54), ou seja, dois picos principais. No entanto, a intensidade é significativamente diminuída, chegando próximo ao valor da curva da amostra que contém apenas micelas formadas por CTABr. A literatura não aponta nenhuma explicação para esse comportamento. Talvez esteja relacionada à natureza do espalhamento de raios X serem diferentes para monômeros e polímeros. Estudos sobre polímeros mostram que a densidade de monômeros é menor do que a densidade do seu polímero correspondente (KUMAR e GUPTA, 2003; ODIAN, 2004).

#### 5.2.5.4 Distância intermicelar das dispersões contendo polímero emulsificado

A Figura 5.77 apresenta os resultados de distância intermicelar obtida a partir das curvas de SAXS das dispersões contendo os polímeros emulsificados. São resultados obtidos e repetidos em intervalos de um ano. Relacionando a distância intermicelar com a razão monômero/surfactante, as curvas das dispersões apresentaram o mesmo perfil. Curiosamente, bastante diferente das curvas das soluções aquosas de CTABr contendo monômeros (Figura 5.56). Para razões até 1,0 não houve aumento da distância intermicelar com o aumento da concentração, isso aconteceu apenas para razões superiores a essa. Tudo indica que a formação de partículas de polímero influenciou de forma significativa na disposição das micelas no meio aquoso. Além disso, em processo de polimerização, ocorre uma diminuição (contração) do volume anteriormente apresentado pelo mesmo volume de monômero (ARLMAN e WAGNER, 1953; CHALYKH, 1989).

Comparando-se as dispersões formadas pelos três polímeros (c), observou-se que praticamente não existe diferença entre os polímeros utilizados, apenas a dispersão formada pelo *poli*(metacrilato de dodecila) mostrou-se diferente, mas que merece ser reavaliado para melhor conclusão.

A literatura não tem mostrado dados que pudessem justificar esse comportamento. No entanto, todos os indícios apontam que a diferença está no tipo de objeto espalhador de raios X. Assim, é provável que micelas que contenham monômeros espalham raios X de modo diferente de partículas de polímeros emulsificadas e isso levou a resultados inesperados.



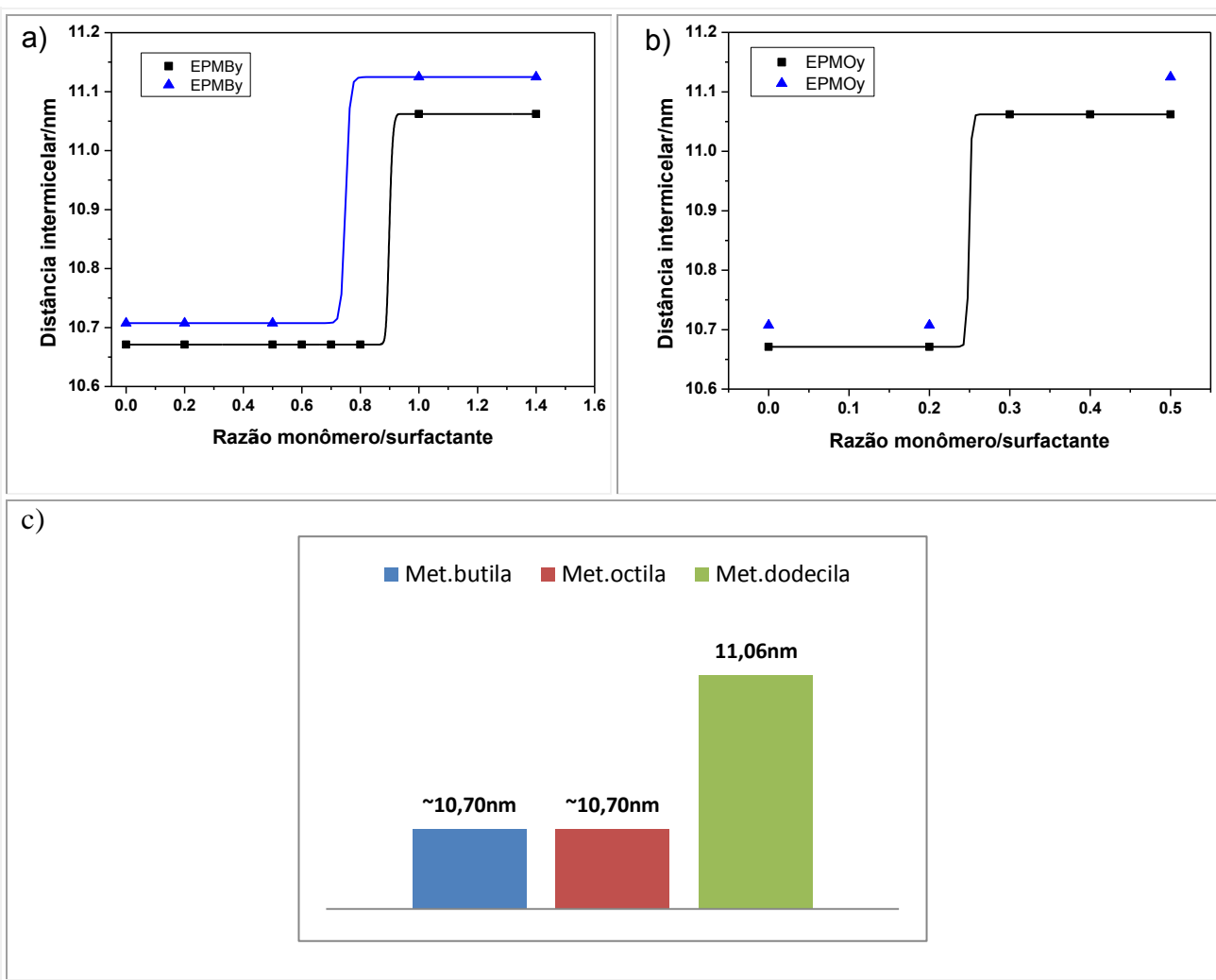


Figura 5.77:Distância intermicelar das dispersões formadas por a) poli(metacrilato de butila), b) poli(metacrilato de octila), c) comparação entre as dispersões formadas pelos três polímeros. Os resultados em azul e preto referem-se às medidas realizadas em intervalo de 1 ano de um para o outro.

### 5.2.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão do polímero disperso

As dispersões também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão com o objetivo de determinar a morfologia e tamanho das espécies de polímero. Como pode ser verificado na Figura 5.78, a micrografia referente à dispersão contendo *poli*(metacrilato de butila) na razão igual a 0,2; apresenta partículas com morfologia semelhante a esferas. Além disso, apresenta uma estreita distribuição de diâmetro de partículas, com diâmetros concentrados em torno de 1,0 a 3,0 nm. Já a micrografia da dispersão contendo o mesmo polímero, mas com razão igual a 1,4 apresenta morfologia esférica e distribuição de diâmetro de partículas larga,

compreendendo partículas com diâmetro de 1,0 a 11,0 nm. A razão para isso está associada a maior concentração de metacrilato de butila utilizada na preparação da dispersão.

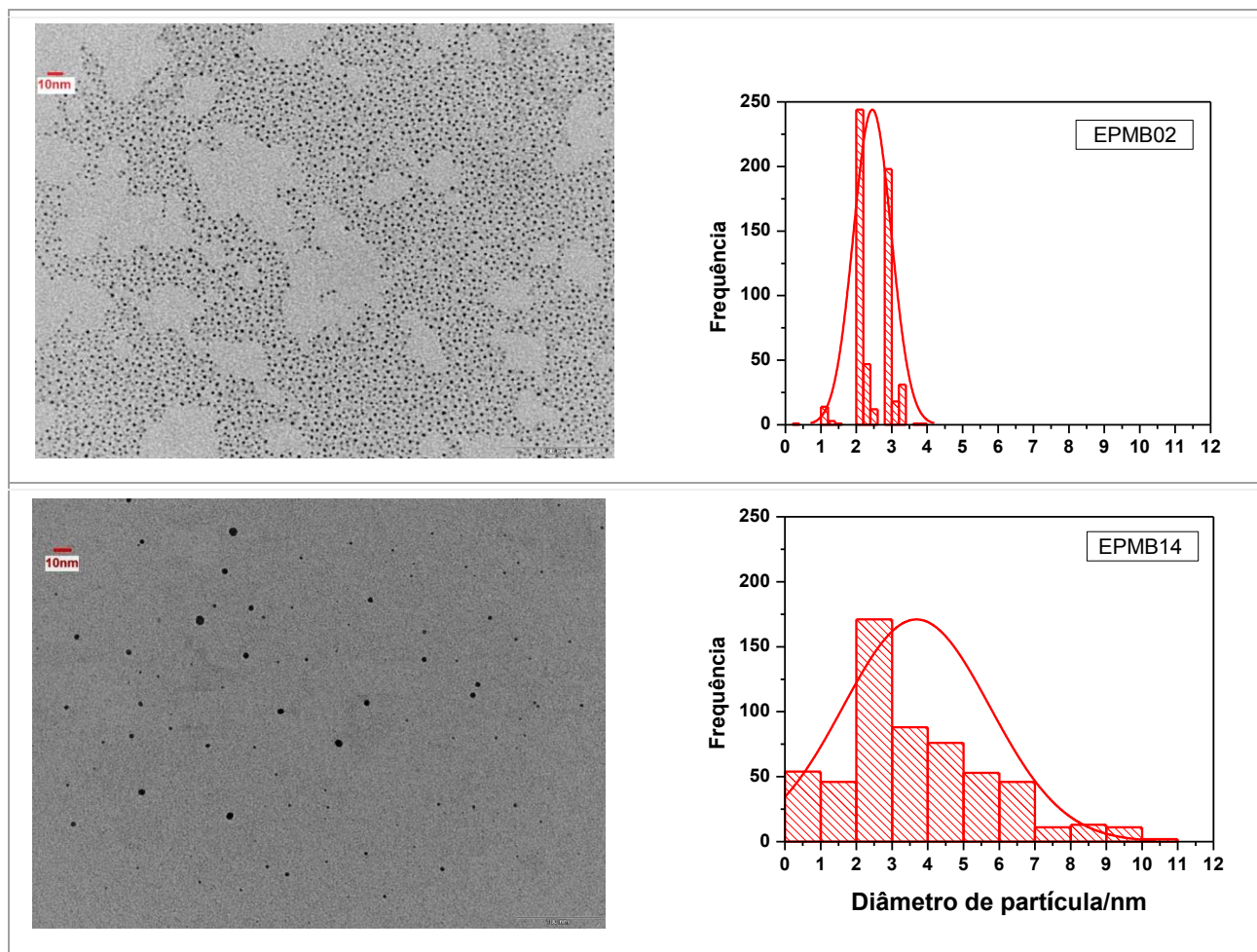


Figura 5.78:Micrografias das partículas poliméricas obtidas das dispersões contendo *poli*(metacrilato de butila) nas razões a) 0,2 (EPMB02) e b) 1,4 (EPMB14)

As dispersões contendo polímero emulsificado e preparadas a partir da polimerização em emulsão foram utilizadas na síntese das sílicas seguindo o mesmo procedimento de síntese realizado para as sílicas tal como sintetizadas e para as sílicas contendo monômero sem submissão à radiação.

## 5.2.6 Encapsulamento das micelas contendo polímero

### 5.2.6.1 Curvas de SAXS das sílicas sintetizadas na presença de polímeros emulsificados

Na Figura 5.79 estão presentes as curvas de SAXS dos sólidos modificados por encapsulamento do *poli*(metacrilato de butila). Notou-se que todos os perfis referem-se à fase característica da MCM-41. Não houve coexistência com outra fase ou tendência de direcionamento para a fase lamelar como aconteceu com o método de inserção de monômero sem submissão à radiação. Nessas curvas observa-se um deslocamento para ângulos pequenos indicando que houve um aumento da distância interplanar ( $d_{100}$ ) e conseqüentemente expansão dos canais da CTA-MCM-41 provocada pela presença das partículas de polímero. Esses resultados sugerem que as partículas de polímero estavam encapsuladas no interior dos canais da sílica

A partir desses resultados nota-se que ao se aumentar a razão monômero/surfactante, maior se torna a expansão provocada nos canais. Esse comportamento está relacionado ao aumento do diâmetro para concentrações maiores como foi verificado nas micrografias (Figura 5.78).

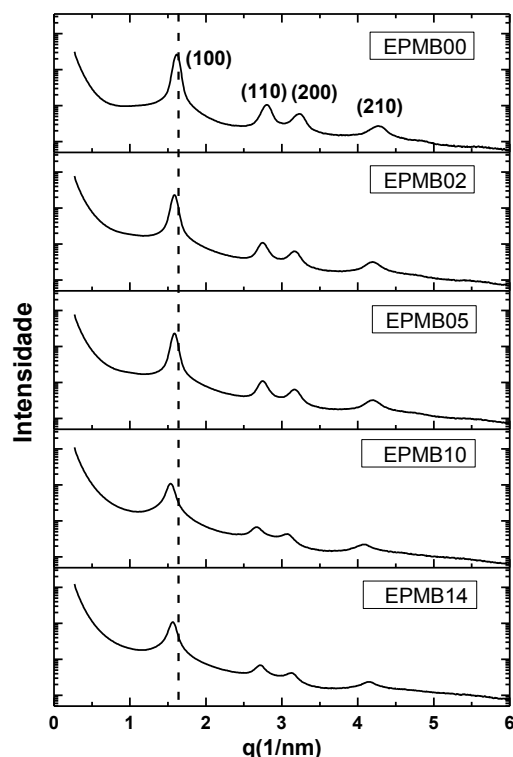


Figura 5.79: Curvas de SAXS das sílicas modificadas com metacrilato de butila

A partir das curvas de SAXS, determinou-se a distância interplanar das sílicas sintetizadas pelo encapsulamento dos polímeros (Tabela 5.11). Notou-se que existe uma tendência em que quando se aumentou a razão monômero/surfactante na mistura reacional, houve um aumento da distância interplanar da sílica. Isso está de acordo com as micrografias (Figura 5.78), em que com o aumento da razão, ocorreu a formação de partículas de *poli*(metacrilato de butila) de dimensões maiores. No entanto, para uma mesma razão e monômeros diferentes, não se observou um aumento significativo da distância interplanar. Assim, independente de qual seja o tamanho da cadeia alquílica, formaram-se partículas de tamanhos semelhantes. Comparando-se a Tabela 5.11 com a Tabela 5.6 onde se tem os resultados das amostras irradiadas após a síntese, verifica-se que os valores são maiores para as amostras irradiadas. Isso pode estar relacionado à contração apresentada na polimerização no interior das micelas.

Tabela 5.11: Distância interplanar das sílicas contendo polímeros encapsulados

Sílica contendo	Razão molar monômero/CTABr (y)				
	0,0	0,2	0,5	1,0	1,4
	Distância interplanar/nm				
Met. butila	3,89	3,96	3,99	4,09	4,02
Met. octila	3,89	3,99	3,98		
Met. dodecila	3,89	3,98			

### 5.2.6.2 Grau de organização das sílicas EPMy (GO%):

Por difratometria de raios X (Figura 5.80) determinou-se o grau de organização (GO) dessas sílicas (Tabela 5.12). Observou-se que para esse método houve uma perda mais acentuada da organização do sólido principalmente para razões maiores. Isso pode estar associado à própria dispersão formada pelas partículas de polímero que dificultaram o estabelecimento do mecanismo de formação da MCM-41. Nesse mecanismo existe o encapsulamento tanto de partículas de pequeno quanto de grande diâmetro, no entanto, os resultados sugerem que apenas as partículas de pequeno diâmetro em torno 1,0-2,0 nm estão encapsuladas e formando o sistema hexagonal. Enquanto que partículas maiores (>2,0 nm) podem estar encapsuladas pela sílica, mas não participam do sistema hexagonal, provocando uma desordem nos canais que formam a sílica.

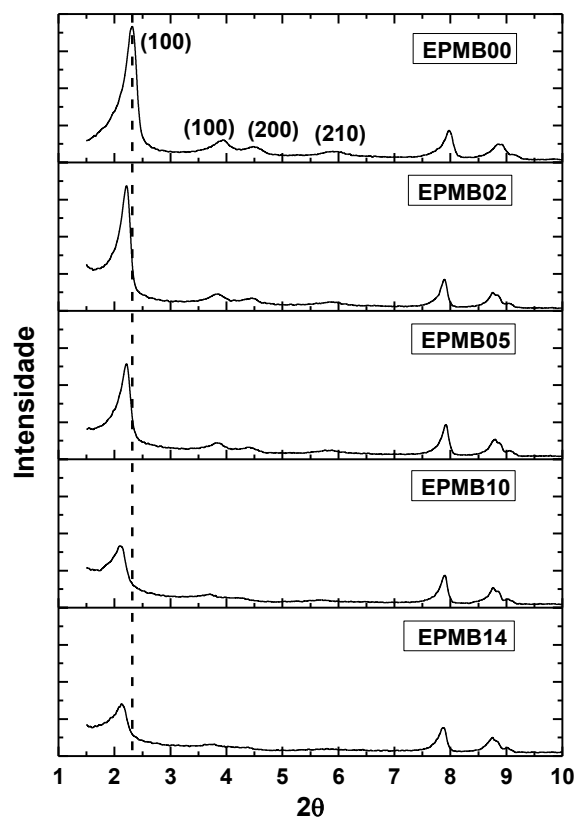


Figura 5.80: Difratomogramas das sílicas sintetizadas a partir das dispersões de *poli*(metacrilato de butila).

Tabela 5.12: Grau de organização das sílicas contendo polímero encapsulado

Sílica contendo	Razão monômero/CTABr (y)				
	0,0	0,2	0,5	1,0	1,4
	Grau de organização (GO)/ %				
Met. butila	100	93	81	45	43
Met. octila	100	69	59	-	-
Met. dodecila	100	59	-	-	-

### 5.2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A micrografia da CTA-MCM-41 (Figura 5.81 a e b.) revelou partículas com morfologia pouco definida e diâmetros que variou de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ . A micrografia da sílica sintetizada por encapsulamento do *poli*(metacrilato de butila) com razão mon./surfactante igual a 1,4 (Figura 5.81 c) exibiu partículas com morfologia diferenciada, as quais apresentaram contornos mais suáveis e perfil mais achatado.

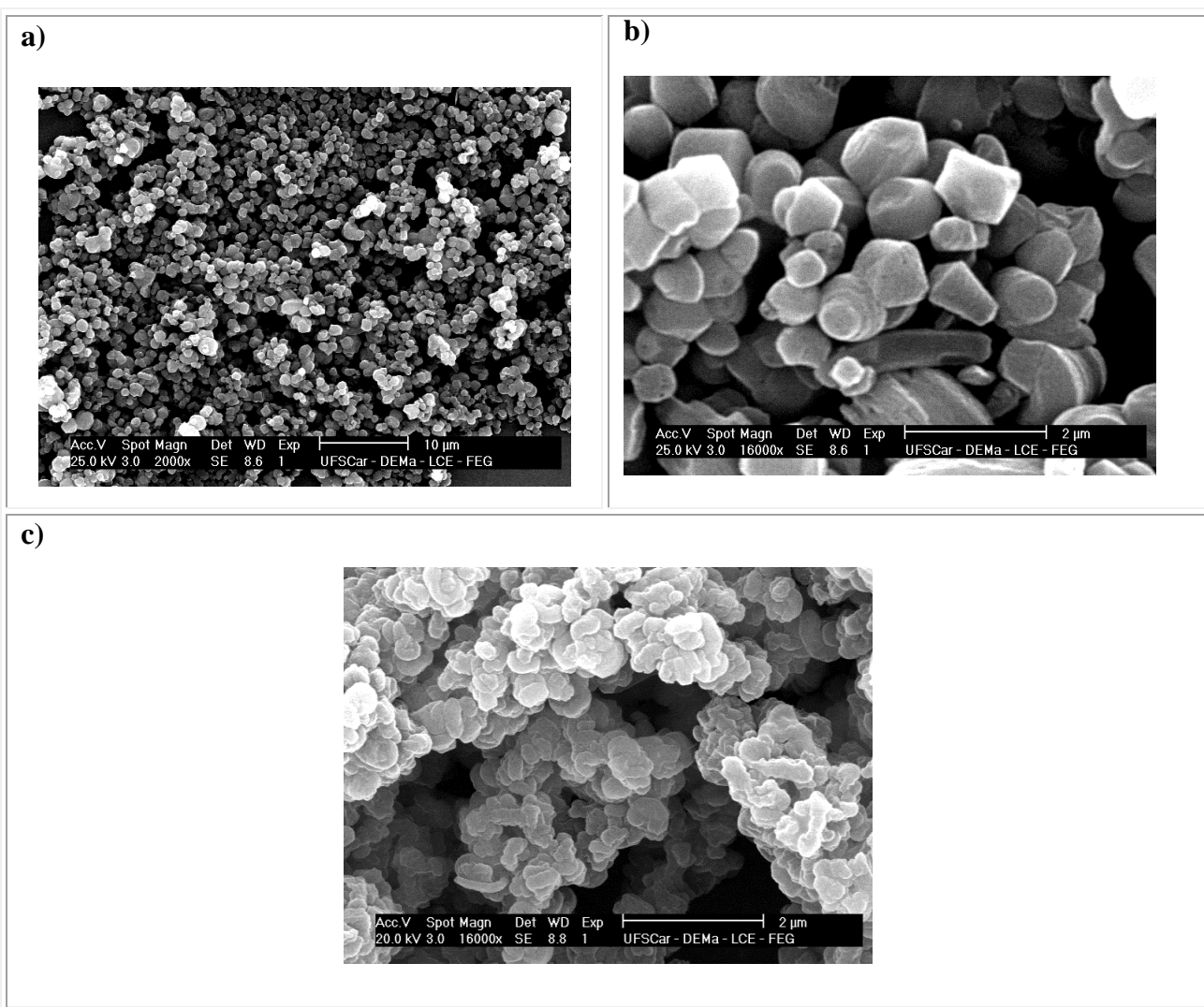


Figura 5.81:: Micrografias de Varredura (a e b) da CTA-MCM-41 e (c) da sílica sintetizada por encapsulamento do *poli*(metacrilato de butila).

#### 5.2.6.4 Termogravimetria das sílicas contendo polímero encapsulado

A termogravimetria foi utilizada para determinação da perda de massa do material orgânico (cátions CTA e polímero) ocluído no interior dos mesoporos das sílicas sintetizadas por encapsulamento de polímeros emulsificados. Segundo Zhao *et al* (1999) e colaboradores, as regiões nas quais ocorre a perda de material orgânico na CTA-MCM-41 se encontram entre as temperaturas de 120 e 450 °C .

A Figura 5.82 (a) apresenta a perda de massa do polímero puro o qual exibiu uma única banda em torno de ~250 °C. Em (b) tem-se a sílica tal como sintetizada com diferentes regiões de perda de massa, sendo aproximadamente 52% de surfactante presente na sílica. Os termogramas (c a d) referem-se às sílicas contendo *poli*(metacrilato de butila) encapsulado as quais apresentaram uma perda significativa de massa em ~300 °C. Essa perda aumentou com a razão molar monômero/surfactante adicionada à síntese.

A perda de massa do polímero e dos cátions CTA aconteceu na mesma região de temperatura, não sendo possível distingui-las nas regiões apresentadas. No entanto, ficou evidente pelo crescimento do pico em ~300 °C que o polímero está sendo eliminado nessa temperatura. Portanto, foi necessário um aumento da temperatura para decomposição do desse polímero da sílica; assim, sugere-se que parte do polímero está no interior dos canais da CTA-MCM-41. Além disso, esses resultados confirmaram que as espécies de monômero estavam polimerizadas uma vez que a temperatura de ebulição do metacrilato de butila sem submissão a radiação ultravioleta é em torno de 160 °C e nenhum pico nessa região foi observado.

Em Figura 5.82 (g) observa-se um deslocamento dos termogramas para temperaturas menores na medida em que se aumenta a concentração. Isso acontece porque os polímeros formados ficam mais expostos e mais fáceis de serem decompostos em temperaturas menos elevadas.

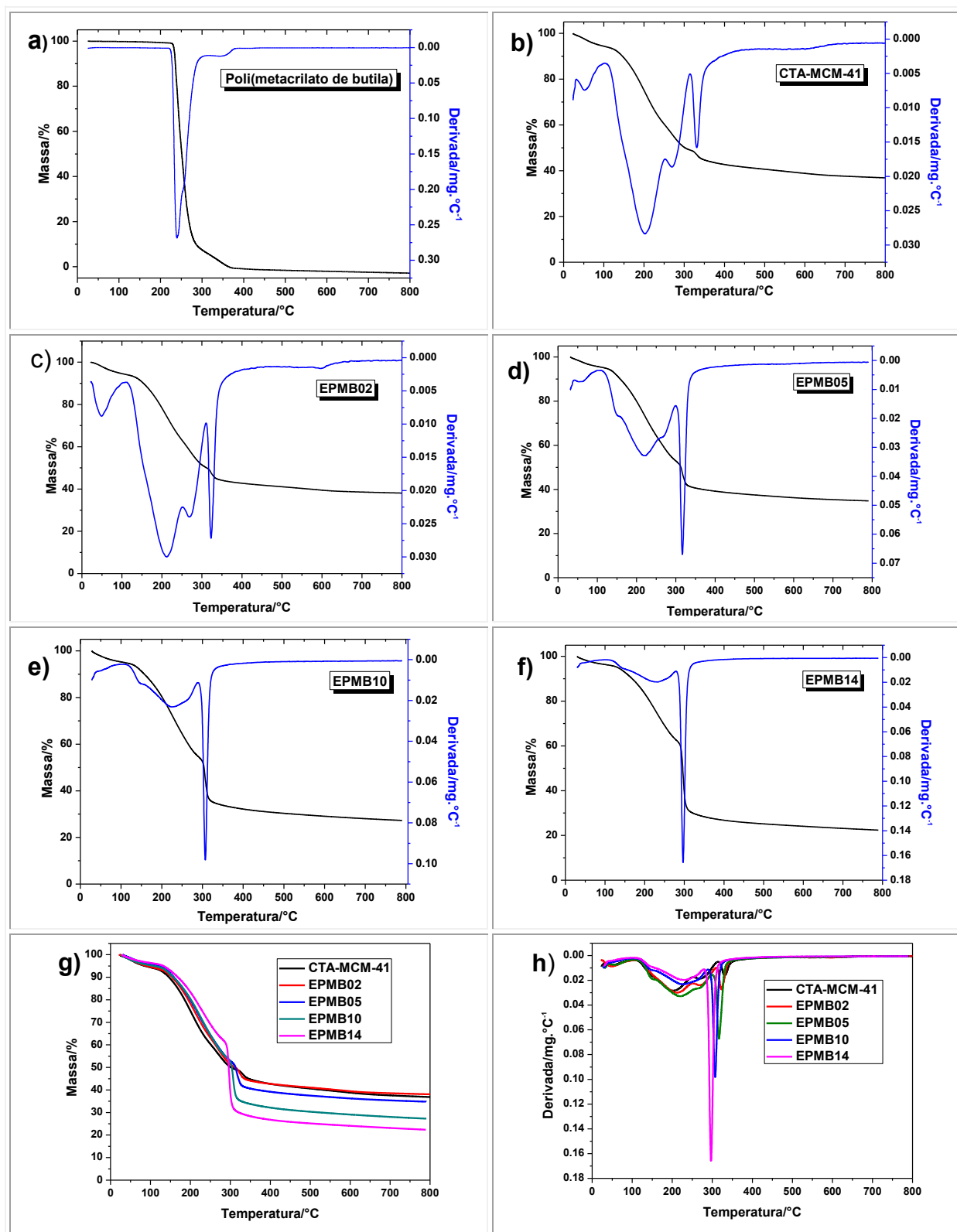


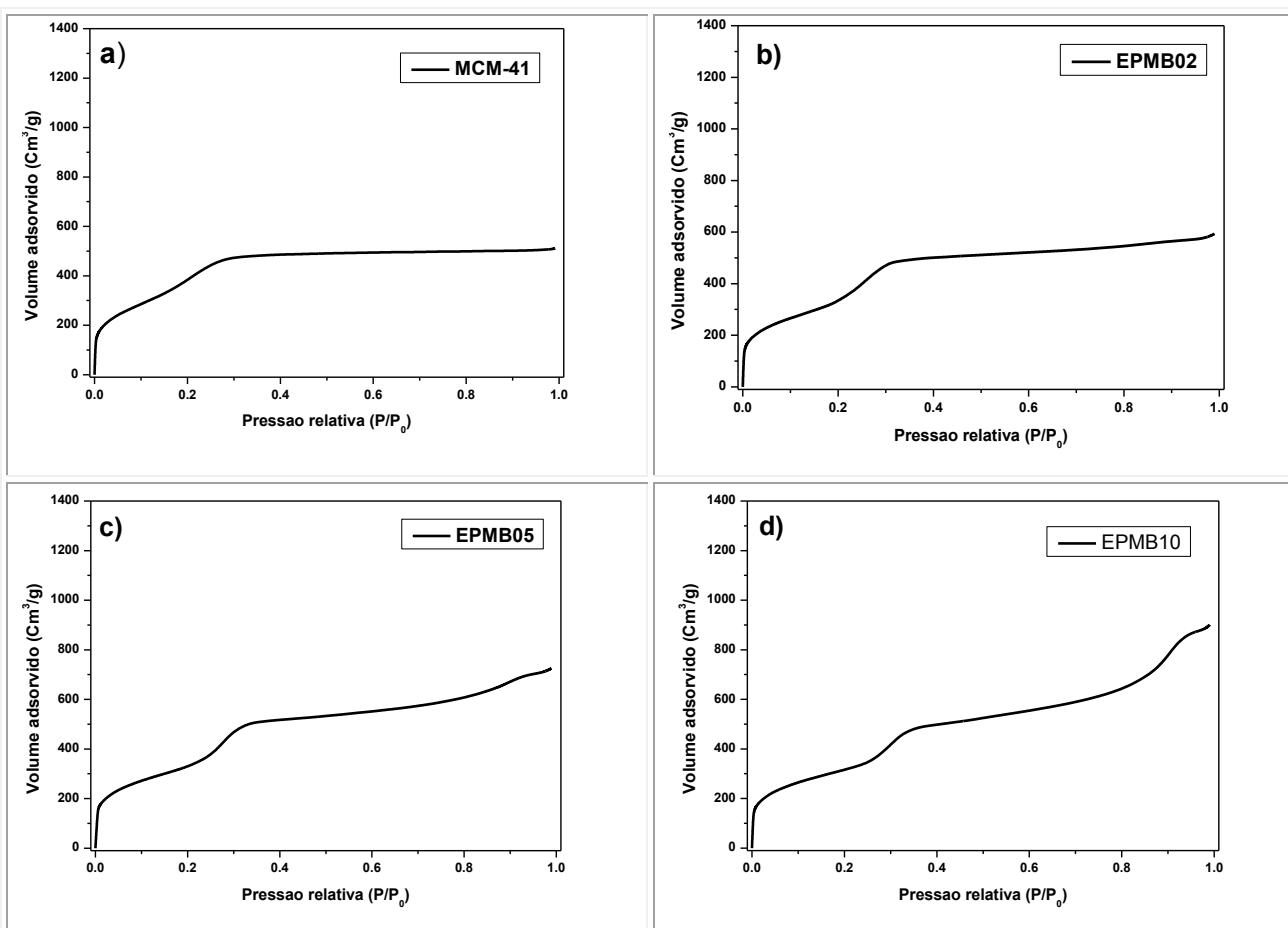
Figura 5.82: Termogramas do (a) poli(metacrilato de butila), (b) da CTA-MCM-41 e (c-f) das sílicas sintetizadas por encapsulamento do poli(metacrilato de butila)



### 5.2.6.5 Fisissorção de nitrogênio das sílicas calcinadas

A Figura 5.83 (a-f) apresenta as isotermas de fisissorção de  $N_2$  obtidas a partir das sílicas calcinadas de acordo com o procedimento apresentado em Materiais e métodos.

As isotermas das sílicas modificadas e calcinadas (b-f) apresentaram um comportamento diferente da isoterma da CTA-MCM-41 calcinada (a). Nelas pode-se observar que a partir da pressão relativa  $p/p_0 = 0,5$  tem-se um aumento no volume adsorvido e o surgimento de mais um ponto de inflexão em pressões relativas próximas entre 0,8 e 0,9. Isso sugere que as sílicas modificadas apresentam canais ou poros com diâmetros maiores. Assim, pode-se adicionar para o caso dessas isotermas mais uma região, a que se refere ao aumento de volume adsorvido em pressões relativas altas e que está associada à adsorção na multicamada e condensação de líquido nos mesoporos ou macroporos, considerados secundários (KRUK, JARONIEC e SAYARI, 1997b)



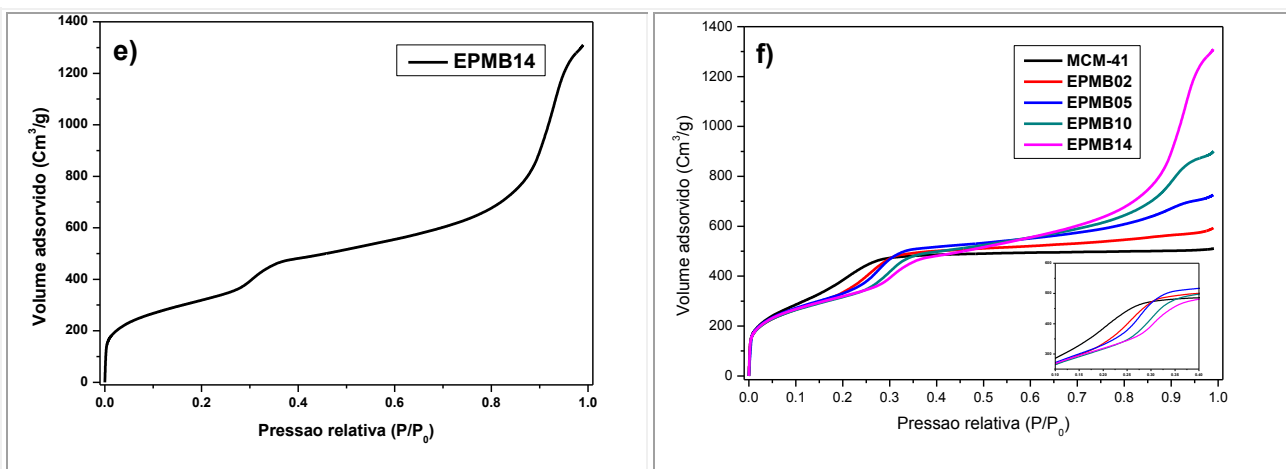


Figura 5.83: Isothermas de fisissorção de nitrogênio das sílicas modificadas com metacrilato de butila e calcinadas

#### 5.2.6.6 Distribuição de tamanho de poros das sílicas calcinadas

A Figura 5.84 Apresenta a distribuição de diâmetro de poros das sílicas calcinadas. A partir dos resultados verificou-se uma distribuição de diâmetro de poros com duas regiões distintas com máximos. Curvas que exibem esse comportamento são conhecidas como sendo do tipo bimodal. Isso era esperado uma vez que as isothermas de adsorção das sílicas modificadas com polímeros apresentaram dois pontos de inflexão localizados em pressões relativas diferentes. Tanto a posição quanto a intensidade apresentadas pelos pontos de inflexão fornecem informações a respeito da uniformidade da distribuição do diâmetro dos poros (GHOSH *et al.*, 2003). Assim, observa-se um conjunto de máximos localizados numa distribuição estreita de diâmetro de poros entre 1,0 e 3,0 nm com deslocamento para posições de diâmetros maiores à medida que se aumentou a concentração de polímero na síntese. Da mesma forma, observa-se outro conjunto de máximos localizados entre 10,0 e 80,0 nm e também deslocamento para diâmetros maiores com o aumento do teor de polímero.

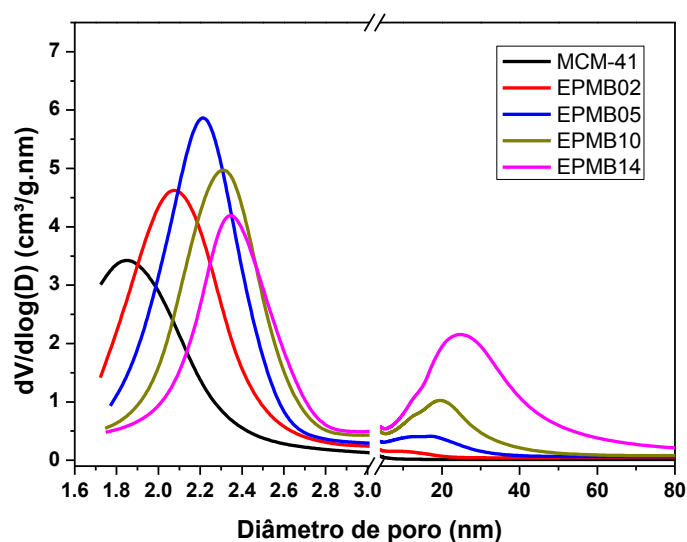


Figura 5.84: Distribuição de diâmetro de poro das sílicas modificadas e calcinadas

A Tabela 5.13 resume a localização do centro desses máximos, indicando o diâmetro médio dos poros apresentado pelas sílicas nessas regiões. Foi dividido em dois conjuntos de poros: diâmetro de mesoporos primários e secundários.

Tabela 5.13: Diâmetros de poro dos mesoporos primários e secundários das sílicas calcinadas

Sílica calcinada	Mesoporos primários Dp/nm	Mesoporos secundários Dp/nm	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{total}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$
MCM-41	1,85	-	1418	0,79
EPMB02	2,04	12,40	1202	0,90
EPMB05	2,22	17,08	1197	1,11
EPMB10	2,34	20,93	1147	1,38
EPMB14	2,35	29,66	1158	1,99

Geralmente o processo de calcinação costuma causar redução dos canais da sílica devido à condensação dos grupos silanóis (NAMBA *et al.*, 1998). No entanto, como todas as sílicas foram submetidas à mesma temperatura, foi possível avaliá-las quanto ao processo de modificação. A partir da Tabela 5.13 notou-se uma tendência de expansão dos canais da sílica. Esse aumento de diâmetro das sílicas calcinadas resultou da expansão micelar provocada pela presença das partículas de polímero emulsificadas durante o procedimento de síntese da sílica. Como foi visto nas micrografias (Figura 5.78), as partículas de polímero não apresentam uniformidade na distribuição de tamanho das partículas de polímero, isso gerou sílicas com

distribuição de diâmetro de poros bimodal. Além disso, esse método de síntese propiciou a aglomeração de partículas de polímeros no meio reacional de síntese e após a condensação da fonte de sílica sobre esses aglomerados, gerou poros com diâmetros entre 12,0 e 30,0 nm. Houve uma perda de área específica esperada devido ao aumento do diâmetro dos canais e um aumento significativo no volume total, contribuição em grande parte dos mesoporos secundários.

### 5.2.6.7 Espectroscopia na região do infravermelho das sílicas modificadas

Analisando os espectros das sílicas sintetizadas na presença de polímeros emulsificados (Figura 5.85), observou-se uma banda característica da carbonila em todos os espectros e numa intensidade crescente com a concentração de monômero adicionada à síntese. Como visto na caracterização por fisissorção, existe parte do polímero que não faz parte do sistema hexagonal, mas que pode estar incorporada à sílica, criando regiões de polímero mais expostas e portanto contribuindo para o sinal referente à carbonila. Esse resultado confirma a presença da fase polimérica junto da sílica, sendo parte presente nos canais da CTA-MCM-41 promovendo a expansão do sólido.

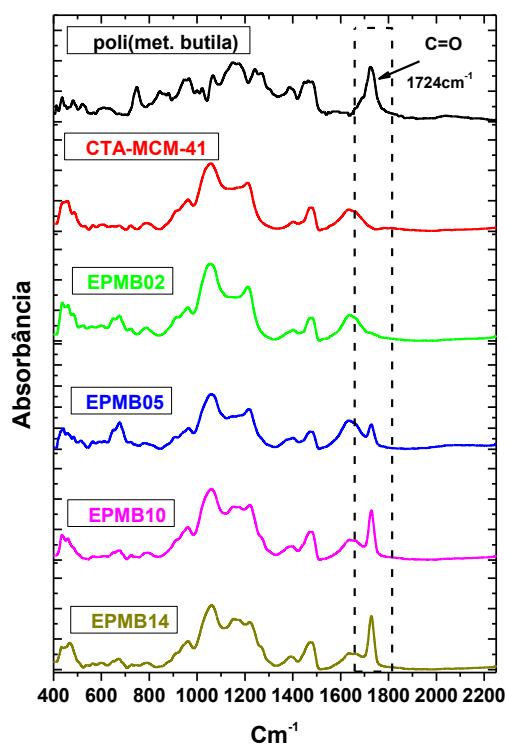


Figura 5.85: Espectros de infravermelho das sílicas sintetizadas na presença de polímeros emulsificados.

### 5.2.6.8 Análise química elementar Carbono, hidrogênio e nitrogênio das sílicas

A Tabela 5.14 apresenta os resultados de análise química de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) das sílicas sintetizadas na presença de diferentes razões molares monômero/surfactante.

Tabela 5.14: Análise química CHN das sílicas sintetizadas na presença de *poli*(metacrilato de butila) emulsificado.

Razão mon./surf.	N m/m %	C m/m %	H m/m %	C/N (sólido) razão molar	R <sub>sólido</sub> razão molar
R=0,0	2,42	39,05	7,42	18,81	-
R=0,2	2,36	41,45	7,67	20,48	0,19
R=0,5	2,05	41,27	7,41	23,48	0,56
R=1,0	1,74	45,30	7,70	30,35	1,41
R=1,4	1,60	47,97	7,87	31,10	1,99

Na Figura 5.86 observou-se que a razão R<sub>sólido</sub> das sílicas sintetizadas pelo método de polimerização em emulsão é ligeiramente superior à razão da mistura reacional, sugerindo que, parte do surfactante permaneceu na fase líquida, não se incorporando à sílica.

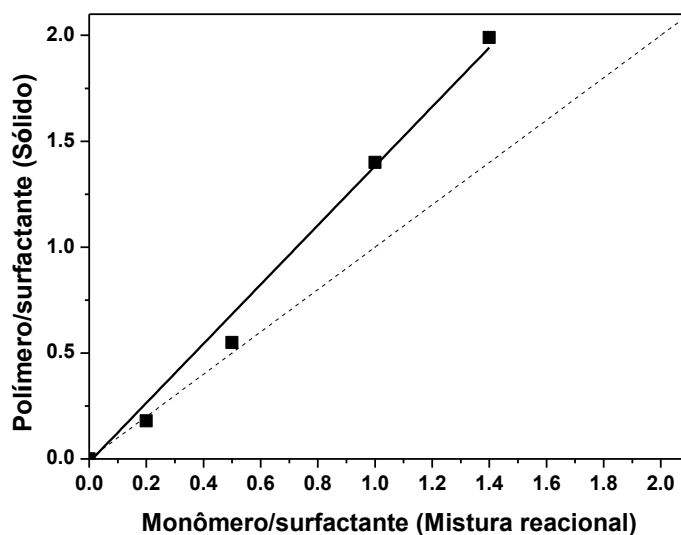


Figura 5.86: Razão molar polímero/CTA<sup>+</sup> em função da razão molar Mon/CTA<sup>+</sup>

Também foi analisado o *poli*(metacrilato de butila) obtido a partir da precipitação da emulsão que foi preparada por polimerização em emulsão. A precipitação se deu por meio da adição de álcool etílico, o que provocou a desestabilização da dispersão. O precipitado foi lavado com água destilada e seco em temperatura ambiente. O resultado encontrado por CHN para o nitrogênio foi nulo, ou seja, não havia esse elemento sobre as partículas do polímero. Assim, o surfactante não interage com o polímero covalentemente, mas apenas adsorve-se sobre a superfície (CHERN, 2006). Esse resultado encontra-se na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Análise de CHN do *poli*(metacrilato de butila)

Amostra	N m/m %	C m/m %	H m/m %	C/N razão molar
<i>poli</i> (metacrilato de butila)	0,00	39,60	7,38	-

### 5.2.7 Distâncias interplanar das sílicas e os métodos de modificação

As distâncias interplanares ( $d_{100}$ ) foram obtidas a partir das curvas de SAXS. Esse parâmetro pode inferir indiretamente do quanto à estrutura hexagonal da sílica se expandiu com a presença de agentes expansores. A equação 5.2 é obtida a partir da equação do vetor espalhamento de raios X a ângulos pequenos (Equação 4.2) e a equação de Bragg.

$$d_{(100)} = \frac{2 \cdot \pi}{q} \quad \text{Equação 5.2}$$

Foram construídos gráficos de modo que fossem realizadas comparações entre os métodos aplicados em função da razão molar monômero/surfactante adicionada à síntese e comparações em relação ao tamanho da cadeia alquílica.

### 5.2.7.1 Influência do método de síntese na distância interplanar.

A Figura 5.87 (a-c) apresenta os resultados referentes à distância interplanar em função da razão monômero/surfactante para os métodos de modificação executados. Dentre os três métodos, observou-se maiores  $d_{100}$  para todas as sílicas modificadas pelo método de modificação por Irradiação pós-síntese com exceção da última razão cuja sílica apresentou contaminação com a fase lamelar. Em seguida tiveram-se os resultados referentes às sílicas contendo monômero. A diferença existente entre esses dois métodos está apenas na aplicação da radiação ultravioleta no sólido e adição de iniciador benzoína. Não se encontrou dado da literatura apontando que a radiação ultravioleta pudesse expandir o sistema formado por sílica e monômero encapsulado. Como a benzoína é um composto orgânico formado por dois anéis aromáticos, talvez sua dissolução no monômero mesmo em teores pequenos tenha levado a obter sílicas com maiores distâncias interplanares e conseqüente mais expandidas.

O método de modificação por encapsulamento de polímero foi o procedimento que gerou sílicas com menores distâncias intermicelares para todos os sólidos sintetizados. Nesse método geram-se partículas de polímero que após condensação da fonte de sílica, apenas as partículas com diâmetro inferiores a 3nm participam do sistema hexagonal como foi visto na fisissorção de nitrogênio. Partículas com diâmetros superiores a esse geram outro sistema de canais denominado de sistema de mesoporos secundários. Assim, é possível que os outros métodos, as moléculas de monômeros se distribuem nas micelas como aponta Ulagappan e Rao (1996) (Figura 3.19), gerando sílicas com distâncias interplanares superiores.

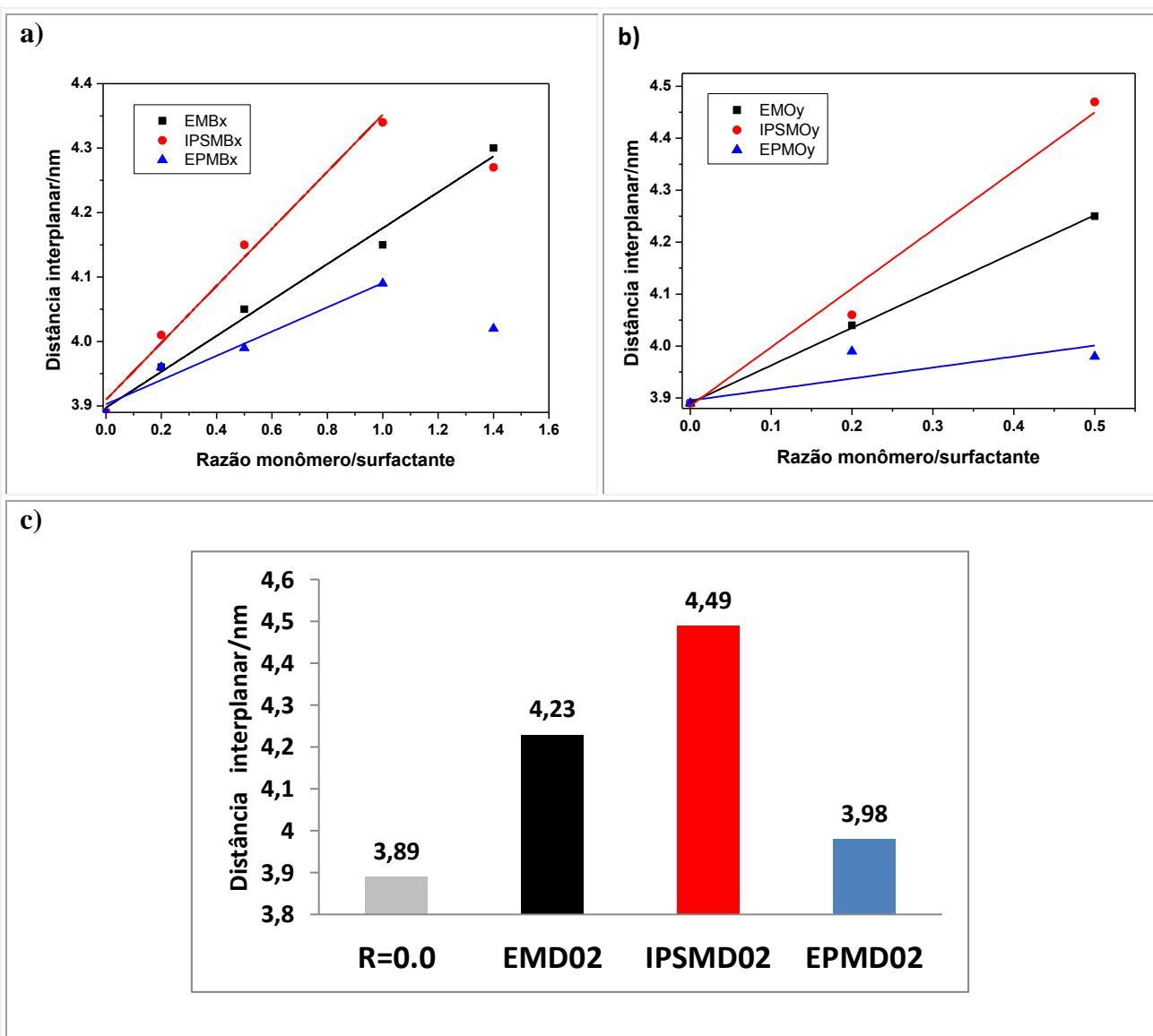


Figura 5.87:Distância interplanar em função da razão molar monômero/surfactante. Dados em preto (Encapsulamento de micelas contendo monômero), em vermelho (Irradiação pós-síntese), em azul (Encapsulamento de micelas contendo polímero). Sendo as sílicas modificadas por a) metacrilato de butila, b) metacrilato de octila, c) metacrilato de dodecila.

### 5.2.7.2 Influência do tamanho da cadeia alquílica do monômero

A Figura 5.88, apresenta os resultados da influência do tamanho da cadeia alquílica na expansão dos canais da sílica. Para essa análise considerou-se apenas a razão molar monômero/surfactante igual a 0,2 porque é a única razão comum a todas.



Os resultados demonstraram que o tamanho da cadeia alquílica influenciou diretamente na expansão dos canais, se destacando o metacrilato de dodecila como um ótimo expensor. No entanto, para o método de encapsulamento de micela contendo polímero, as sílicas apresentaram distâncias interplanares bastante próximas para todos os monômeros utilizados. Isso sugere que por meio desse método e para uma mesma concentração de monômero, o tamanho das partículas formadas na polimerização em emulsão é praticamente igual e independem do tamanho da cadeia alquílica.

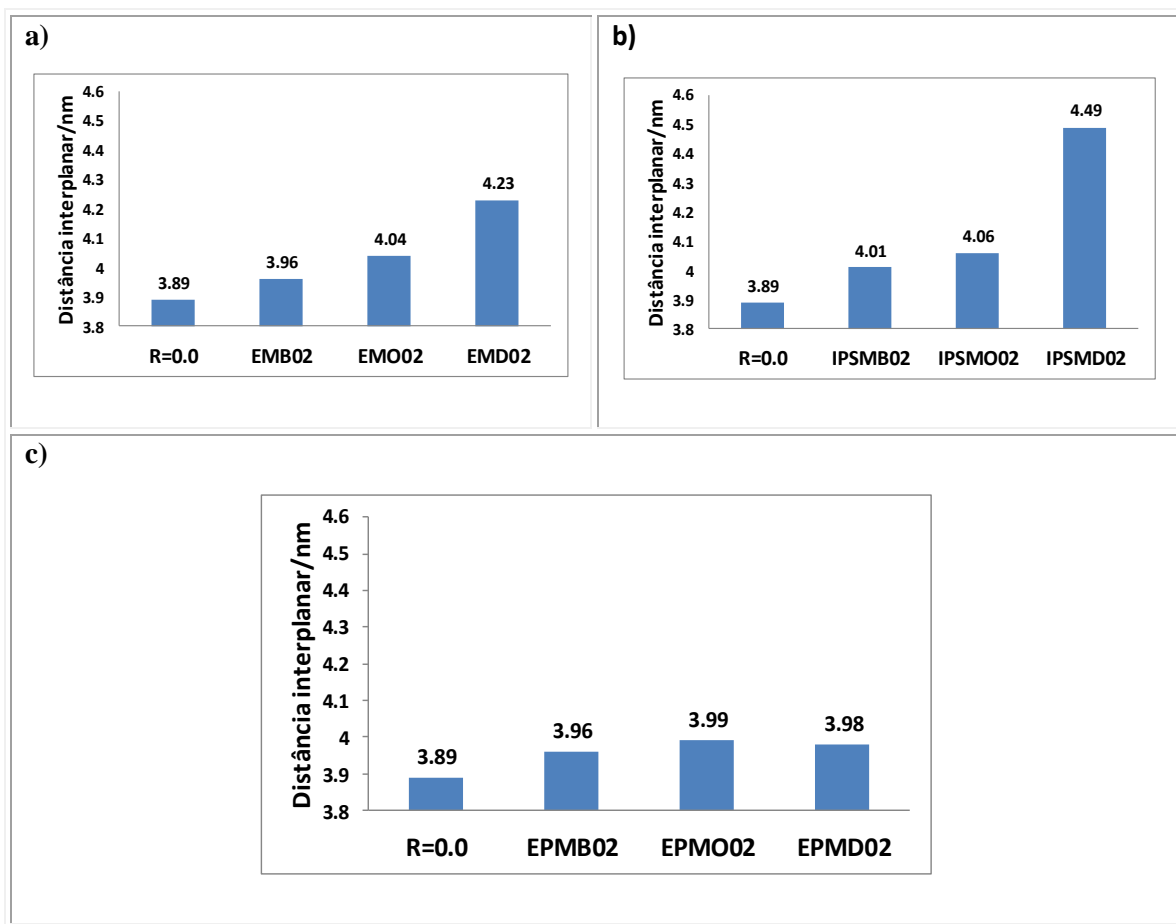


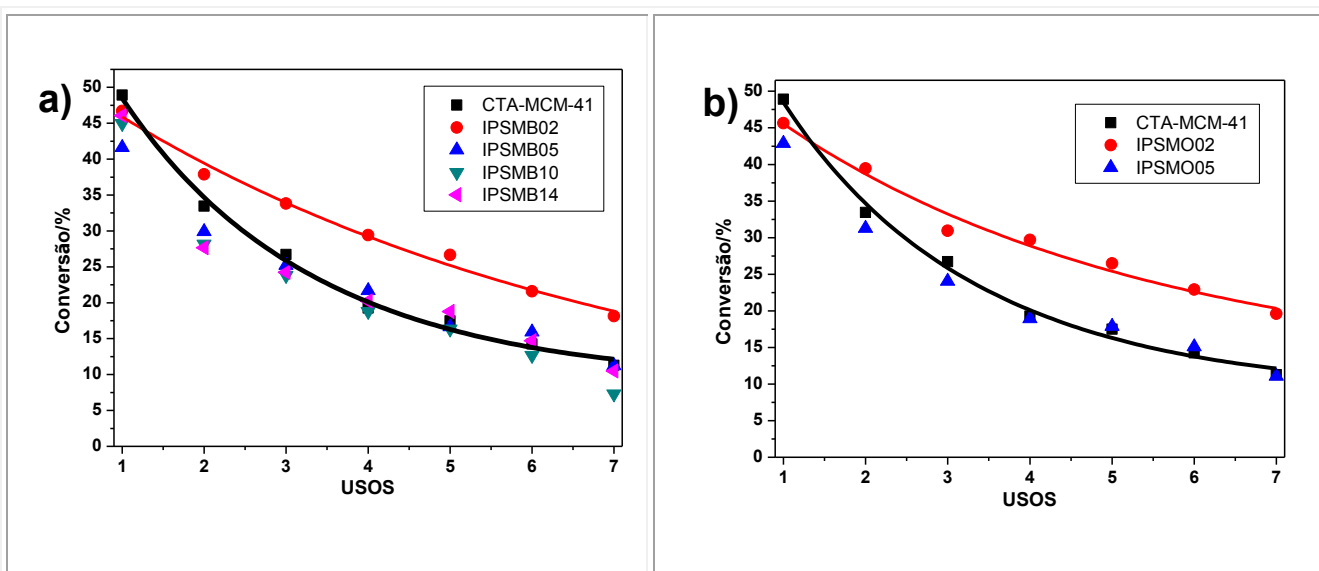
Figura 5.88:Distância interplanar em função do tamanho de cadeia alquílica. (a) Encapsulamento de micela contendo monômero, (b) Irradiação pós-síntese, (c) Encapsulamento de micela contendo polímero.

### 5.3 Avaliação catalítica

Os catalisadores preparados a partir dos métodos de encapsulamento de polímeros e irradiação pós-síntese foram testados na reação de transesterificação metílica do acetato de etila. Foram feitos testes preliminares com o método de inserção de monômero sem submissão à radiação ultravioleta, sendo os resultados não satisfatórios quanto à estabilidade catalítica. Deste modo não foram destacados nessa tese.

#### 5.3.1 Método de modificação: Irradiação pós-síntese

A Figura 5.89 apresenta os resultados de conversão do acetato de etila para os catalisadores sintetizados a partir do método de modificação por irradiação pós-síntese. Observou-se que apenas a sílica com razão monômero/surfactante igual a 0,2 apresentou uma melhora na estabilidade catalítica. O aumento dessa razão (para o metacrilato de butila e octila) não produziu catalisadores mais estáveis, gerou catalisadores com praticamente mesma atividade da CTA-MCM-41. Provavelmente menores razões conseguem se alojar de modo mais eficaz nos mesoporos e interagir com as caudas hidrofóbicas, dificultando sua lixiviação. O mesmo comportamento pode ser verificado para a sílica modificada com metacrilato de dodecila (Figura 5.89 (c)).



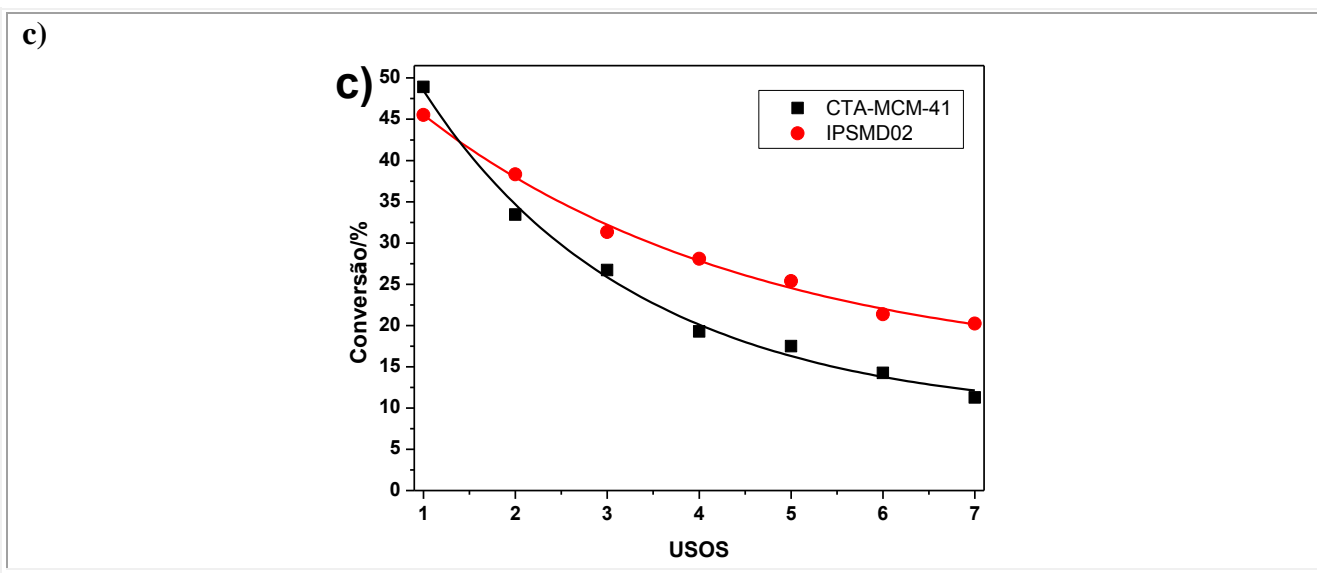


Figura 5.89: Atividade catalítica das sílicas modificadas por (a) metacrilato de butila (IPSMB<sub>y</sub>), (b) metacrilato de octila (IPSMO<sub>y</sub>) e (c) metacrilato de dodecila (IPSMD<sub>y</sub>).

Comparando as sílicas modificadas com os três tipos de monômeros com mesma razão (Figura 5.90), observou-se que todas elas melhoraram a atividade catalítica, sugerindo que a presença do “polímero” no interior dos canais dificultou a sua lixiviação. Além disso, não há ainda uma explicação razoável que justifique o efeito do comprimento da cauda na atividade catalítica.

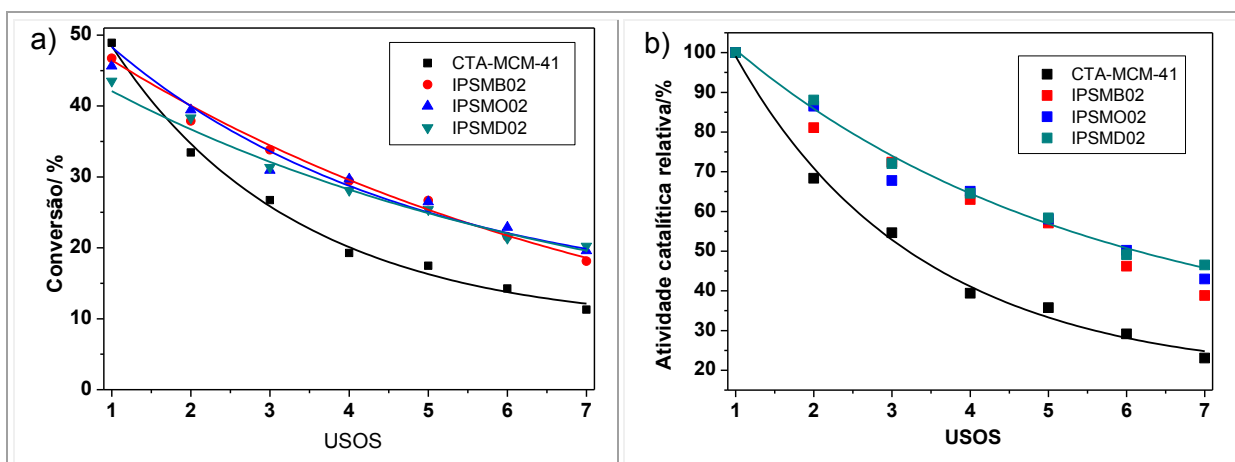


Figura 5.90:: Atividade catalítica da (a) CTA-MCM-41 e das sílicas modificadas com razão monômero/surfactante igual a 0,2 (IPSMB02, IPSMB05, IPSMD02); (b) Atividade catalítica relativa das mesmas amostras presentes em (a).

A Figura 5.91 apresenta as curvas de SAXS da CTA-MCM-41 e da sílica sintetizada na presença do metacrilato de dodecila e avaliadas após seus usos. Os perfis das curvas de ambos os

catalisadores revelaram uma perda da organização da estrutura hexagonal a partir do uso 1. Além disso, houve o deslocamento das curvas para  $q$  grandes, indicando conforme Equação 5.2, uma diminuição da distância interplanar e consequentemente do diâmetro de poro dos canais da sílica. Essa redução pode estar ligada à lixiviação do material orgânico dos poros, favorecendo a contração da estrutura da sílica. Essa perda de organização foi mais acentuada para a sílica IPSMD02, no entanto, a atividade apresentada por esse catalisador foi um pouco melhor do que a sílica sem modificação. Isso sugere que apesar da perda de organização, a presença do “polímero” no interior dos mesoporos auxiliou na estabilidade catalítica.

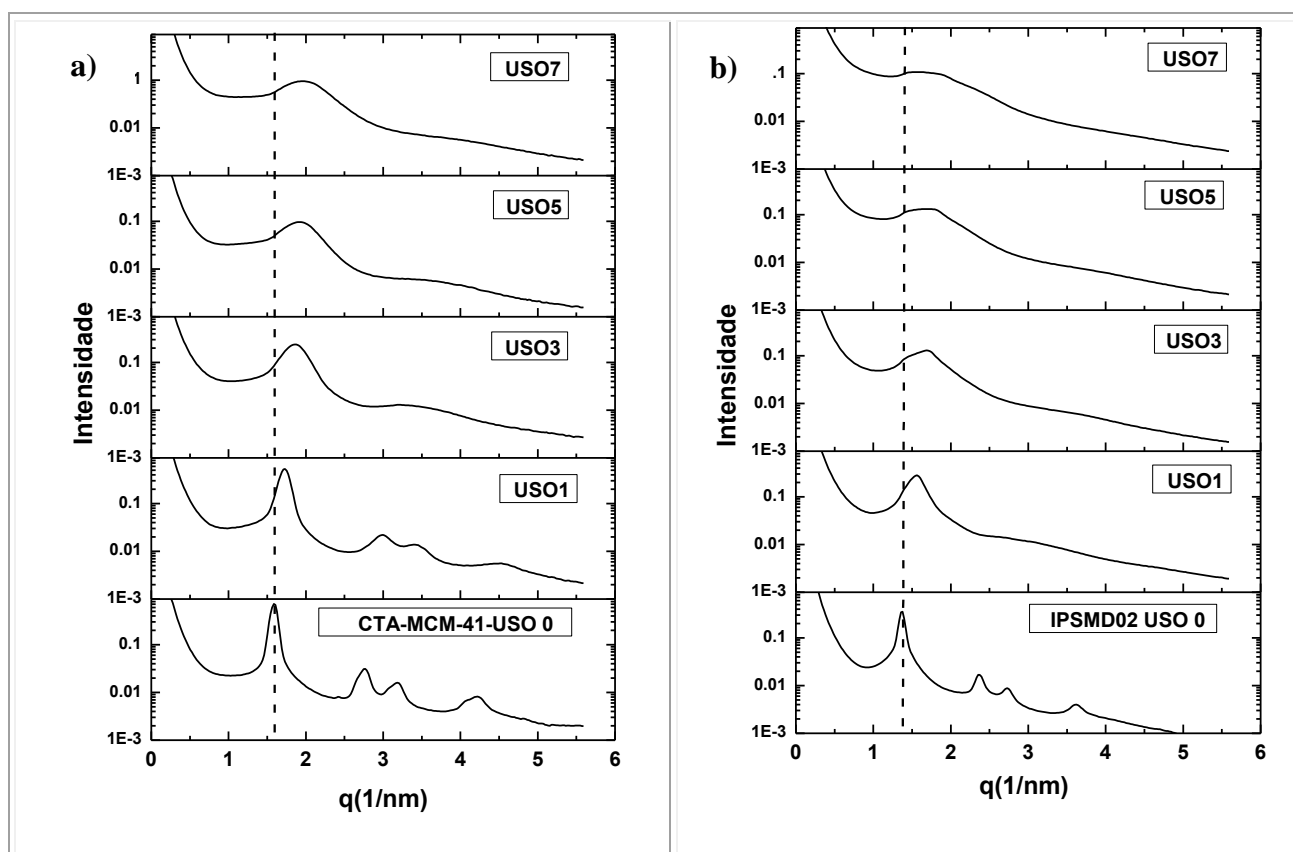


Figura 5.91: Curvas de SAXS da a) sílica CTA-MCM-41 e b) IPSMD02 avaliadas após seus usos

### Localização dos sítios catalíticos (ânions siloxi) nas sílicas avaliadas

A Figura 5.92 apresenta a (a) variação da conversão quando se utilizou a CTA-MCM-41 calculada subtraindo-se a conversão obtida entre os usos do catalisador. O mesmo procedimento foi realizado para a (b) massa de catalisador utilizada nas bateladas. Correlacionando-se esses resultados, observou-se que o primeiro ponto apresentou uma intensidade superior a todos os

demais. É nele em que ocorreu um ganho maior de conversão, decrescendo bruscamente e mantendo-se essa variação praticamente constante. Isso sugere que existem outros sítios siloxi na sílica, localizados em regiões diferentes da boca dos canais. Essa evidência fica mais clara quando se analisa a variação da massa ao longo da reutilização do catalisador, o qual apresenta o mesmo ponto de intensidade elevada, ou seja, onde houve uma maior perda de massa de catalisador. Em seguida, a perda de massa de catalisador tornou-se gradual ao longo dos usos do catalisador. Esse comportamento também aconteceu com as sílicas modificadas (Figuras c-f).

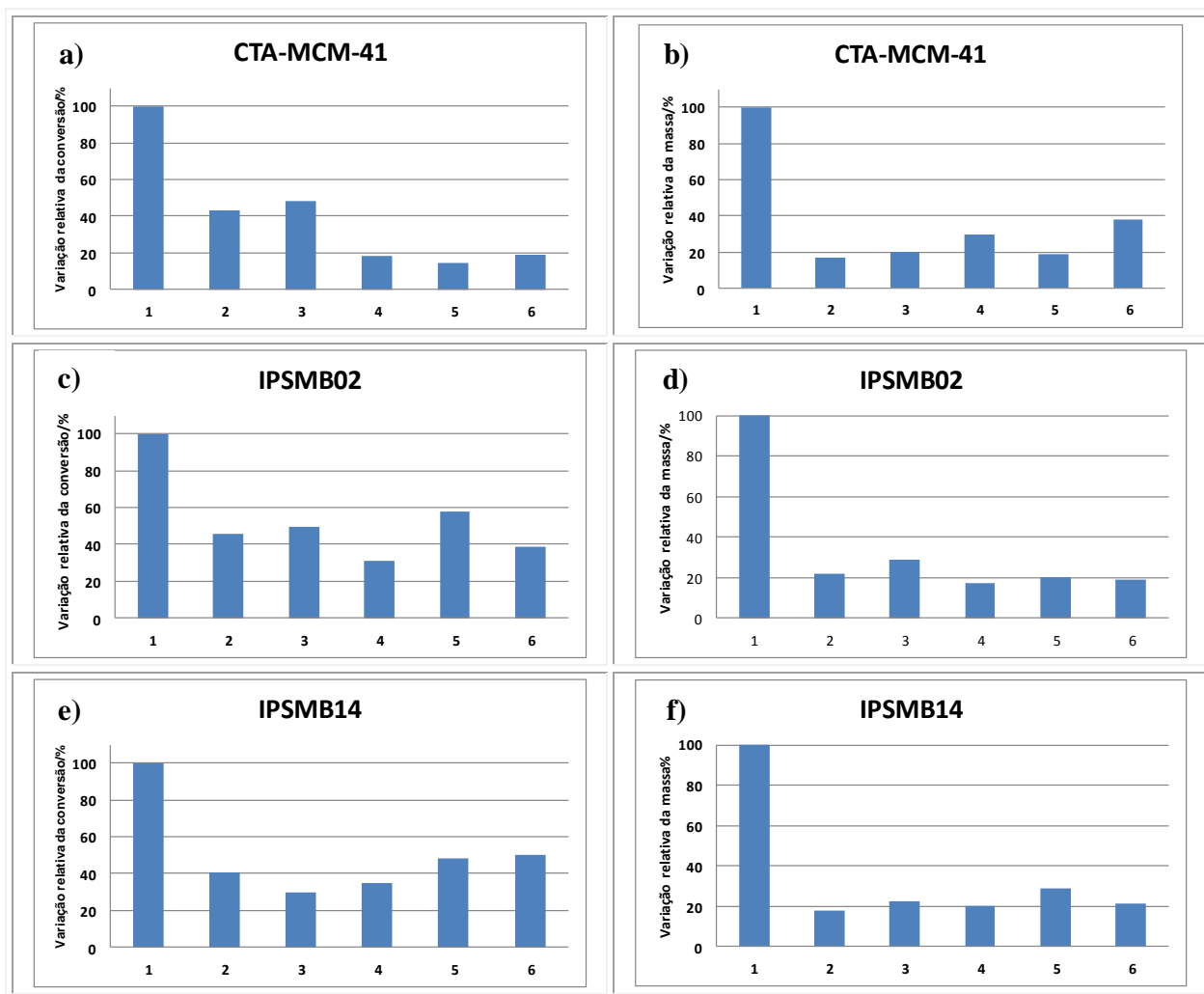


Figura 5.92:(a, c, e) Variação da conversão entre os usos apresentada pelos catalisadores (CTA-MCM-41 e IPSMBy) e (b, d, f) sua variação de massa.

A literatura tem reportado a existência de camadas e bicamadas de surfactante localizadas sobre a superfície de zeólitas e sílicas (HAGGERTY e BOWMAN, 1994). Como pode ser visto

na Figura 5.93, a superfície contém sítios siloxi que se ligam a moléculas de surfactante catiônico na forma de micelas em uma única camada (hemimicela) e bicamadas (admicela).

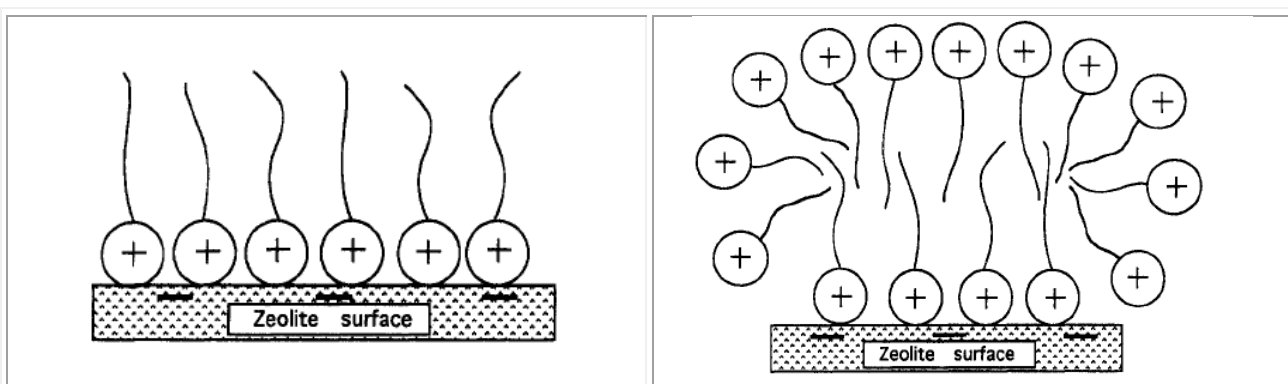


Figura 5.93:: Zeólita contendo micelas adsorvidas na superfície (a) hemimicela e (b) admicela (HAGGERTY e BOWMAN, 1994)

Em estudo mais amplo de Bakker *et al* (2000), os autores revisam a existência de outras formas de aglomeração das moléculas de surfactante sobre a superfície e podem ser vistas na Figura 5.94.

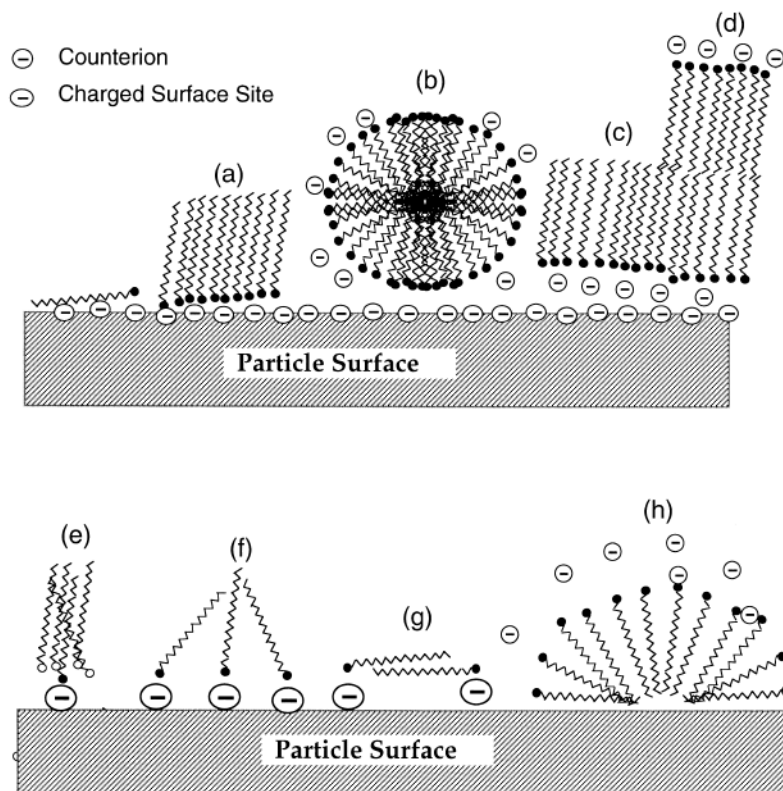


Figura 5.94:: Estruturas de agregados micelares: a) hemimicela , b) admicela, c) monocamada , d) bicamada , e) agregados pequenos , f) agregados pequenos compensados por carga , g) pequenos agregados ligados hidrofobicamente , h) hemimicelas inversas . (BAKKER *et al*, 2000)

Com essas indicações da literatura e os resultados apresentados, fica evidente que a catálise aconteceu não apenas nos sítios presentes na boca dos canais, como também se procedeu na superfície externa das sílicas onde se concentram sítios siloxi. Esses por sua vez são facilmente lixiviados, sendo removidos pelos solventes na primeira batelada. A partir da segunda batelada, a catálise se realizou predominantemente nas bocas dos canais nas quais a lixiviação e desativação dos sítios aconteceram de forma gradativa.

A existência dessas formas de agregados micelares sobre a superfície externa das sílicas também pode explicar o fato de os resultados de análise química, termogravimetria e fisissorção terem revelado valores de monômero ou polímero no sólido bem abaixo do valor adicionado na mistura reacional de síntese da sílica. Como pode ser visto na Figura 5.94, após formação a condensação da sílica e formação do sólido, os monômeros podem se encontrar não apenas junto das micelas no interior dos mesoporos, como também podem se localizar nas estruturas micelares externas. Deste modo, após a etapa de lavagem, essas estruturas são removidas juntamente com os monômeros. Isso justifica a formação de bastante espuma e odor de monômero nessa etapa na água de lavagem.

### **5.3.2 Método de modificação: Encapsulamento do polímero**

Na Figura 5.95 estão apresentados os resultados de conversão obtidos a partir das sílicas sintetizadas na presença de polímeros emulsificados. Observou-se que todos os catalisadores continuaram perdendo sua atividade nos sucessivos usos com uma pequena melhora na estabilidade quando comparada com o catalisador sem modificação.

Ao se aumentar o teor de metacrilato de butila na mistura reacional (Figura 5.95 a) notou-se uma perda de atividade mais acentuada, atingindo valores inferiores ao catalisador CTA-MCM-41. Esse comportamento pode ser justificado a partir dos resultados de análise química no qual se observou que os sólidos apresentaram teores de polímero superiores à razão monômero/surfactante adicionada à mistura reacional de síntese. Com isso, o número de moléculas de surfactante diminuiu o que levou também a redução do número de sítios catalíticos.

Da mesma forma como aconteceu com o método de modificação por irradiação pós-síntese, a razão monômero/surfactante igual a 0,2 melhorou a estabilidade catalítica para os três tipos de monômeros utilizados. Assim, a presença das partículas de polímero no interior dos

canais da CTA-MCM-41 dificultou a lixiviação dos cátions CTA. Como não existe interação química (ligações covalentes) entre as partículas de polímero e as caudas do surfactante, a melhora da estabilidade se deu pela interação física de baixa intensidade entre eles.

Na Figura 5.96 estão os resultados dos catalisadores que apresentaram melhor desempenho. Comparando-se os catalisadores através da atividade relativa residual, notou-se que a sílica modificada por metacrilato de dodecila foi o catalisador que conseguiu melhorar a estabilidade catalítica seguida pela sílica modificada pelo metacrilato de butila. O tamanho da cadeia alquílica pode estar indicando uma tendência na melhora da estabilidade, uma vez que se notou a partir do uso 5 uma manutenção na estabilidade catalítica.

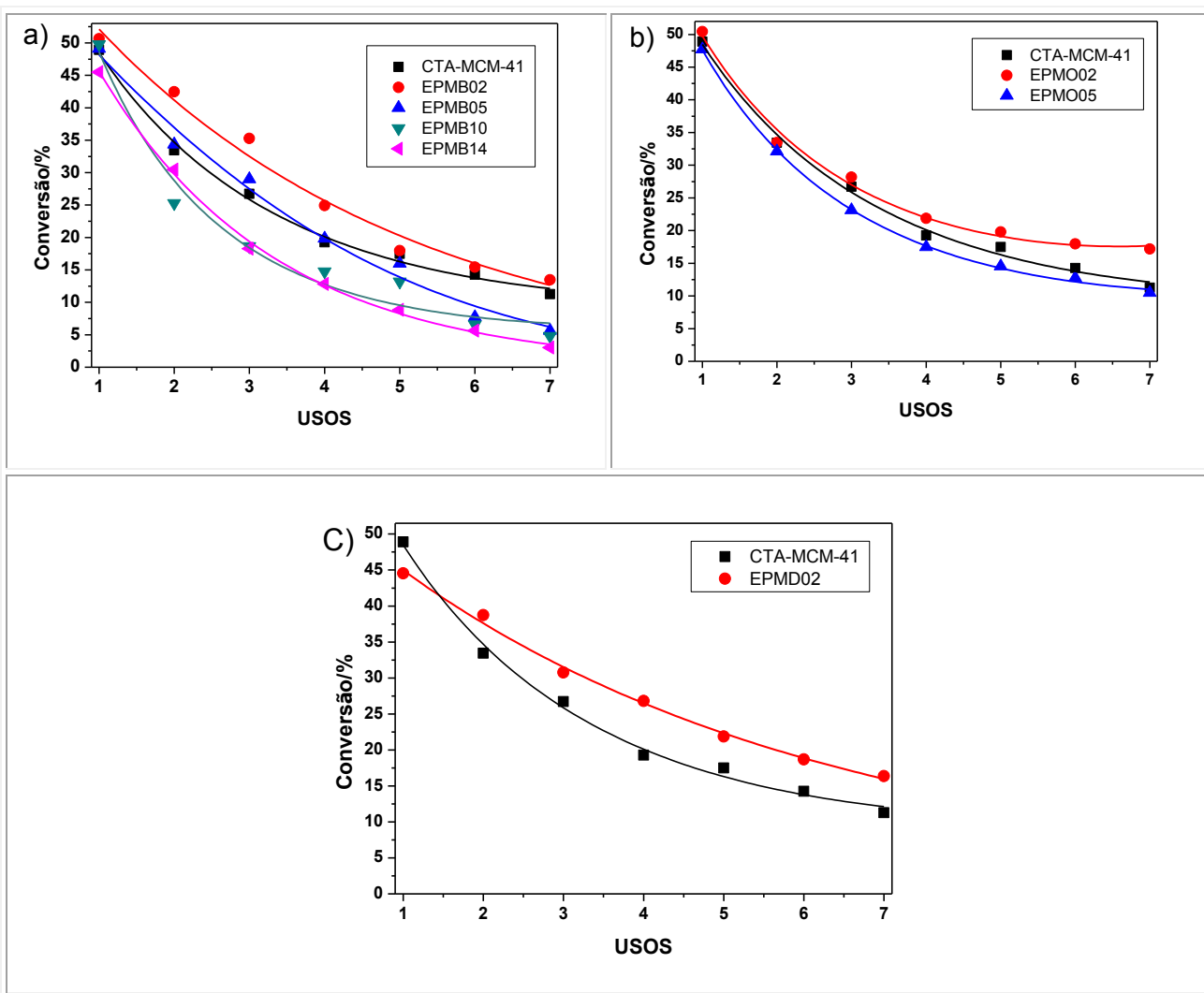


Figura 5.95:: Atividade catalítica das sílicas modificadas por (a) metacrilato de butila (EPMB<sub>y</sub>), (b) metacrilato de octila (EPMO<sub>y</sub>) e (c) metacrilato de dodecila (EPMD<sub>y</sub>).



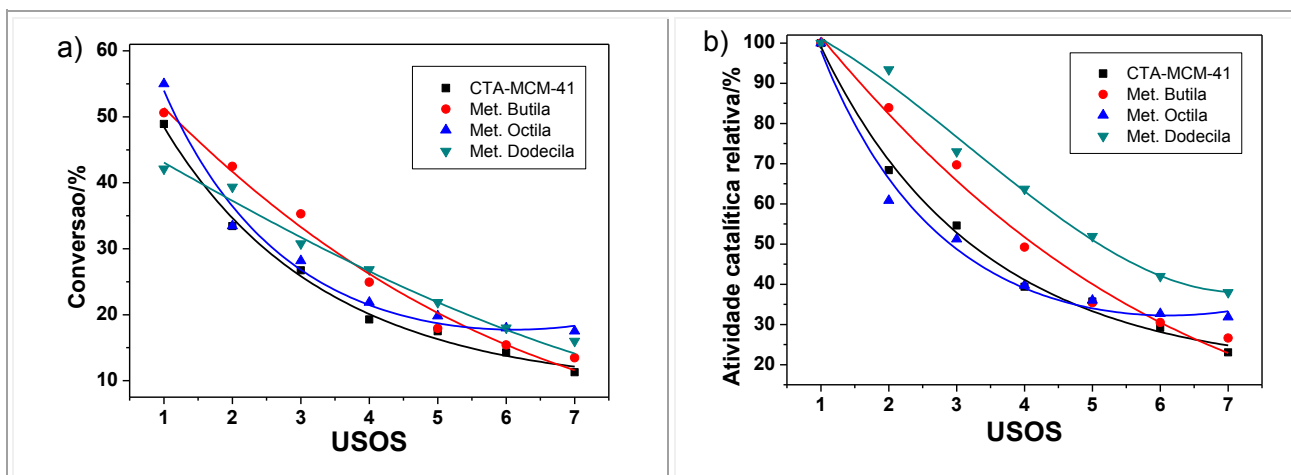


Figura 5.96:Atividade catalítica da (a) CTA-MCM-41 e das sílicas modificadas com razão monômero/surfactante igual a 0,2 (EPMB02, EPMB05, EPMD02); (b) Atividade catalítica relativa das mesmas amostras presentes em (a).

As curvas de SAXS presentes na Figura 5.97 justifica a perda de atividade catalítica apresentada pelas sílicas. Notou-se que a lixiviação dos cátions CTA persistiu mesmo com a presença das partículas de polímero no interior dos canais da sílica. Como as partículas de polímero estão apenas fisicamente alocadas, sua remoção junto com os cátions prosseguiu nos usos do catalisado. Isso pode ser verificado a partir do deslocamento das curvas para  $q$  maiores, indicando que os canais estão se contraindo devido à ausência da matéria orgânica do seu interior.

Além disso, a reutilização das sílicas levou a perda de organização hexagonal da estrutura típica dessas sílicas.

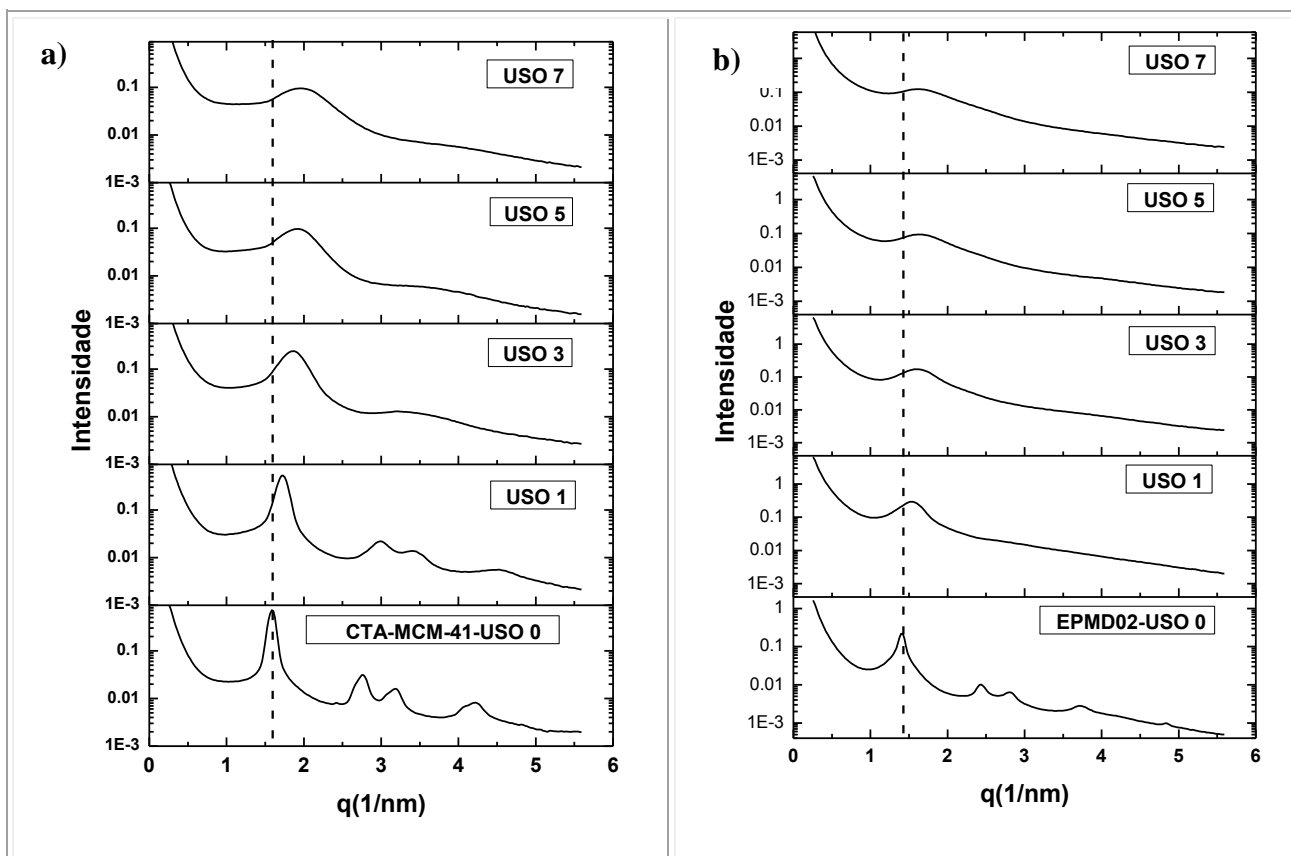


Figura 5.97: Curvas de SAXS da a) sílica CTA-MCM-41 e b) EPMD02 avaliadas após seus usos

A perda de material orgânico (incluindo os cátions CTA e polímero) está representada nos termogramas da Figura 5.98. As curvas representam as perdas de material orgânico das sílicas analisadas após seus respectivos usos. As perdas de massa da sílica CTA-MCM-41 indicou que após cada uso, menos material orgânico ficou retido no sólido. Essa redução influenciou diretamente na atividade catalítica, pois com a lixiviação dos cátions, menos sítios siloxi ficam disponíveis para a catálise. Além disso, notou-se que a ausência desse material orgânico também levou ao colapso da estrutura como foi identificado nas curvas de SAXS. O mesmo comportamento teve a sílica modificada por metacrilato de dodecila (Figura 5.98 b).

Relacionando-se apenas as perdas de massa referente ao material orgânico (região II e III da Figura 5.), verificou-se que a sílica com modificação conseguiu reter mais material orgânico a cada reuso quando comparada com a sílica sem modificação. Esse material orgânico excedente pode ser relacionado ao cátion orgânico CTA e também à partícula de polímero. Como houve

uma leve melhora da estabilidade, é possível que a presença do polímero possa ter dificultado a lixiviação dos cátions CTA.

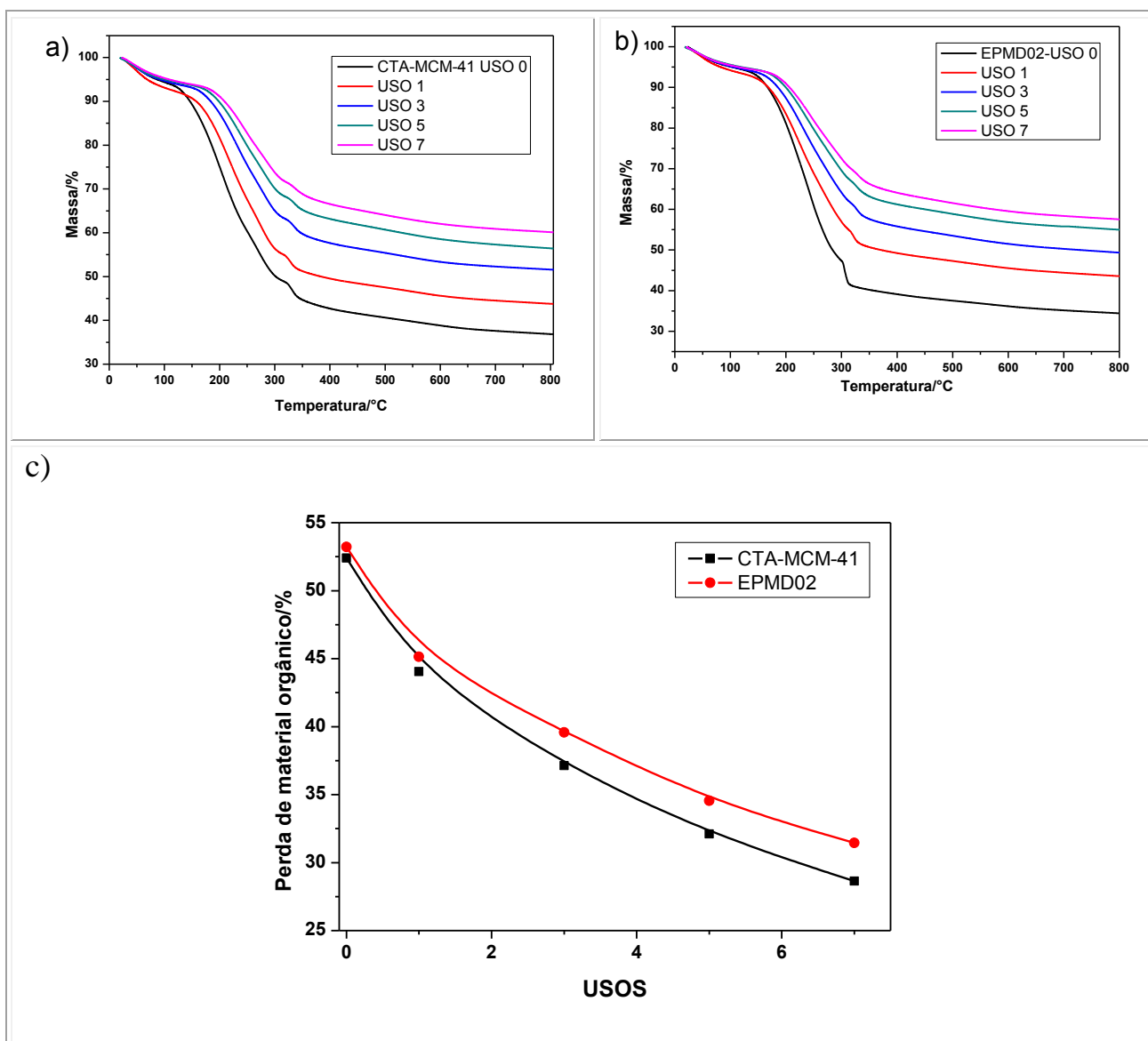


Figura 5.98: Termogramas das sílicas CTA-MCM-41 (a) e EPMD02 (b) reutilizadas na reação; perda de material orgânico ao longo dos reusos desses catalisadores (c).

Foi analisada por MEV a sílica modificada com metacrilato de butila que apresentou pior desempenho na reação de transesterificação. Essa sílica foi aquela modificada por metacrilato de butila, razão molar mon./surf.=1,4.

A Figura 5.99 (b e c) apresenta as micrografias obtidas da sílica após o uso 5. Quando comparadas com a micrografia da sílica sem ter sido usada na reação (a), observou-se uma nítida

mudança na morfologia das partículas. Ficaram mais rugosas na superfície devido ao desgaste provocado pelos reagentes da reação catalítica, além disso, apresentaram regiões que se assemelharam a filmes sobre as partículas. Isso pode estar associado ao excesso de polímero presente nessas sílicas, o que levou a grande perda de atividade catalítica.

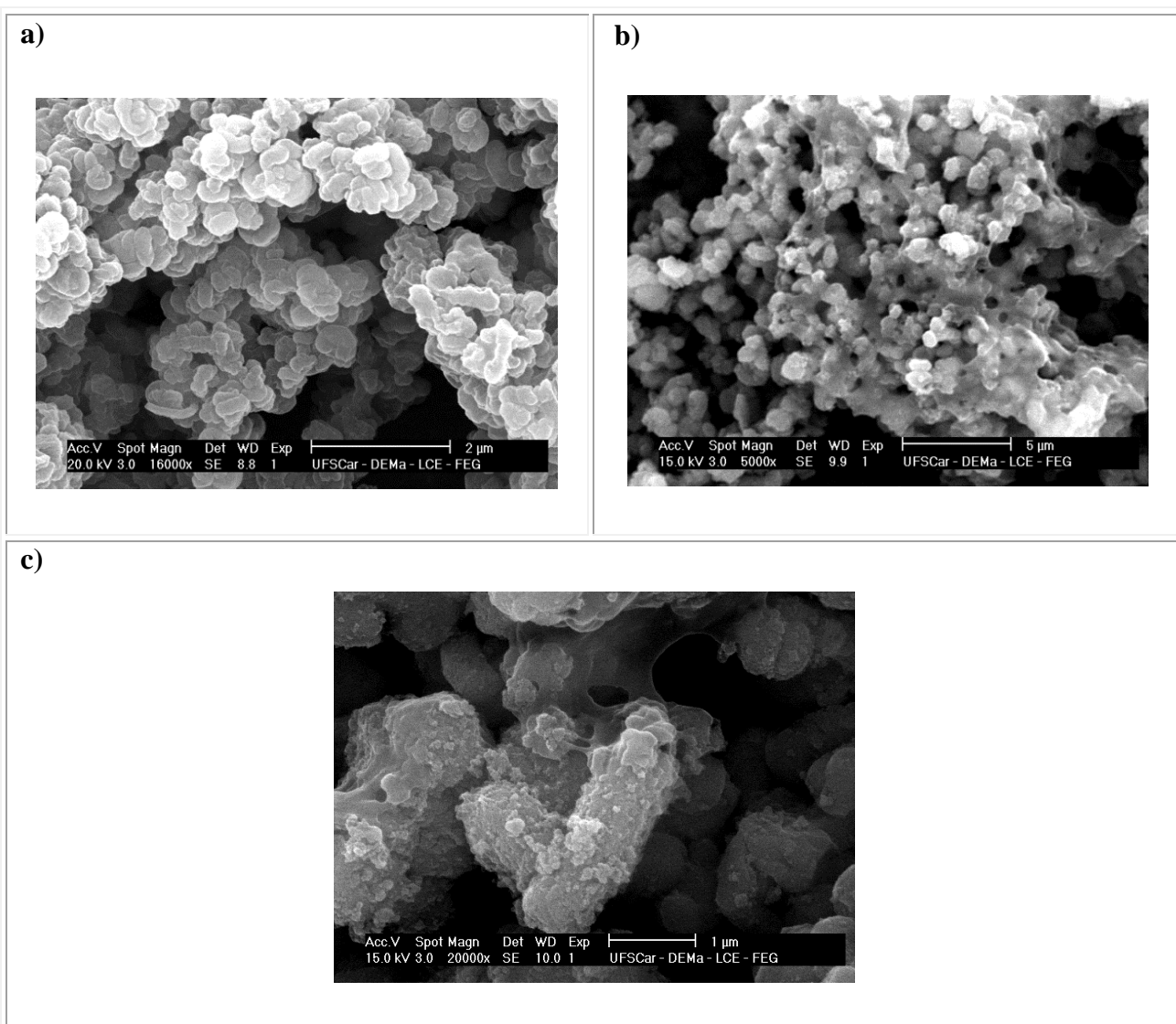


Figura 5.99:: Micrografias (a) da sílica modificada com metacrilato de butila (mon./surf.=1,4), (b) e (c) dessa sílica após o uso 5.

# Conclusão

“Ninguém é tão ignorante que não tenha algo a ensinar e ninguém é tão sábio que não tenha algo a aprender.”

*Blaise Pascal*

## 6. CONCLUSÕES

Após finalização dessa Tese, chegaram-se às seguintes conclusões:

- ❖ Nas condições de síntese que se trabalhou, o mecanismo predominante para formação da MCM-41 foi o cooperativo. Isso foi possível observar a partir da técnica de SAXS, em que se avaliaram as soluções aquosas de CTABr;
- ❖ Para razões molares de Surfactante/SiO<sub>2</sub> superiores a 0,5 foi detectado por SAXS que parte do surfactante não se incorpora à estrutura;
- ❖ Também através de SAXS comprovou-se a presença de monômero e polímero no interior das micelas nas soluções aquosas de CTABr e sua permanência após formação da fase MCM-41;
- ❖ As dispersões de polímero preparadas por polimerização em emulsão apresentaram distribuições de tamanho de partículas influenciadas pela razão monômero/surfactante adicionada a solução aquosa coloidal de CTABr;
- ❖ Tanto por difratometria de raios X quanto por espalhamento de raios X a ângulos pequenos, mostrou-se a expansão dos canais da CTA-MCM-41 devido à presença dos monômeros e polímeros, assim como também que o tamanho de cadeia do monômero influencia na expansão;
- ❖ As modificações realizadas na síntese geraram sílicas mais estáveis cataliticamente devido a presença dos monômeros e polímeros no interior dos canais, dificultando a lixiviação dos cátions CTA para o meio reacional.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados e conclusões alcançados foram pontuadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- ❖ Realizar modificações de sílicas com monômero de cadeia maior ao metacrilato de dodecila:
  - ❖ Metacrilato de tetradecila;
  - ❖ Metacrilato de hexadecila;
  - ❖ Metacrilato de octadecila
  
- ❖ Realizar Irradiação pós-síntese nas sílicas cuja fase lamelar foi obtida e avaliar na transesterificação;
  
- ❖ Realizar a dissolução dos polímeros que estão em excesso em relação ao CTA na sílica para as amostras sintetizadas a partir do encapsulamento de polímeros;

---

## Referências

“Originalidade não é nada senão uma imitação prudente. Os mais originais escritores pegaram emprestado uns dos outros.”

*Voltaire*



## REFERÊNCIAS

AJAIKUMAR, S.; PANDURANGAN, A. Reaction of benzaldehyde with various aliphaticglycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: a convenient synthesis of cyclic acetals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 290, p. 35-43, 2008.

ANP. Resolução ANP N° 14, de 11 de maio de 2012 - DOU 18.5.2012. Das definições, Art. 2°. Brasília, 2012.

ANTOLIN, G.; TINAUT, F.V.; CASTANO, V.; PEREZ, C.; RAMIREZ, A.I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresour. Technol.*, v. 83, p. 111-114, 2002.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in Miniemulsions. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p.689-757, 2002.

ANTUNE, W.M.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C.A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catal. Today.*, v.133-135, p. 548-554, 2008.

ARLMAN, E. J.; WAGNER, W. M. Volume contraction and conversion in the bulk polymerization of vinylidene chloride and vinyl chloride. *Trans. Faraday Soc.*, v. 49, p. 832-835, 1953.

ASENSIO, R. CH.; MOYA, M. San A.; ROJA, J. M. de la; GÓMEZ, M. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Anal Bioanal Chem*, v. 395, p. 2081-2096, 2009.

ASUA, J.M. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v. 22, p. 1283-13-46, 2002.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S.; AMENITSCH, H.; BERNSTORFF, S. Counterion condensation in ionic micelles as studied by a combined use of SANS and SAXS. *Journal of Physics.*, v. 63, p. 333-338, 2004.

ASWAL, V.K.; GOYAL, P.S. Mixed micelles of alkyltrimethylammonium halides: A small-angle neutron-scattering study. *Physica B*, v. 245, p.73-80, 1998.

ATTARD,G.S.; GLYDE, J.C.; GÖLTNER, C. G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature*, v. 378, p. 366-368, 1995.

AUTRAN, C.; CAL, J. C.; ASUA, J. M. (Mini)emulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators. *Macromolecules*, v. 40, n. 17, p. 6233-6238, 2007.

BAKKER, M. G.; MORRIS, T. A.; TURNER, G. L.; GRANGER, Ed. *J. of Chromatography B*, v. 743, p. 65-78, 2000.

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.

BARTHOMEUF, D. Basic Zeolites: Characterization and uses in Adsorption and Catalysis. *Catalysis Reviews-Science and Engineering.*, v. 38, p. 521-612, 1996.

BECHTHOLD, N.; LANDFESTER, K., Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry. *Macromolecules Germany*, v. 33, p. 4682-4689, 2000.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.-W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114 p. 10834-10843, 1992.

BEIN, T.; ENZEL, P. Polypyrrolketten in Zeolithkanälen. *Angew. Chem.*, v. 101, p1737-1738, 1989.

BLIN, J. L.; OTJACQUES, C.; HERRIER, G.; SU, B.-L. Pore Size Engineering of Mesoporous Silicas Using Decane as Expander. *Langmuir*, v. 16, n. 9, p. 4229-4236, 2000.

BRAZIL. Lei Nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, DOU 19.9.2011, Capítulo IX-A, Art. 68-A. Das atividades econômicas da indústria de biocombustíveis, Brasília, 2011.

BRINKER, C. J. Porous inorganic materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, p. 798-805, 1996.

CAPEK, I. Microemulsion polymerization of styrene in the presence of a cationic emulsifier. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 92 p. 195-233, 2001.

CAPEK, I.; POTISK, P. Microemulsion and emulsion polymerization of butyl acrylate-Effect of the initiator type and temperature. *Eur. Polym. J.*, v. 31, n. 12, p. 1269-1277, 1995.

CHALYKH, A.Y; SHREDER, V.L.; KRIVOSHEI, V.N. A method for measuring swelling kinetics and volume contraction of polymers. *Polymer Science U.S.S.R.* v. 31, n. 4, p. 976-978, 1989.

CHEN, X.; HUANG, L.; LI, Q. Hydrothermal transformation and characterization of porous silica templated by surfactants. *J. Phys. Chem. B.*, v. 101, p. 8460-8467, 1997.

CHENG, C.-F.; HO, D.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. *J. Chem. Soc. -Faraday Trans.*, v. 93, n. 1, p. 193-197, 1997.

CHERN, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym Sci.*, v.31, p. 443-486, 2006.

CHIOLA, V.; RITSKO, J. E.; VANDERPOOL, C. D. U. S. Patent 3,556,725, 1971.

COEN, E. M., PEACH, S., MARRISON, B R., GILBERT, R. G. First-principles calculation of particle formation in emulsion polymerization: pseudo-bulk systems. *Polymer*, v. 45, n. 11, p. 3595-3608, 2004.

CONCEIÇÃO, A. L. C. Caracterização estrutural de tecidos mamários normais e neoplásicos através de espalhamento de raios X. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quim. Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORTINA, F. V. Modelagem Matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CRUZ, F.T. Efeito das condições de preparação da [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CRUZ, H.I. Transesterificação de monoésteres catalisada por peneiras moleculares com propriedades básicas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

CRUZ, H.I. Avaliação do híbrido CTA-MCM-41, modificado por poliestireno, na transesterificação catalítica de monoéster. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

DESAI, S. D.; GORDON, R. D.; GRANDA, A. M.; CUSSLER, E. L. Polymerized microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 1, p. 519-522, 1996.

DI SERIO, M.; 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, n. 9, p. 3009-3014, 2006.

DIAZ, I.; MAYORAL, A. TEM studies of zeolites and ordered mesoporous materials. *Micron* v. 42, p. 512-527, 2011.

EDLAR, K. J. Current understanding of formation mechanisms in surfactant-templated materials. *Aus. J. Chem.*, v. 58, p. 627-643, 2005.

EDLER, K.J.; BRENNANA, T.; ROSER, S.J.; MANN, S.; RICHARDSON, R.M. Formation of CTAB-templated mesophase silicate films from acidic solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 62, p. 165-175, 2003.

FABIANO, D. P. Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010a.

FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. *Journal of Catalysis*, v.276, p.190-196. 2010b.

FANTINI, M.C.A.; KANAGUSSUKO, C.F.; ZILIOTI, G.J.M.; MARTINS, T.S. Synthesis and structure of cage-like mesoporous silica using different precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 509, p.357-360, 2011.

FARIA, G. C. Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluorenos e correlações com a fotoluminescência. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

FISCHER, H. Estudos estruturais de xerogéis de óxido de níquel. Dissertação de mestrado. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

FRISCH, H. L.; MARK, J. E. Nanocomposites Prepared by Threading Polymer Chains through Zeolites, Mesoporous Silica, or Silica Nanotubes. *Chem. Mater.*, v. 8, 1735-1738, 1996.

GAO, L.; SUN, J.; LI, YUZHEN. Functionalized bimodal mesoporous silicas as carriers for controlled aspirin delivery. *J. of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 1909-1914, 2011.

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

GHOSH, A.; PATRA, C.R.; MUKHERJEE, P.; SASTRY, M.; KUMAR, R. Preparation and stabilization of gold nanoparticles formed by in situ reduction of aqueous chloroaurate ions within surface-modified mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 58, p. 201-211, 2003.

GIUDICI, R.; SAYER, C. Introdução aos processos de polimerização em meio heterogêneo.. Apostila para disciplina de pós graduação do Departamento de Engenharia Química-Engenharia de Processos de Polimerização II. São Paulo: EPUSP, 2004.

GOERGEN, J. Biodiesel: um bom investimento para o Brasil. Conferencia Internacional biodieselbr. São Paulo, 2012. Disponível em < <http://conferencia.biodieselbr.com/2012/>> acesso em: 10-11-2012.

MOAD, G.; SOLOMON, D.H. The Chemistry of radical polymerization. 2.Ed. Elsevier, 666p. 2006.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K., Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 207-216, 1999.

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

GUYOT A., Advances in reactive surfactants, *Advances in Colloid and Interface Science* 108-109, p. 3-22, 2004.

HAGGERY, G.M.; BOWMAN, S. R. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ. Sei. Technol.*, v. 28, p. 452-458, 1994.

HAMMERSLEY, A. FIT2D: An Introduction and Overview, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, 1997. Disponível em: [http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/FIT2D\\_INTRO/](http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/FIT2D_INTRO/). Acesso em 10/11/2012.

HARKINS, W. D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. *Journal of American Chemical Society*, v. 69, p. 1428, 1947.

HATTORI, H. Heterogeneous basic catalysis. *Chem. Rev.*, v. 95, p. 537-558, 1995.

HERK. A. van. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation., Blackwell Publishing Ltd. 328p. 2005.

IKEDA, K.; KIDA, M.; ENDO, K. Polymerization of Methyl Methacrylate with Radical Initiator Immobilized on the Inside Wall of Mesoporous Silica. *Polymer Journal*, v. 41, p. 672-678, 2009.

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

KAGEYAMA, K.; TAMAZAWA, J.-I.; AIDA, T. Extrusion Polymerization: Catalyzed Synthesis of Crystalline Linear Polyethylene Nanofibers Within a Mesoporous Silica. *Science*, v. 285, p. 2113-2115, 1999.

KAWASAKI, A.; FURUKAWA, J. ; TSURUTA, T.; WASAI, G.; MAKIMOTO, T. Infrared Spectra of *poly*(butyl acrylates). *Macromol Chem*, v. 49, p. 76-111, 2009.

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

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes. *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 583-589, 1997a.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*, v.13, p. 6267-6273, 1997b.

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU; S.; Yoshida, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation. *Micropor. Mesopor. Mater*, v. 70, p. 135-149, 2004.

KUMAR, A.; GUPTA, R.K. Fundamentals of polymer engineering. 2ed. Marcel Dekker, Inc. 712p. 2003.

KUNIEDA, H.; OZAWA, K.; HUANG, K.-L. Effect of Oil on the Surfactant Molecular Curvatures in Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p.831-838, 1998.

LANDFESTER, K.; Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. *Annu. Rev. Matter. Res.*, v. 36, p. 231-279, 2006.

LANDFESTER, K; Polyreaction in miniemulsion Macromolecular, *Rapid Communication*, v. 22, p. 896-936, 2001.

LASPERAS, M.; LLORETT, T.; CHAVES, L.; RODRIGUEZ I.; CAUVEL, A.; BRUNEI D. Amine functions linked to MCM-41-type silicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions. In: BLASER, H.U.; BAIKER, A.; PRINS, R. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 108, Elsevier, Amsterdam, p. 75-82, 1997.

LEHMUS, P.; RIEGER, B. Nanoscale polymerization reactors for polymer fibers. *Science*, v. 285, p. 2081-2082, 1999.

- LINGFENG, C.; GUOMIN, X.; Xu B.; GUANGYUAN, T. Transesterification of Cottonseed Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Solid Basic Catalysts. *Energy Fuels*, v. 21, n.6, p. 3740-3743, 2007.
- LIU, J.; CHEW, C.H.; WONG, S.Y.; GAN, L.M.; LIN, J.; TAN, K.L. Dispersion polymerization of styrene in aqueous ethanol media using poly(ethylene oxide) macromonomer as a polymerizable stabilizer *Polymer*, v. 39, p. 283-289, 1998.
- LIU, L., ZHANG, G. Y., DONG, J. X. Large Pore Mesoporous MCM-41 Templated from Cetyltriethylammonium Bromide. *Chinese Chemical Letters*, v. 15, n. 6, p.737-740, 2004.
- LIU, R.; WANG, X.; ZHAO, X., FENG, P. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*, v. 46, p.1664-1669, 2008.
- LIU, S., LU, L., YANG, Z., COOL, P., VANSANT, E. F. Further investigations on the modified Stöber method for spherical MCM-41. *Materials Chemistry and Physics*, v. 97, p. 203-206, 2006.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade de métodos analíticos. *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR, J.G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.
- LOVELL, P. A., AASSER, M. S. *Emulsion Polymerization and Emulsion*. Polymers, John Wiley & Sons, 801p, 1997.
- MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol*, v. 70, n. 1, 1999.
- MACARIO, A.; MOLINER, M.; CORMA; A.; GIORDANO, G.. Increasing stability and productivity of lipase enzyme by encapsulation in a porous organic-inorganic system. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 118, p. 334-340, 2009.
- MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. *Chem. Eng. J.* Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production, v. 135, p. 63-70, 2008.
- MANZANO. M.; AINA. V.; AREÁN. C.O.; BALAS. F.; CAUDA. V.; COLILLA. M.; DELGADO. M.R.; VALLET-REGÍ. M. Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization. *Chemical Engineering Journal*, v.137, p. 30-37, 2008.
- MARINANGELO, G; Estudo da copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos em reator semicontínuo. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- MARTINS, L. Aplicação de peneiras moleculares contendo cátion orgânicos em catálise básica. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 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*, v. 106, p.8-16, 2007.

MARTINS, L.; Hölderich, W., Hammer, P., Cardoso, D. Preparation of different basic Si-MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen-Schmidt condensation reactions. *Journal of Catalysis*. v. 271, p.220-227, 2010.

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

MICHALSKA, A.; DATURI, M.; SAUSSEY, J.; NOWAK, I.; ZIOLEK; M.. The role of MCM-41 composition in the creation of basicity by alkali metal impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 90, p. 362-369, 2006.

MILLER, C. M.; BLYTHE, P. J.; SUDOL, E. D.; SILEBI, C. A.; ELAASSER, M. S.; Effect of the Presence of Polymer in Miniemulsion Droplets on the Kinetics of Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 32, p. 2365-2376, 1994.

Moller, K.; Bein, T.; Fischer, R. X. Entrapment of PMMA Polymer Strands in Micro- and Mesoporous Materials. *Chemistry of Materials*, v. 10, n, 7, p. 1841-1852, 1998.

MONNIER, A.; SCHUTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R. S.; STUCKY, G. D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*, v. 261, p. 1299-1303, 1993.

NAMBA, S., MOEHIZUKI, A., KITO, M. Preparation of highly ordered MCM-41 with docosyltrimethylammonium chloride (C<sub>22</sub>TMAC1) as a template and fine control of its pore size. In: BONNEVIOT, L. *et al.* Mesoporous molecular sieves, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 117, 633p, 1998.

NG, S. M.; OGINO, S.; AIDA, T.; KOYANO, K. A.; TATSUMI, T. Free radical polymerization within mesoporous zeolite channels. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 18, n.12, p. 991-996, 1997.

ODIAN, G. G. Principles of Polymerization. 4.ed. John Wiley & Sons, Inc. 840p. 2004.

ONDREY, G. Biodiesel production using a heterogeneous catalyst. *Chem. Eng.*, 10, 13, 2004. Disponível em: <[http://www.axens.net/upload/news/fichier/chemical\\_engineering.pdf](http://www.axens.net/upload/news/fichier/chemical_engineering.pdf)>. Acesso em nov. 2011.

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

PERATHONER, S.; LANZAFAME, P.; PASSALACQUA, R.; CENTI, G.; SCHLÖGL, R.; SU, D.S. Use of mesoporous SBA-15 for nanostructuring titania for photocatalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 90, p. 347-361, 2006.

RAMAN, N.K.; ANDERSON M.T.; BRINKER, C.J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chem Mater*, v. 8, p.1682-1 701, 1996.

RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; ROMERO, R.; PÉREZ Á. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*, v. 346, p.79-85, 2008.

RODRIGUES, R. A. Situação atual, desafios e perspectivas do PNPB. Conferência BiodieselBr Internacional, Guarulhos, São Paulo, 2011.

ROSEN, J.M., *Surfactants and interfacial phenomena*. 3.ed. John Wiley & Sons, Inc.; 349p, 2004.

RUN, M.T.; WU, S.Z.; ZHANG, D.Y.; WU; G. A polymer/mesoporous molecular sieve composite: Preparation, structure and properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 105, p. 341-347, 2007.

RYOO, R.; KO, C. H.; PARK, I.-S. Synthesis of highly ordered MCM-41 by micelle-packing control with mixed surfactants. *Chem. Commun.*, p. 1413-1414, 1999.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

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

SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 3237-3261, 2001.

SHAFFIE, K.A.; MOUSTAFA, A.B.; SALEH, N.H.; NASR, H.E. Effect of Polyvinyl Alcohol of Different Molecular Weights as Protective Colloids on the Kinetics of the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. *J. Am. Sci.*, v. 6, p. 1202-1212, 2010.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, v. 87, p.2355-2373, 2008.

SILVA, A. L.C.; PONZETTO, E.; ROSA, F. Tensoativos: Conceitos gerais e suas aplicações. Artigo técnico. Oxitento. ART TV007 – 08/03.

SILVA, L. I. L.; BARRETO, L. P. T. F.; Rousseff, D. V. Lei Nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005. <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)> acesso em: 13/10/2011.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* v.57, p.603-619, 1985.

SINGH, A. K.; FERNANDO, S. D. Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts. *Energy Fuels*, v. 22, n. 3, p. 2067-2069, 2008.

SPANGE, S.; GRÄSER, A.; HUWE, A.; KREMER, F.; TINTEMANN, C.; BEHRENS, P. Cationic host-guest polymerization of N-vinylcarbazole and vinyl ethers in MCM-41, MCM-48, and nanoporous glasses. *Chemistry*, v. 17, p. 3722-3728, 2001.



- SPANGE, S.; GRÄSER, A.; MÜLLER, H.; ZIMMERMANN, Y., REHAK, P., JÄGER, C., FUESS, H.; BAEHTZ, C. Synthesis of Inorganic/Organic Host-Guest Hybrid Materials by Cationic Vinyl Polymerization within Y Zeolites and MCM-4. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 3698-3708, 2001.
- SPANGE, S.; GRÄSER, A.; REHAK, P.; JÄGER, C.; SCHULZE, M. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* Cationic polymerization of cyclohexyl vinyl ether within MCM-41 channels, v. 21, 146-150, 2000.
- STEIN e MELDE, 2001 in: TEXTER, J. *Reactions and synthesis in surfactant systems.* Marcel Dekker, Inc. New York. 2001.
- STUART, H. B. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications.* University of Technology, Sydney, Australia, John Wiley & Sons, LTD, 240p, 2004.
- STUCKY, G.D.; MONNIER, A.; SCHÜTH, F.; HUO, Q.; MARGOLESE, D.; KUMAR, D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B.F. Molecular and atomic arrays in nano-and mesoporous materials synthesis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 240, p.187-200, 1994.
- SUN, J.; SHAN, Z.; MASCHMEYER, T.; MOULIJN, J.A.; COPPENS, M.O. Synthesis of tailored bimodal mesoporous materials with independent control of the dual pore size distribution. *Chem. Commun.*, n. 24, p. 2670-2671, 2001.
- SVENSON, S. Self-Assembly and Self-Organization: Important Processes, But Can We Predict Them? *J. of dispersion Science and Technology.* v. 25, n. 2, p. 101-118, 2004.
- TAUER, K.; KÜHN, I. *Macromolecules, Modeling Particle Formation in Emulsion Polymerization: An Approach by Means of the Classical Nucleation Theory;* v. 28, p. 2236-2239, 1995.
- THOMSON, M. E.; NESS, J. S. SCHMIDT, S. C.; CUNNINGHAM, M. F. High Solids Nitroxide-Mediated Microemulsion Polymerization of MMA with a Small Amount of Styrene and Synthesis of (MMA-co-St)-block-(BMA-co-St) Polymers. *Macromolecules*, v.44, p.1460-1470, 2011.
- TIEMANN, M.; GOLETTA, V.; BLUM, R.; BABONNEAU, F.; AMENITSCH, H.; LINDÉN M. In-Situ SAXS Studies on the Formation of Silicate/Surfactant Mesophases with Solubilized Benzene under Acidic Conditions. *Langmuir*, v. 18, n. 26, p.1053-1057, 2002.
- ULAGAPPAN, N.; RAO, C. N. R. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica. *Chem. Commun.*, p. 2759-2760, 1996.
- Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Beck, J. S.; McCullen, S. B.; Kresge, C. T. *The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials, Molecular Sieves;* Springer-Verlag: Berlin, v. 1, p.97-119, 1998.
- Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, W. J.; Roth, M. E.; Leonowicz, S. B.; McCullen, S. D.; Hellring, J. S.; Beck, J. L.; Schlenker, D.; Olson, H.; Sheppard, E. W. Effect of Surfactant/ Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chem. Mater.*, v.6, n.2, p. 2317-2326, 1994b.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M. ARACIL, J. Bioresour. Technol. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, v.92, p. 297-305, 2004.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. A Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production in Spain. Energy Fuels, v. 20, p. 394-398, 2006.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, v. 156, p. 11-24, 2010.

WECKHUYSEN, B. M.; RAMACHANDRA, R. R.; PELGRIMS, J.; SCHOONHEYDT, R.A.; BODART, P., DEBRAS, G.; COLLART, O.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E.F. Synthesis, spectroscopy and catalysis of  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  complexes grafted onto MCM-41 materials: formation of polyethylene nanofibers within mesoporous crystalline aluminosilicates. Chemistry A European Journal, v. 6 n. 16, p. 2960-2970, 2000.

WICKS, Z. W.; JONES, F.N.; PAPPAS, S. P.; WICKS, D.A. Organic Coatings- science and technology. 3.ed. Willey-Interscience, 746p, 2007.

Wu, C.-G., Bein, T. Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Hosts. Chem. Mater., v.6, n.8, p.1109-1112, 1994.

ZHANG, Y.; DUBE, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Bioresour. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis Technol., v. 90, p.229-240, 2003.

ZHAO, X. S., LU, G. Q., WHITTAKER, A. K., MILLAR, G. J., ZHU, H. Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. J. Phys. Chem. B, v. 101, p. 6525-6531, 1997.

[www.barrett-group.mcgill.ca] Introduction to Liquid Crystals. Disponível em: [http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/liquid\\_crystal/LC05.htm](http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/liquid_crystal/LC05.htm). Acesso em 12-09-2011.

[www.rsc.org, 2011]. Micelle structure. Disponível em: [http://www.rsc.org/images/rheolgy\\_tcm18-34871.gif](http://www.rsc.org/images/rheolgy_tcm18-34871.gif). Acesso em 23-09-2011.

[www.york.ac.uk]. Supermolecules and your washing up. Disponível em: <http://www.york.ac.uk/res/sots/activities/supermols.htm>. Acesso em 09-01-2013.

## APÊNDICE A

Planilha utilizada na síntese da CTA-MCM-41 e sílicas modificadas

Reagentes	
Direcionador	CTABr (Aldrich)
Fonte de SiO <sub>2</sub>	TEOS (Acros Organics)
Outros	NH <sub>4</sub> OH <sub>(X%)</sub> 29
	EtOH
	H <sub>2</sub> O

Componente no Gel	Razão Molar	MM Reagente	Massa de Reagente	Massa Percentual
TEOS	1,00	208,33	208,33	0,06
CTABr	0,40	364,45	145,78	0,04
NH <sub>4</sub> OH <sub>(25%)</sub>	12,50	17,03	212,88	0,06
EtOH	54,00		0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	174,00	18,02	3134,66	0,85
		soma=	3701,65	1,00

Número de recipientes	1	Massa da Mist. Reacional (g)	Fator de Síntese	Reagente Usado	Massa de Reagente (g)
Massa da mistura reacional (g)	100	100	0,027	TEOS	5,63
				CTABr	3,94
				NH <sub>4</sub> OH	19,83
				EtOH	0,00
				H <sub>2</sub> O	70,60
				<b>soma</b>	100,00

## APÊNDICE B

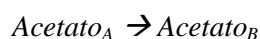
Reagentes utilizados:

1. TEOS – ortossilicato de tetraetila (98 %, Acros);
2. CTABr - brometo de cetiltrimetilamônio (99 %, Acros);
3. Acetato de etila (Synth);
4. Hidróxido de amônio (25-30% , Qhemis);
5. Metanol (Qhemis);
6. Metacrilato de metila (>98,5%, Aldrich);
7. Metacrilato de butila (99%, Aldrich);
8. Metacrilato de octila (98%, Aldrich);
9. Metacrilato de dodecila (96%, Alcrich);
10. Benzoína (98%, Acros);

## APÊNDICE C

CÁLCULO DA CONVERSÃO DO ACETATO DE ETILA EM  
ACETATO DE METILA

Seja a reação:



A conversão do reagente *Acetato A* ( $X_A$ ) pode ser dada pela equação abaixo:

$$X_A = \frac{-\Delta N_{A(\text{total})}}{N_{A_0}}$$

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A_0})}{N_{A_0}}$$

Onde:

$N_A$  = número de mols de acetato *A* no final da reação (ou seja, que não foi convertido a Acetato *B*);

$N_{A_0}$  = número de mols do Acetato *A* que havia no início da reação.

Ao considerar que o Acetato *A* seja convertido apenas a Acetato *B* (ou seja, não haja reações paralelas), pode-se dizer que:

$$N_{A_0} = N_A + N_B$$

Assim, a equação da conversão pode ser reescrita:

$$X_A = \frac{-(N_A - N_{A_0})}{N_{A_0}}$$

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

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

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

O rendimento em Acetato *B* ( $R_B$ ) pode ser dado pela equação a seguir:  $R_B = \frac{\Delta N_{A,B}}{N_{A_0}}$

Onde,  $\Delta N_{A,B}$  = número de mols do Acetato *B* formado subtraído pelo número de mols do Acetato *B* que haviam inicialmente.

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

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

Assim,

$$R_B = \frac{N_B}{N_{A_0}} \quad R_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

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

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

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

$$S_A = k_1 \times m_A$$

Onde,  $S_A$  = área do pico referente ao Acetato A

$k_1$  = constante de proporcionalidade da área e da massa

$m_A$  = massa de Acetato A

Sabendo-se que:

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

Onde:

$MM_A$  = massa molar do Acetato A

Teremos:

$$N_A = \frac{\left( \frac{S_A}{k_1} \right)}{MM_A}$$

De modo análogo para o Acetato B, temos:

$$N_B = \frac{\left( \frac{S_B}{k_2} \right)}{MM_B}$$

E considerando que  $k_1 = k_2$ , teremos:

$$X_A = \frac{\left( \frac{S_B}{MM_B} \right)}{\left[ \left( \frac{S_A}{MM_A} \right) + \left( \frac{S_B}{MM_B} \right) \right]}$$

A conversão ou atividade relativa de um determinado USO n é calculada dividindo-se cada conversão obtida ao longo dos usos pela primeira conversão (USO 1).

$$X(\%)_{relativa(n)} = \frac{X_{USO(n)}}{X_{USO1}} \cdot 100$$

## APÊNDICE D

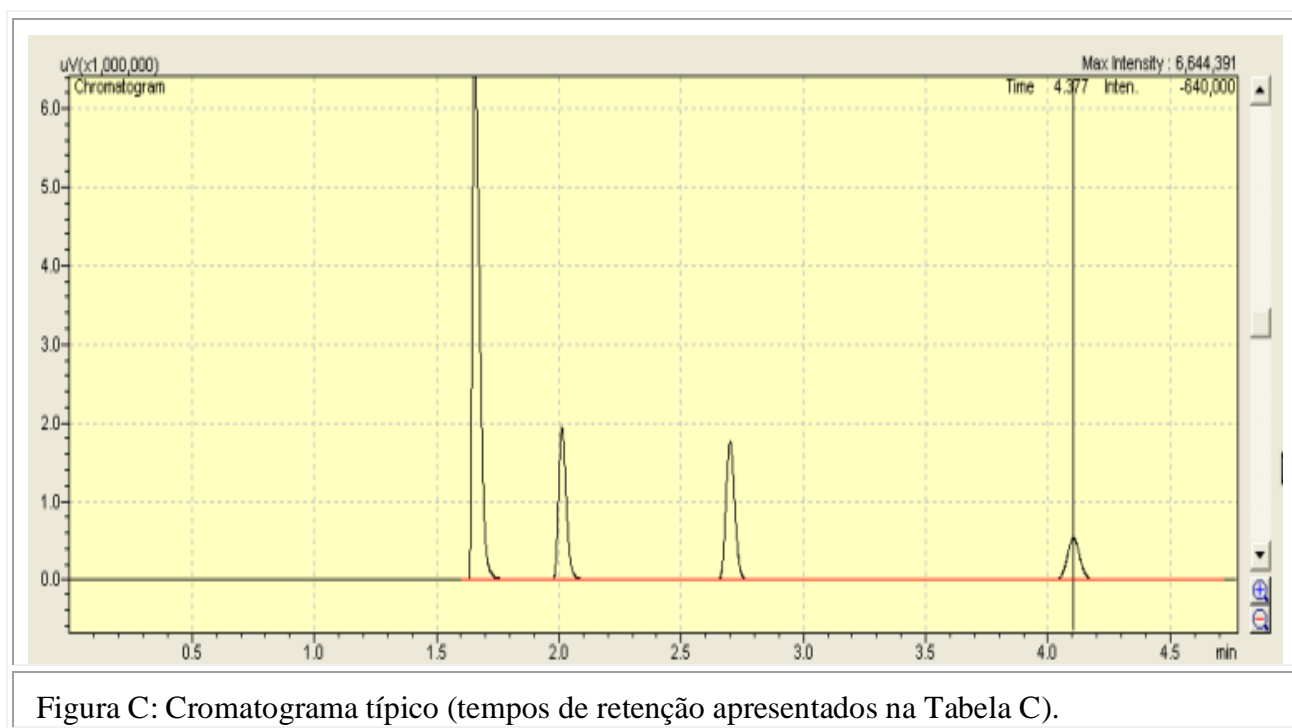
CROMATOGRAMA TÍPICO: TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE O  
ACETATO DE ETILA E O METANOL

Figura C: Cromatograma típico (tempos de retenção apresentados na Tabela C).

**Tabela C** - Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica.

Nº	Composto	t <sub>ret.</sub> (min)
1	Metanol (reagente)	1,7
2	Etanol (produto)	2,0
3	Acetato de Metila (produto)	2,7
4	Acetato de Etila (reagente)	4,2

## APÊNDICE E

### EQUAÇÃO DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A ÂNGULOS PEQUENOS

O desenvolvimento da expressão do vetor espalhamento foi realizado consultando os trabalhos de Conceição, (2008); Faria, (2008) e Fischer, (2000):

A Figura E apresenta a geometria de espalhamento, sendo a) o vetor espalhamento como resultante e b) a diferença de fase dada pela diferença de caminhos óticos.

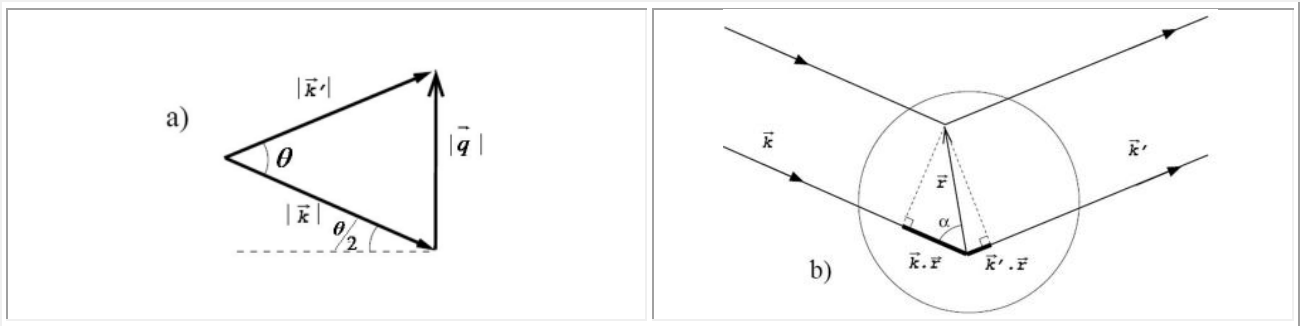


Figura E: a) e b) Geometria do espalhamento (CONCEIÇÃO, 2008)

O vetor espalhamento  $\vec{q}$  é dado pela diferença entre o espalhamento de um fóton incidente  $\vec{k}$  de comprimento de onda  $\lambda$  e o fóton espalhando  $\vec{k}'$ :

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$$

Em que  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ .

A diferença de fase total é dada por:

$$\Delta\phi(\vec{r}) = \vec{k}' \cdot \vec{r} - \vec{k} \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}$$

O vetor espalhamento,  $\vec{q}$ , pode ser calculado geometricamente a partir da Figura E. Lei dos cossenos tem-se:

$$|\vec{k}'| = k' = k^2 + q^2 - 2kq \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}\right)$$

Em se tratando de espalhamento elástico,  $k' = k$  e usando  $\cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}\right) = \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)$ :

$$q^2 = k^2 - k^2 + 2kq \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$q = 2k \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Sendo  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda}$$



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Mecanismo para catálise básica heterogênea (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011).....	28
Figura 3.2: Estruturas típicas de materiais mesoporosos da família M41S.....	31
Figura 3.3: a) Molécula de surfactante; b) micela.....	32
Figura 3.4: Estruturas micelares em solução aquosa coloidal (www.rsc.org, 2011).....	33
Figura 3.5: Mecanismos de formação da MCM-41 (STEIN e MELDE, 2001).....	34
Figura 3.6: Estruturas mesoporosas a) MCM-41; b) MCM-48.....	35
Figura 3.7: Diagrama de fases T (°C) x Concentração de surfactante (% p/p) (SVENSON, 2008) (adaptado de RAMAN <i>et al.</i> , 1996).....	36
Figura 3.8: MCM-41 funcionalizada com bases orgânicas .....	37
Figura 3.9: Sílica mesoporosa CTA-MCM-41(MARTINS <i>et al.</i> , 2006) .....	38
Figura 3.10: Conversão do acetato de etila com reuso do catalisador (FABIANO, 2010a) .....	38
Figura 3.11: Visualização dos cátions CTA nos poros do catalisador após o uso (MARTINS <i>et al.</i> , 2006).....	39
Figura 3.12: Métodos de Síntese de sólidos híbridos (SPANGE <i>et al.</i> , 2001).....	40
Figura 3.13: a) b) Polimerização <i>in situ</i> dentro dos canais da MCM-41(LEHMUS <i>et al.</i> , 1999; IKEDA <i>et al.</i> , 2009).....	42
Figura 3.14: Etapas da polimerização <i>in situ</i> : (A) MCM-48 calcinada, (B) Sílica híbrida contendo polímero nos seus canais, (C) Partículas de polímero após remoção da sílica (RUN <i>et al.</i> , 2007) .....	42
Figura 3.15: Espectros de infravermelho da MCM-48; PMMA/MCM-48 e PMMA respectivamente (RUN <i>et al.</i> , 2007).....	43
Figura 3.16: Difractogramas de amostras de C <sub>n</sub> MCM-41 com suas respectivas distâncias interplanares (RYOO <i>et al.</i> , 1999) .....	44
Figura 3.17: Micrografias da MCM-41 calcinadas preparadas com diferentes teores de mesitileno (BECK <i>et al.</i> , 1992). .....	45
Figura 3.18: : Difractogramas dos sólidos mesoporosos com razão molar alceno/surfactante = 1: a) sem agente expensor; b-d) com agente expensor, sendo n o número de carbono. (ULAGAPPAN e RAO, 1996). .....	45

Figura 3.19: Configuração das micelas: a) sem agente expensor; b-c) com agente expensor. (ULAGAPPAN e RAO, 1996).....	46
Figura 3.20: Difratoogramas das sílicas mesoporosas expandidas com decano nas razões decano/surfactante iguais a: a) 0,5; b)1,0; c) 2,0; d) 2,5; e) 3,0 (BLIN <i>et al.</i> 2000).....	47
Figura 3.21: Encapsulamento de enzima no interior da MCM-41(MACARIO <i>et al.</i> , 2009).....	48
Figura 3.22: Parâmetro do arranjo hexagonal da sílica em função da razão estireno/CTABr (CRUZ, 2012).....	48
Figura 3.23: Exemplo de dispersão após a polimerização em emulsão (THOMSON <i>et al.</i> 2011)	50
Figura 3.24: a) Iniciadores térmico e b) fotoquímico .....	51
Figura 3.25: Etapas de polimerização em emulsão (GIUDICI; SAYER, 2004).....	52
Figura 3.26: Polimerização em microemulsão .....	53
Figura 3.27: Polimerização em miniemulsão (LANDFESTER, 2006) .....	54
Figura 4.28 Aparato experimental para determinação da dispersibilidade dos monômeros .....	59
Figura 4.29: Aparato experimental para ensaios de polimerização .....	60
Figura 4.30: Procedimento para determinação das curvas cinéticas de polimerização .....	61
Figura 4.31: Monômeros metacrílicos .....	61
Figura 4.32: Procedimento experimental para síntese da CTA-MCM-41 .....	62
Figura 4.33: Esquema experimental para síntese da CTA-MCM-41 modificada.....	63
Figura 4.34: Esquema experimental para síntese da CTA-MCM-41 modificada.....	64
Figura 4.35: Esquema experimental para síntese da CTA-MCM-41 modificada.....	65
Figura 4.36: Esquema de tubo de ensaio usado em colorimetria .....	66
Figura 4.37: Esquema de espalhamento numa amostra .....	67
Figura 4.38: Espalhamento de raios X em arranjos esféricos .....	67
Figura 4.39: Gráfico da intensidade em função do ângulo de espalhamento (FISHER, 2000) .....	68
Figura 4.40: Cristais líquidos: a) Sistema lamelar; b) sistema hexagonal; c) sistema cúbico (http://barrett-group.mcgill.ca/, 2011) .....	69
Figura 4.41: Esquema de montagem para análise de amostras líquidas .....	70
Figura 4.42: Esquema de montagem para análise de amostras sólidas .....	70
Figura 4.43: Ilustração representativa da estrutura hexagonal presente nos sólidos .....	71
Figura 4.44: Difratoograma da CTA-MCM-41 com indicações das alturas .....	72
Figura 4.45: DTG e TGA da MCM-41 tal como sintetizada (ZHAO <i>et al.</i> , 1997) .....	75

Figura 4.46: Reação de transesterificação de monoéster .....	77
Figura 4.47: Reator utilizador para avaliação catalítica (MARTINS, 2008) .....	77
Figura 5. 48: Curvas de SAXS das soluções aquosas de CTABr .....	79
Figura 5.49: Curva de espalhamento de raios X de uma solução aquosa de CTABr (ASWAL <i>et al.</i> , 2004).....	79
Figura 5.50: Distância intermicelar em função da concentração de surfactante .....	80
Figura 5.51: Curvas de SAXS das sílicas com diferentes razões CTABr/SiO <sub>2</sub> ; a) X=0,1-0,5 e b) X=0,6-1,0.....	81
Figura 5.52: Sistemas aquosas coloidais contendo CTABr e Metacrilato de butila, com MB/CTABr=14. a-c) sistema bifásico transiente, d) sistema monofásico coloidal permanente ..	83
Figura 5.53: Dispersibilidade dos monômeros na solução aquosa de CTABr.....	84
Figura 5.54: Curvas de SAXS das soluções aquosas de CTABr contendo monômero encapsulado nas micelas: a)Metacrilato de butila; b) Metacrilato de octila e c) Metacrilato de dodecila. ....	86
Figura 5.55: Concentração e diâmetro da micela em função do teor de monômero (DESAI <i>et al.</i> , 1996) .....	87
Figura 5.56: Distância intermicelar das soluções aquosas de CTABr contendo monômero encapsulado nas micelas a) Metacrilato de butila , b) Metacrilato de octila e c) comparação entre os monômeros com razão monômero surfactante igual a 0,2. ....	88
Figura 5.57: Curvas de SAXS das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado. ....	89
Figura 5.58:Curvas de SAXS das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado .....	90
Figura 5.59:Esquema de indução da fase hexagonal para fase lamelar (TIEMANN <i>et al.</i> , 2002)	91
Figura 5.60: Difractogramas de raios X das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado. ..	92
Figura 5.61: Espectros na região do infravermelho do <i>poli</i> (metacrilato de butila), CTA-MCM-41 e sílicas sintetizadas na presença do metacrilato de butila. ....	94
Figura 5.62:Termograma das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado .....	95
Figura 5.63: Solubilidade da benzoína em monômero .....	96
Figura 5.64: Curvas de SAXS de sílicas sólidas modificadas com metacrilato de butila .....	97
Figura 5.65:Difractogramas das sílicas irradiadas após a síntese .....	98
Figura 5.66: Espectros na região do infravermelho das sílicas irradiadas após a síntese.....	99
Figura 5.67:Isotermas de fisissorção da MCM-41, das sílicas irradiadas e calcinadas.....	101

Figura 5.68:Distribuição de diâmetro de poro das sílicas modificadas por irradiação pós-síntese .....	102
Figura 5.69:Molécula de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) .....	103
Figura 5.70:Razão molar Mon./CTA <sup>+</sup> (sólido) em função da razão molar Mon./CTA <sup>+</sup> (mistura reacional) .....	104
Figura 5.71:Amostras analisadas por turbidimetria (dispersões contendo <i>poli</i> (metacrilato de butila)).....	105
Figura 5.72:Curvas das cinéticas de polimerização a) metacrilato de butila; b) metacrilato de octila; c) metacrilato de dodecila .....	106
Figura 5.73:Curvas da cinética de polimerização de todos os monômeros.....	106
Figura 5.74:Soluções de polímero emulsificados: a) <i>poli</i> (metacrilato de butila) emulsificado; b) <i>poli</i> (metacrilato de octila) emulsificado; c) <i>poli</i> (metacrilato de dodecila) emulsificado .....	108
Figura 5.75:Curva de absorbância das dispersões aquosas de <i>poli</i> (metacrilato de butila)/ CTABr .....	109
Figura 5.76:Curvas de SAXS das dispersões de polímero emulsificado: a) poli(metacrilato de butila); b) poli(metacrilato de octila); c) poli(metacrilato de dodecila).....	110
Figura 5.77:Distância intermicelar das dispersões formadas por a) poli(metacrilato de butila), b) poli(metacrilato de octila), c) comparação entre as dispersões formadas pelos três polímeros. Os resultados em azul e preto referem-se às medidas realizadas em intervalo de 1 ano de um para o outro. ....	112
Figura 5.78:Micrografias das partículas poliméricas obtidas das dispersões contendo <i>poli</i> (metacrilato de butila) nas razões a) 0,2 (EPMB02) e b) 1,4 (EPMB14) .....	113
Figura 5.79:Curvas de SAXS das sílicas modificadas com metacrilato de butila .....	114
Figura 5.80:Difratogramas das sílicas sintetizadas a partir das dispersões de <i>poli</i> (metacrilato de butila). ....	116
Figura 5.81:: Micrografias de Varredura (a e b) da CTA-MCM-41 e (c) da sílica sintetizada por encapsulamento do <i>poli</i> (metacrilato de butila). ....	117
Figura 5.82: Termogramas do (a) poli(metacrilato de butila), (b) da CTA-MCM-41 e (c-f) das sílicas sintetizadas por encapsulamento do poli(metacrilato de butila).....	119
Figura 5.83:Isotermas de fisissorção de nitrogênio das sílicas modificadas com metacrilato de butila e calcinadas .....	121

Figura 5.84:Distribuição de diâmetro de poro das sílicas modificadas e calcinadas .....	122
Figura 5.85: Espectros de infravermelho das sílicas sintetizadas na presença de polímeros emulsificados.....	123
Figura 5.86:Razão molar polímero/CTA <sup>+</sup> em função da razão molar Mon/CTA <sup>+</sup> .....	124
Figura 5.87:Distância interplanar em função da razão molar monômero/surfactante. Dados em preto (Encapsulamento de micelas contendo monômero), em vermelho (Irradiação pós-síntese), em azul (Encapsulamento de micelas contendo polímero). Sendo as sílicas modificadas por a) metacrilato de butila, b) metacrilato de octila, c) metacrilato de dodecila. ....	127
Figura 5.88:Distância interplanar em função do tamanho de cadeia alquílica. (a) Encapsulamento de micela contendo monômero, (b) Irradiação pós-síntese, (c) Encapsulamento de micela contendo polímero.....	128
Figura 5.89:Atividade catalítica das sílicas modificadas por (a) metacrilato de butila (IPSMBy), (b) metacrilato de octila (IPSMOy) e (c) metacrilato de dodecila (IPSM Dy). ....	130
Figura 5.90:: Atividade catalítica da (a) CTA-MCM-41 e das sílicas modificadas com razão monômero/surfactante igual a 0,2 (IPSMB02, IPSMB05, IPSMD02); (b) Atividade catalítica relativa das mesmas amostras presentes em (a). ....	130
Figura 5.91:Curvas de SAXS da a) sílica CTA-MCM-41 e b) IPSMD02 avaliadas após seus usos .....	131
Figura 5.92:(a, c, e) Variação da conversão entre os usos apresentada pelos catalisadores (CTA-MCM-41 e IPSMBy) e (b, d, f) sua variação de massa. ....	132
Figura 5.93:: Zeólita contendo micelas adsorvidas na superfície (a) hemimicela e (b) admicela (HAGGERTY e BOWMAN, 1994).....	133
Figura 5.94:: Estruturas de agregados micelares: a) hemimicela , b) admicela, c) monocamada , d) bicamada , e) agregados pequenos , f) agregados pequenos compensados por carga , g) pequenos agregados ligados hidrofobicamente , h) hemimicelas inversas . (BAKKER <i>et al</i> , 2000).....	133
Figura 5.95:: Atividade catalítica das sílicas modificadas por (a) metacrilato de butila (EPMBy), (b) metacrilato de octila (EPMOy) e (c) metacrilato de dodecila (EPMDy).....	135
Figura 5.96:Atividade catalítica da (a) CTA-MCM-41 e das sílicas modificadas com razão monômero/surfactante igual a 0,2 (EPMB02, EPMB05, EPMD02); (b) Atividade catalítica relativa das mesmas amostras presentes em (a). ....	136

Figura 5.97:Curvas de SAXS da a) sílica CTA-MCM-41 e b) EPMD02 avaliadas após seus usos .....	137
Figura 5.98:Termogramas das sílicas CTA-MCM-41 (a) e EPMB02 (b) reutilizadas na reação; perda de material orgânico ao longo dos reusos desses catalisadores (c).....	138
Figura 5.99:: Micrografias (a) da sílica modificada com metacrilato de butila (mon./surf.=1,4), (b) e (c) dessa sílica após o uso 5. ....	139

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Comparação entre catálise homogênea e heterogênea na transesterificação (LOTERO <i>et al.</i> , 2005).....	27
Tabela 3.2: Polimerização de monômeros orgânicos no interior da MCM-41 (SPANGE <i>et al.</i> , 2001) .....	41
Tabela 3.3: Características da MCM-48 e PMMA/MCM-48 (RUN <i>et al.</i> , 2007) .....	42
Tabela 4.4: Condições operacionais do cromatógrafo .....	76
Tabela 5.1: Concentração mássica e molar de CTABr em água.....	78
Tabela 5.2: Razões molares monômero/surfactante (y).....	85
Tabela 5.3: Distância interplanar das sílicas contendo monômeros encapsulados .....	91
Tabela 5.4: Grau de organização das sílicas contendo metacrilato de butila encapsulado.....	93
Tabela 5.5: Principais bandas na região do infravermelho do <i>poli</i> (metacrilato de butila).....	93
Tabela 5.6: Distância interplanar das sílicas irradiadas após a síntese .....	97
Tabela 5.7: Grau de organização das sílicas irradiadas após a síntese .....	98
Tabela 5.8: Diâmetro de poro das sílicas calcinadas, área específica e volume de poro total .....	102
Tabela 5.9: Análise química CHN das sílicas sintetizadas na presença de metacrilato de butila e irradiadas.....	104
Tabela 5.10: Tempo de polimerização; absorvância, teor de inibidor e solubilidade do monômero em H <sub>2</sub> O. ....	107
Tabela 5.11: Distância interplanar das sílicas contendo polímeros encapsulados .....	115
Tabela 5.12: Grau de organização das sílicas contendo polímero encapsulado.....	116
Tabela 5.13: Diâmetros de poro dos mesoporos primários e secundários das sílicas calcinadas	122
Tabela 5.14: Análise química CHN das sílicas sintetizadas na presença de <i>poli</i> (metacrilato de butila) emulsificado.....	124
Tabela 5.15: Análise de CHN do <i>poli</i> (metacrilato de butila).....	125

