

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

**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR CTA-MCM-41,
MODIFICADO POR POLIACRILATOS,
NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE MONOÉSTER**

Fernanda Tátia Cruz

SÃO CARLOS – SP

2014

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

**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR CTA-MCM-41,
MODIFICADO POR POLIACRILATOS,
NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE MONOÉSTER**

Fernanda Tátia Cruz

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

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

SÃO CARLOS – SP

2014

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

C957ac Cruz, Fernanda Tátia.
Avaliação do catalisador CTA-MCM-41, modificado por
poliacrilatos, na transesterificação de monoéster / Fernanda
Tátia Cruz. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
140 f.

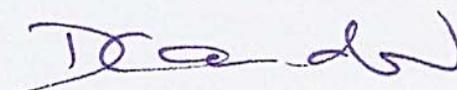
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

1. Catálise. 2. CTA-MCM-41. 3. Polimerização. 4.
Transesterificação. 5. Biodiesel. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
FERNANDA TÁTIA CRUZ APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 24 DE FEVEREIRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



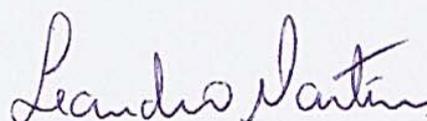
Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Sibeles Berenice Castellã Pergher
UFRN



Heloíse de Oliveira Pastore
UNICAMP



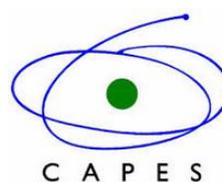
Leandro Martins
UNESP



Eliezer Ladeja Gomes
UNIFESP

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

Contou com o apoio financeiro do programa PRH-ANP/MCT N° 44.



À minha mãe “*in memoriam*”

Maria das Graças

“*Nininha*”

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força dada em todos os instantes durante a execução deste trabalho;

À minha mãe, Maria das Graças (*in memoriam*) pelo seu apoio incondicional, amor, dedicação à família, altruísmo e sei que estas sempre ao meu lado;

Aos meus irmãos Wildson e Flávia pelo exemplo de perseverança e determinação;

Ao professor Dilson, meu sincero agradecimento pela orientação, pelo exemplo de dedicação e amor a pesquisa e a docência. Obrigada pelo conhecimento que me passou, pelas horas de discussões científicas para a execução deste trabalho;

Ao amigo Jailson, pela amizade, conselhos e ensinamentos, sem o qual esse doutorado não seria o mesmo;

Aos amigos Cristiane Sierra, Deise, Diogo, Ediane, Fagner, Gil Franco, Ivana, Janete, Juliana, Kele Fátima, Laura, Letícia, Patrícia Faustino, Thiago Faheina, Silmara e Tatiana que dividiram comigo momentos agradabilíssimos durante o desenvolvimento do tema;

Aos amigos e colegas que conquistei: Ana Flávia, Ananda, André Sato, Adriano Braga, Alano Neto, Alexandre Amormino, Aurélia, Bruna Souza, Cíntia, Cristiane Maciel, Demian, Diana, Diego, Guilherme, Isabel, Isabella, João Guilherme, Jorge Burak, João Guilherme, Jonas, José Roberto, Laís, Lana, Lívia, Marília Gabriela, Nádia, Patrícia Moreira, Patrícia Pratta, Paula Caldas, Pedro Paulo, Renata, Ricardo, Tatiane, Thiago Melo, Willian.

Aos técnicos: Francisco (Espanhol), Rômulo, Alexandra, Oscar e Eudoro pelo apoio técnico e pela realização das análises;

Às funcionárias da secretaria da PG-EQ Alcione e Evelyn e a secretária do LabCat, Hérica, pela amizade, risadas e dedicação ao trabalho realizado;

Aos professores Dr. Eliezer Ladeia, Dr. Leandro Martins, Dr. Mansur Assaf, Dra. Heloise Pastore, Dra. Sibeles Pergher que aceitaram gentilmente participar da avaliação desta Tese;

Aos Professores que participaram da avaliação do exame de qualificação: Dr. Eliezer Ladeia e Dr. Antônio Osimar;

Aos Professores que participaram do exame de acompanhamento: Dr. Denilson Rabelo, Dr. Leandro Martins e Dr. Mansur Assaf.

Ao PRH/MCT- N° 44 pela bolsa concedida.

Meus sinceros agradecimentos!

SUMÁRIO

Tópicos	Página
BREVE CURRÍCULO DO AUTOR	i
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE	ii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO I.....	1
1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 – Introdução e Motivação	1
1.2 - Objetivos	5
CAPÍTULO II.....	6
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 – Materiais Mesoporosos tipo M41S	6
2.2 – Síntese da CTA-MCM-41	10
2.3 – Variação das condições de síntese	15
2.4 – Basicidade dos materiais mesoporosos contendo cátions orgânicos	17
2.5 – Produção de biodiesel via transesterificação	20
2.6 – Polimerização em emulsão aquosa	24
2.6.1 – Polimerização em emulsão convencional	25
2.6.2– Polimerização em microemulsão	27

2.6.3 – Polimerização em matrizes porosas	28
2.7 – Mecanismo de formação da CTA-MCM-41.....	30
2.8 – Etapas envolvidas na transesterificação	33
CAPÍTULO III	34
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 – Determinação da dispersão dos acrilatos em fase aquosa de CTA.....	34
3.2 – Determinação da solubilidade do fotoiniciador em monômeros.....	35
3.3 – Cinética de polimerização em emulsão aquosa.....	36
3.4 – Síntese da CTA-MCM-41 e modificações.....	37
3.5 – Síntese da CTA-MCM-41 modificada por monômeros	40
3.5.1 – Encapsulamento de micelas contendo monômero (EM)	40
3.5.2 – Encapsulamento de micelas contendo polímero (EP)	41
3.5.3 – Irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulados (IPS) .	42
3.6 – Caracterizações das emulsões e dos sólidos sintetizados.....	43
3.6.1 – Análise turbidimétrica	43
3.6.2 – Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)	43
3.6.3 – Difractometria de raios X (DRX).....	47
3.6.4 – Análise química elementar: CHN	51
3.6.5 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	52
3.6.6 – Termogravimetria (TG).....	52
3.6.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
3.6.8 – Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C (RMN ¹³ C).....	53
3.6.9 – Fisissorção de nitrogênio.....	53
3.7 – Avaliação da estabilidade catalítica	54

3.8 –Cromatografia.....	55
CAPÍTULO IV	58
RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 – Dispersão dos ésteres acrílicos em fase aquosa de CTA	60
4.2 – Solubilidade do fotoiniciador nos monômeros.....	61
4.3 – Cinética de polimerização em emulsão aquosa.....	62
4.3.1 – Influência da razão monômero/surfactante na polimerização	64
4.4.1 – Síntese da CTA-MCM-41 com encapsulamento de micelas contendo monômero (EM).....	66
4.4.2 – Síntese da CTA-MCM-41 utilizando a polimerização em emulsão (EP)	72
4.4.3 – Síntese da CTA-MCM-41 com irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS).....	79
4.5 – Influência do método de síntese na distância interplanar	83
4.6 – Influência da razão molar acrilato/CTABr na distância interplanar (d_{100}).....	84
4.7 – Caracterizações adicionais.....	85
4.7.1 – Análise química elementar: CHN	85
4.7.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	86
4.8 – Avaliação da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41	87
4.8.1 – Avaliação da estabilidade catalítica: Método encapsulamento de micelas contendo monômero (EM).....	88
4.8.2 – Avaliação da estabilidade catalítica: Método encapsulamento de micelas contendo polímeros (EP).....	89
4.8.3 – Avaliação da estabilidade catalítica: Método irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS).....	90
4.9 – Comparação entre os catalisadores com melhor estabilidade	92
4.10 – Aumento do número de reusos dos catalisadores na transesterificação	93

4.11 – Termogravimetria dos catalisadores	95
4.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura	98
4.13 – Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C)	101
4.14 – Fisissorção de nitrogênio	103
4.15 – Efeito da variação nas condições de síntese da sílica CTA-MCM-41 na estabilidade catalítica	104
4.15.1 – Variação da temperatura na síntese da CTA-MCM-41	99
4.15.2 – Variação do teor de sílica (ortossilicato de tetraetila – TEOS)	108
4.15.3 – Variação da razão molar de CTA/Si	111
4.16 – Comprovação da extração do CTA ⁺	115
CAPÍTULO V	117
5 – CONCLUSÕES	117
CAPÍTULO VI	119
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
APÊNDICE	127
APÊNDICE A – Planilha de síntese da CTA-MCM-41	127
APÊNDICE B – Reagentes utilizados	128
APÊNDICE C – Cromatograma dos componentes da transesterificação	129
APÊNDICE D – Cálculo da conversão do acetato de etila em acetato de metila	130
LISTA DE FIGURAS	132
LISTA DE TABELAS	139

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Fernanda Tátia Cruz nasceu na cidade de João Monlevade, estado de Minas Gerais, em 24 de maio de 1982.

Em março de 2001 ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em 2005. Neste mesmo ano retornou à sua cidade natal onde trabalhou na docência em escolas públicas e particulares para o ensino médio. Em junho de 2007 foi admitida para trabalhar como Analista de Controle Qualidade e Processos na empresa Weber Quartzolit pertencente ao grupo Saint Gobain.

Em março de 2008 pediu afastamento das atividades para ingressar ao Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, na Área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

Em 2010 iniciou o doutorado na mesma instituição (PPG EQ/UFSCar) e vem desenvolvendo o tema sobre a síntese e modificação de sílicas para uso em catálise básica, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

Em fevereiro de 2014, a autora será submetida ao exame de defesa da Tese de Doutorado para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química com o trabalho intitulado: “Avaliação do catalisador CTA-MCM-41 modificado por poliacrilatos, na transesterificação de monoéster”.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE

ARTIGOS

- Catalysis Letters (submetido)
- 2014 Title: **Catalytic transesterification using a silica hybrid containing encapsulated polyacrylates**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- Química Nova (aceito para publicação).
- 2014 Título: **Catálise básica usando sílica mesoporosa estabilizada por acrilatos encapsulados**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- Microporous and Mesoporous Materials, v. 180, p. 14, 2013
- 2013 Title: **Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion**
Araújo, J. A., Cruz, F. T., Cruz, I. H. e Cardoso, D.

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

- Inter. Symposium Nanoporous Materials-7, Niagara Falls/Canadá (submetido)
- 2014 Título: **MCM-41 modified with polyacrylates used for transesterification reaction**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis, Medellín/Colombia (submetido)
- 2014 Título: **Preparação e avaliação catalítica da sílica híbrida CTA-MCM-41 contendo poliacrilatos encapsulados**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- XI Encontro Regional de Catálise, Campinas/SP (submetido)
- 2014 Título: **Sílica híbrida contendo poliacrilatos e sua avaliação na catálise básica**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.

- 17° Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado/RS
- 2013 Título: **Síntese e avaliação na transesterificação, do catalisador CTA-MCM-41 contendo poliacrilatos**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- 17th International Zeolite Conference, Moscow/Russia
- 2013 Título: **Evaluation of CTA-MCM-41 modified with polyacrylates for use in catalytic transesterification**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- 23° Reunião Anual de Usuários LNLS, Campinas/SP
- 2013 Título: **Avaliação da sílica CTA-MCM-41 contendo polímero no interior dos canais utilizando SAXS.**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- XXIII Congresso Iberoamericano de Catálisis, Santa Fé/Argentina
- 2012 Título: **Efeito da polimer. em emulsão aplicada na síntese do cat. heterogêneo**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, Foz do Iguaçu/PR
- 2012 Título: **Synthesis of CTA-MCM-41 catalyst containing polyacrylate for transesterification reactions**
Cruz, F. T.; Araújo, J. A. e Cardoso, D.
- 15th International Congress on Catalysis, Munich/Alemanha
- 2012 Título: **Catalytic application of template-containing mesoporous molecular sieve in transesterification of monoester**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- X Congresso Regional de Catálise, Araraquara/SP
- 2012 Título: **Síntese da CTA-MCM-41 modificada pela polimerização do acrilato de butila**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.

- 5° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Salvador/Ba
- 2012 Título: **Sílica mesoporosa contendo polímeros acrílicos e sua avaliação na transesterificação catalítica**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- I Workshop de Engenharia de Petróleo/Fontes Energéticas: Enfoque em Petróleo e Biocombustíveis, Campina Grande/PB
- 2011 Título: **Desenvolvimento de rotas de sínteses para o catalisador básico CTA-MCM-41 aplicadas à formação do biodiesel**
Cruz, F. T.; Araújo, J. A.; Cruz, I. H. e Cardoso, D.
- 6° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Florianópolis/SC
- 2011 Título: **Desenvolvimento de um catalisador com propriedades básicas para formação do biodiesel**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- 16° Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão/SP
- 2011 Título: **Synthesis of modified CTA-MCM-41: a catalyst for biodiesel formation**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.
- 4° Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel, Belo Horizonte/MG
- 2010 Título: **Transesterificação via catálise básica heterogênea: Efeito das condições de preparação da MCM-41**
Cruz, F. T. e Cardoso, D.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a_H	➤ Parâmetro do arranjo hexagonal
ANP	➤ Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis
ATG	➤ Análise termogravimétrica
B2	➤ Mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo
CHN	➤ Análise química elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
cmc	➤ Concentração micelar crítica
CL	➤ Cristal líquido
CTA	➤ Representa o cátion cetiltrimetilamônio
CTA-MCM-41	➤ Sílica com estrutura da MCM-41 contendo cátion cetiltrimetilamônio
CTABr	➤ Brometo de cetiltrimetilamônio
d_{100}	➤ Distância interplanar entre os planos (100)
$d_{inter.}$	➤ Distância intermicelar determinada por SAXS
D_p	➤ Diâmetro de poro
DRX	➤ Difração de raios X
EM	➤ Encapsulamento de micelas contendo monômero
EP	➤ Encapsulamento de micelas contendo polímero
FB	➤ Fotoiniciador Benzoína
FID	➤ Detector de ionização de chama
g	➤ Fator de empacotamento local efetivo
GO	➤ Grau de organização
(hkl)	➤ Direção cristalográfica com os índices de Miller
IPS	➤ Irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado
$I(q)$	➤ Intensidade de espalhamento de raios X

IV	➤ Espectroscopia na região do infravermelho
IUPAC	➤ International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LNLS	➤ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MCM-n	➤ Mobil Composition Matter of number n
M41S	➤ Mobil 41 Synthesis
MEV	➤ Microscopia eletrônica de varredura
MFI	➤ Nomenclatura da IZA para a estrutura da ZSM-5
Mon./CTABr	➤ Razão molar monômero/surfactante
PMMA	➤ <i>poli</i> (metacrilato de metila)
q	➤ Vetor de espalhamento de raios X
RMN	➤ Ressonância magnética nuclear
SAXS	➤ Espalhamento de raios X a ângulos pequenos
S_{BET}	➤ Área específica do sólido calculada pela equação de BET
$\equiv\text{SiO}^-$	➤ Ânion silóxi
t	➤ Espessura da parede de sílicas mesoporosas
TEOS	➤ Ortossilicato de tetraetila
UVC	➤ Ultravioleta de menor comprimento de onda
XPS	➤ Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
ZSM-5	➤ Zeolite Socony Mobil, zeólita pertencente à estrutura MFI
ν	➤ Número de onda (cm^{-1})
λ	➤ Comprimento de onda (nm)

RESUMO

A sílica híbrida CTA-MCM-41 (onde CTA é o cátion cetiltrimetilamônio) foi empregada, tal como sintetizada, na transesterificação do acetato de etila com metanol. Esta é uma reação modelo para testar catalisadores básicos para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras. Os sítios básicos desse catalisador são identificados como sendo os ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) associados aos cátions CTA. Em trabalhos anteriores foi verificado que ocorre a desativação catalítica em seus sucessivos usos, ocasionados pela lixiviação dos cátions CTA localizados no interior dos poros e também na sua superfície externa. Desta forma, tem-se a perda de parte da basicidade requerida pela formação de grupos silanóis (SiOH) para este tipo de reação. Este trabalho teve como objetivo o desafio de estabilizar cataliticamente a CTA-MCM-41 dificultando a saída dos cátions do seu interior, pois, como já mencionado, a basicidade é promovida pela interação do cátion CTA com o ânion silóxi. Para isso, foram realizadas modificações inéditas na síntese da CTA-MCM-41 como o encapsulamento de monômeros acrílicos (metila, butila, octila e dodecila) no interior hidrofóbico das micelas e sua posterior polimerização sob a ação da radiação ultravioleta e de um fotoiniciador. Desse modo, os polímeros formados interagiram com as caudas hidrofóbicas das micelas, dificultando a saída do CTA do interior dos poros, por conseguinte proporcionando uma melhora na estabilidade catalítica. O método tradicional de síntese realizado juntamente com a polimerização em emulsão é inovador, pois ainda não há relatos na literatura cuja etapa inicial da síntese seja por meio de polímeros emulsificados. Assim, as emulsões e os sólidos sintetizados foram avaliados por meio da técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS). Os materiais foram analisados pelas técnicas de difratometria de raios X, análise química elementar (CHN), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria. Todas as técnicas auxiliaram para comprovar a presença do monômero e também do polímero nos canais da CTA-MCM-41. Desse modo, verificou-se que a presença do polímero melhorou a estabilidade catalítica destas novas sílicas híbridas sintetizadas e aplicadas na transesterificação.

Palavras chaves: Catálise básica, CTA-MCM-41, Polimerização, Transesterificação, Estabilidade Catalítica, Biodiesel.

ABSTRACT

The silica hybrid CTA-MCM-41 (where CTA is the cetyltrimethylammonium cation) was synthesized and used in the transesterification of ethyl acetate with methanol. This is a model reaction used to test basic catalysts for the production of biodiesel from vegetable oils and fats. The basic sites in the catalyst consist of siloxy anions associated with CTA cations. In earlier work, it was found that progressive deactivation of the catalyst occurred when it was reused, due to leaching of the CTA cations located within the pores and on the external surface, resulting in partial loss of the basicity required for this type of reaction. The challenge of the present work was to stabilize the catalytic activity of CTA-MCM-41 by restricting the loss of cations from its interior (since the basicity derives from the interaction between the CTA cation and the siloxy anion). To this end, novel modifications were made to the synthesis of CTA-MCM-41, involving the encapsulation of acrylate monomers in the hydrophobic interior of the micelles followed by their subsequent polymerization using the application of ultraviolet irradiation together with a photoinitiator. The polymers formed then interacted with the hydrophobic tails of the micelles, which restricted the exit of CTA from the interior of the pores, hence improving the stability of the catalyst. The combination of the traditional synthesis method with polymerization using a microemulsion is innovative, because there are no reports in the literature that describe a synthesis in which the initial step is performed using emulsified polymers. The emulsions and the synthesized solids were evaluated using small angle X-ray scattering (SAXS). The materials were also analyzed by X-ray diffraction, elemental (CHN) analysis, infrared absorption spectroscopy, scanning electron microscopy, and thermogravimetry. All these techniques helped to identify the presence of the monomer, as well as the polymer, in the channels of the CTA-MCM-41. It was confirmed that the presence of the polymer increased the catalytic stability of these new silica hybrids applied in the transesterification reaction.

Keywords: base catalysis, CTA-MCM-41, polymerization, transesterification, catalytic stability, biodiesel

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 – Introdução e Motivação

A conscientização ambiental e a competitividade mundial têm levado as indústrias a desenvolver processos mais econômicos e menos poluentes. Do ponto de vista ambiental, as indústrias de química fina são as mais poluidoras. Essas indústrias geram aproximadamente 10 vezes mais resíduos por unidade de produto do que as refinarias de petróleo [1]. Grande quantidade dos resíduos é gerada porque a maioria dos processos envolve reações não catalíticas ou reações catalíticas em fase homogênea. Nesse aspecto, os catalisadores sólidos são uma alternativa para minimização do problema, pois o seu uso diminui o número de operações de neutralização e separação, reduzindo significativamente o volume de efluentes químicos. Consequentemente, os custos com equipamentos e energia também são reduzidos [1].

Os catalisadores heterogêneos ácidos tem sido o foco da maioria das pesquisas em catálise por serem amplamente aplicados em processos de grande importância econômica, tais como indústrias petroquímicas e refino de petróleo. Por outro lado, os catalisadores heterogêneos com propriedades básicas não despertam muito interesse principalmente devido as dificuldades na geração e caracterização dos sítios ativos [2,3]. No entanto, com a aplicação cada vez mais rigorosa da legislação ambiental, as indústrias químicas vêm buscando catalisadores heterogêneos básicos como alternativa para aperfeiçoar os processos.

A catálise é um aspecto muito importante na produção de biodiesel. Nesse contexto um fator que merece atenção especial é a análise dos catalisadores utilizados, sejam homogêneos ou heterogêneos. O processo mais utilizado para produção de biodiesel é a catálise alcalina homogênea, com a reação entre óleo vegetal (triglicerídeo) e álcool (metanol ou etanol), gerando biodiesel (éster) e glicerol. Podem ser utilizados catalisadores de baixo custo e temperaturas próximas

a ambiente, dessa forma as bases mais utilizadas são os metóxidos de sódio e potássio e os respectivos hidróxidos. Entretanto, este processo apresenta como inconvenientes:

- A etapa de separação do glicerol é demorada e dispendiosa;
- Os óleos e gorduras utilizados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (inferior a 1 %), limitando sua aplicação a óleos refinados, que são mais caros;
- O custo associado aos óleos vegetais e gorduras utilizados é relativamente alto e constitui cerca de 80 % do custo total de produção do biodiesel [4].

A catálise heterogênea apresenta-se como uma alternativa potencialmente capaz de melhorar os métodos de produção, eliminando os custos adicionais do processo associados à purificação para remoção de catalisador, etapa necessária na catálise homogênea [5]. Já que, o catalisador sendo sólido e os outros dois reagentes do biocombustível (álcool e triglicerídeo) são líquidos, torna-se mais fácil separá-los ao final do processo, quando se compara o processo homogêneo. Dessa maneira, os custos da produção de biodiesel podem certamente ser reduzidos com a substituição da catálise homogênea pela heterogênea, obtendo-se uma melhor qualidade dos ésteres e glicerol [6].

Dentre as vantagens do processo catalítico heterogêneo, podem ser citadas [7]:

- Menor número de etapas;
- Facilidade na separação;
- Simplicidade na purificação dos produtos;
- Diminuição dos custos de produção;
- Fácil reutilização do catalisador sólido, sem necessidade de neutralização e/ou separação que gerem resíduos.

A principal limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo [8]. Atualmente, a procura por catalisadores sólidos que possam substituir as bases utilizadas em fase líquida na reação de transesterificação, vem sendo o objetivo de muitas pesquisas na área de catálise [9].

Pinto e colaboradores [10] publicaram um trabalho de revisão a respeito dos diferentes sistemas catalíticos heterogêneos empregados em processos de transesterificação. Nestes

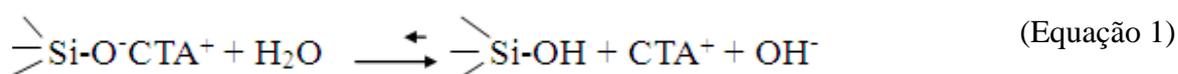
sistemas foram citados como catalisadores heterogêneos: enzimas, guanidinas suportadas sobre polímeros orgânicos, compostos metálicos alcalinos, entre outros.

Os catalisadores heterogêneos mais estudados para a transesterificação são os óxidos metálicos, entretanto estes apresentam problemas devido a sua fácil carbonatação e sua lixiviação parcial no meio da reação. Dentre os óxidos metálicos básicos, a aplicação dos derivados de hidróxidos de camada dupla vem sendo extensamente estudada em diferentes sistemas catalíticos [11].

O óxido de cálcio (CaO) foi estudado em processos catalíticos para obtenção de biodiesel, entretanto a fração solúvel deste faz com que a contribuição da reação homogênea não possa ser desprezada [12]. Portanto o óxido de cálcio, apesar de ser muito ativo em reações metálicas de transesterificação de triglicerídeos, lixivia-se para o meio reacional.

A peneira molecular mesoporosa CTA-MCM-41 tal como sintetizada, ou seja, os seus mesoporos contendo o cátion orgânico cetiltrimetilamônio, foi utilizada por Martins e colaboradores [13] na conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel (reação modelo para caracterizar a basicidade dos materiais) em diversas temperaturas. Observaram que o material mostrou-se bastante ativo até mesmo a 10 °C [13].

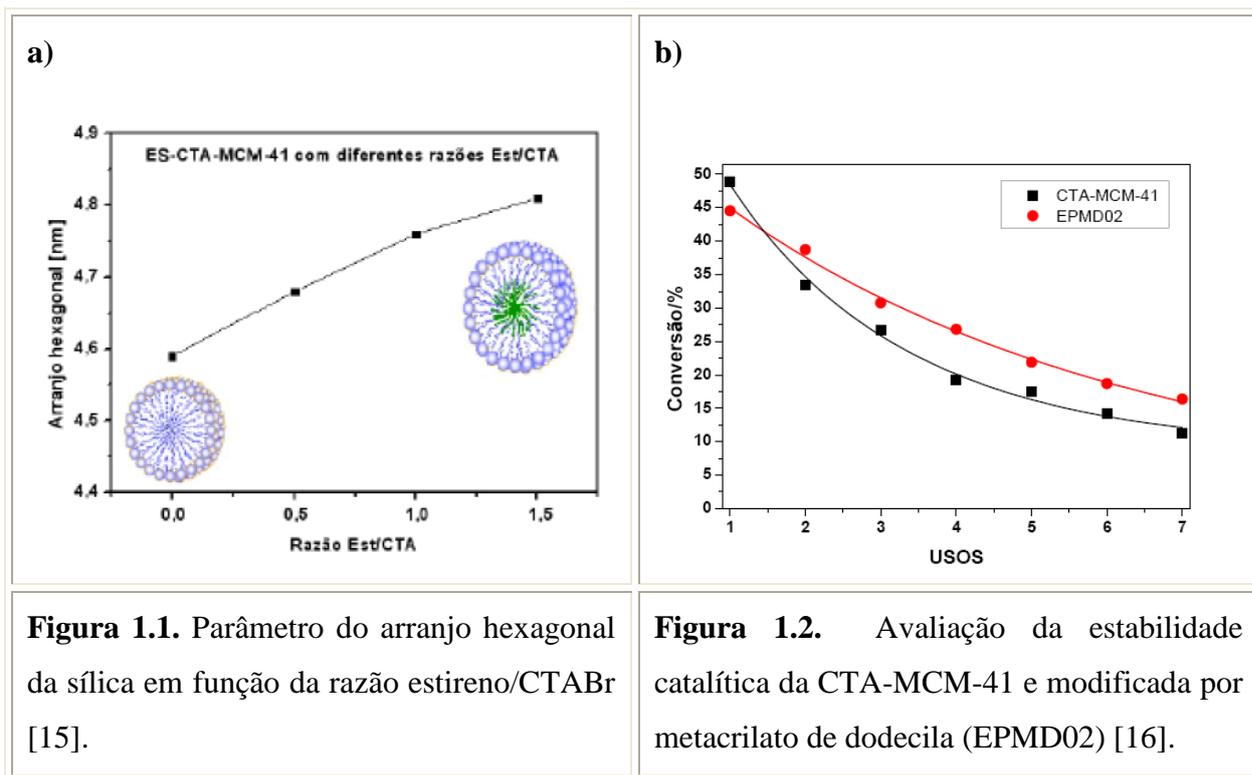
Fabiano e colaboradores [14] apresentaram uma nova tecnologia envolvendo catalisadores heterogêneos com força básica suficiente para realizar a transesterificação de óleos vegetais em condições amenas. Os catalisadores híbridos do tipo peneiras moleculares da família M41S (CTA-MCM-41, CTA-MCM-48 e CTA-MCM-50) foram sintetizados e utilizados, sem modificação, em reações de transesterificação com monoésteres e óleo vegetal. Os resultados mostram que catalisadores atingem conversões em torno de 96 % na transesterificação de óleo de canola (razão óleo/álcool = 1/18) a 79 °C, porém a atividade é reduzida no reuso do catalisador. Essa perda tem sido associada à lixiviação dos cátions CTA, hidrólise e a protonação do ânion silóxi, diminuindo assim o número de sítios catalíticos, representada na Equação 1.



Essas pesquisas geraram dois pedidos de patente brasileiros PI0803611-0 intitulado “Processo catalítico a base de peneiras moleculares para reação de transesterificação” e

PI1002575-8 A2 intitulado “Processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada”.

Estudos vêm sendo motivados com o propósito de melhorar a estabilidade catalítica. Nos trabalhos desenvolvidos por Cruz [15] e Araújo [16], os autores realizaram modificações na síntese da MCM-41 através do encapsulamento do poliestireno e polimetacrilato, respectivamente. Esse procedimento gerou sílicas com maior diâmetro de poros, como pode ser visto na Figura 1.1, que ilustra o aumento do arranjo do parâmetro hexagonal das sílicas na medida em que se aumentou a concentração de estireno na mistura reacional [15]. Além disso, a presença de polímeros no interior dos canais da sílica promoveu uma melhora na estabilidade catalítica durante o reuso na reação de transesterificação [16], conforme apresenta a Figura 1.2.



1.2 – Objetivos

O catalisador foi o objeto principal desse trabalho e sua aplicação na reação modelo de transesterificação entre o acetato de etila e metanol. Deste modo, os objetivos foram traçados a partir de um agente motivacional que foi o conhecimento prévio de que o catalisador destinado à reação perdia sua atividade a partir do segundo uso. Diante desse contexto seguem os objetivos pretendidos

Sintetizar novos materiais com fase MCM-41 contendo acrilatos e poliacrilatos no interior dos canais que estão ocluídos com o cátion orgânico cetiltrimetilamônio (CTA). Para isso, realizar a polimerização dos monômeros contidos nas micelas utilizando a radiação ultravioleta curto (UVC) através das metodologias:

- ✓ Polimerização em emulsão e
- ✓ Irradiação pós-síntese.

Comprovar a presença de monômeros e polímeros no interior das micelas:

Acrilato de metila, butila, octila e dodecila;

- ✓ Espalhamento de raios X a ângulos pequenos-SAXS.

Modificar a CTA-MCM-41 com monômeros e polímeros acrílicos a partir das seguintes metodologias desenvolvidas:

- 1) Encapsulamento de micelas contendo monômero,
- 2) Encapsulamento de micelas contendo polímeros através da polimerização em emulsão,
- 3) Irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado.

Desse modo, investigar se ocorreu a polimerização dos acrilatos nos canais da CTA-MCM-41e se esta melhorou a estabilidade catalítica destas novas sílicas obtidas e aplicadas na reação modelo de transesterificação entre o acetato de etila e metanol.

E finalmente, estudar a influência das variáveis de síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41 na estabilidade catalítica, a partir de método reportado:

- ✓ Temperatura de síntese,
- ✓ Razão molar de sílica (ortossilicato de tetraetila, TEOS) e
- ✓ Razão molar de surfactante/Si (brometo de cetiltrimetilamônio, CTABr).

CAPÍTULO 2

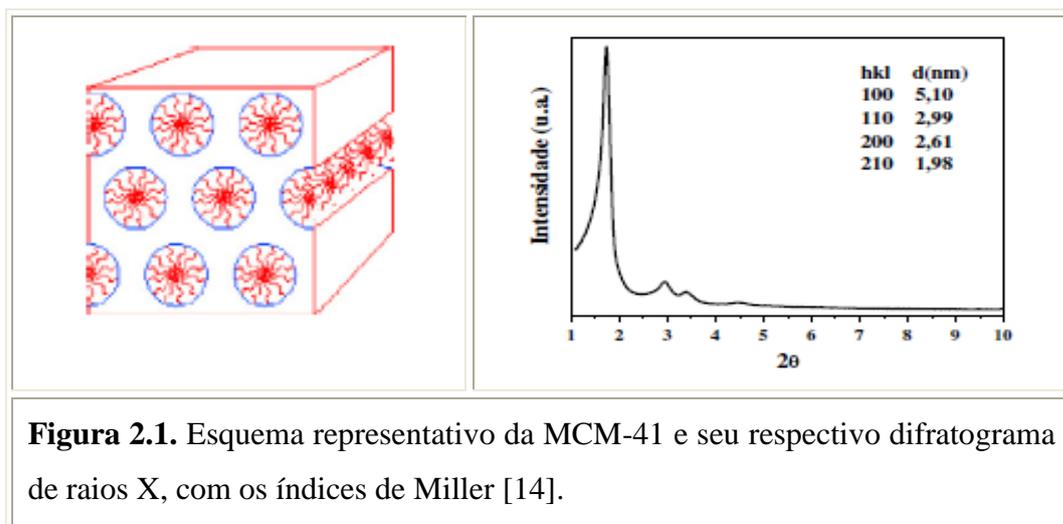
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Materiais Mesoporosos tipo M41S

Em 1992 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* publicaram a síntese de uma família de materiais mesoporosos chamado de MCM (*Mobil Composition Matter of number n*) [17] ou também designada como família M41S (*Mobil 41: Synthesis*) [18]. Esses materiais inovaram ao possibilitar o ajuste das suas propriedades catalíticas, da atividade, da seletividade e da estabilidade, por meio do controle da composição química e por modificações nas sínteses.

Os materiais da família M41S exibem tipicamente três membros [14], conforme mostram as Figuras 2.1; 2.2 e 2.3:

- a) O primeiro deles, e de síntese mais simples é um arranjo hexagonal de tubos paralelos (Figura 2.1); esse membro é chamado de MCM-41 (*Mobil Composition of Matter of number 41*).



- b) Outro membro é formado por tubos organizados em um arranjo cúbico, MCM-48 (Figura 2.2):

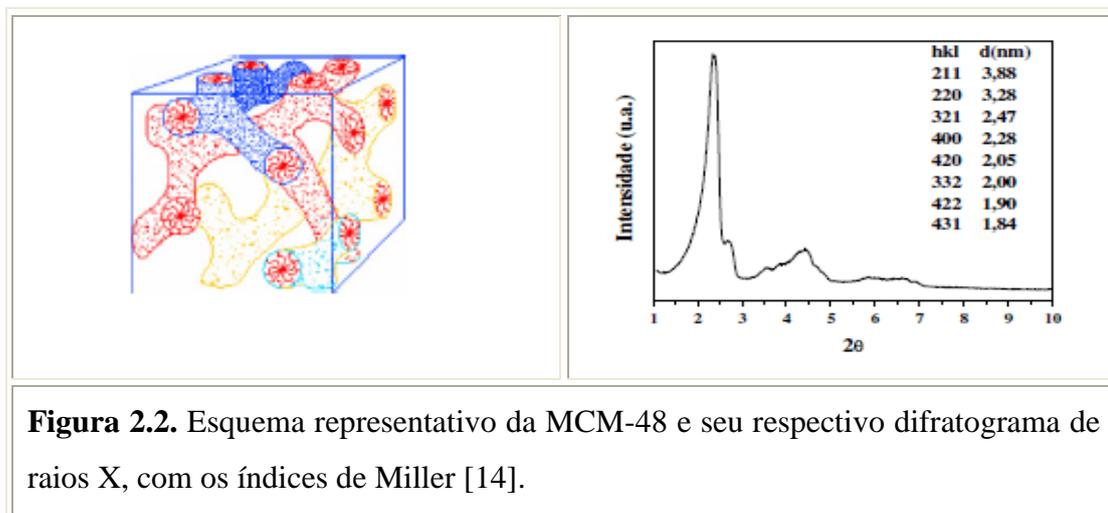


Figura 2.2. Esquema representativo da MCM-48 e seu respectivo difratograma de raios X, com os índices de Miller [14].

- c) O terceiro membro dessa família é o sólido lamelar (Figura 2.3), apresenta um sistema bidimensional de camadas de sílicas alternadas por camadas duplas de surfactantes.

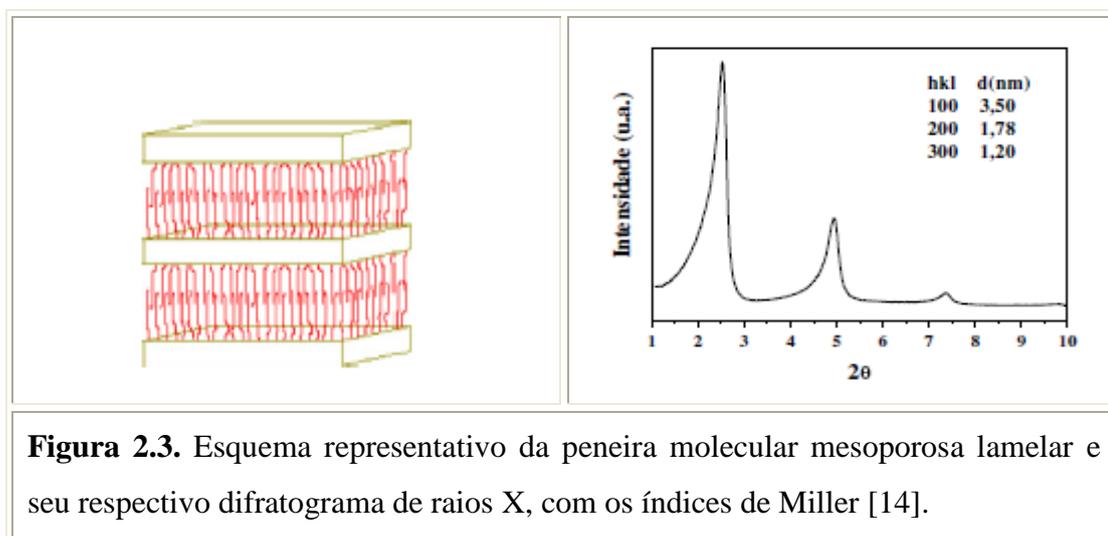


Figura 2.3. Esquema representativo da peneira molecular mesoporosa lamelar e seu respectivo difratograma de raios X, com os índices de Miller [14].

Os materiais M41S, diferente das zeólitas, possuem as paredes amorfas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica não possuem uma distribuição regular no espaço [19]. É importante mencionar, entretanto, que esses não são materiais completamente não organizados: existe uma organização hexagonal entre os tubos, que define a MCM-41, e uma organização cúbica entre os poros, que define a MCM-48, por exemplo.

Constata-se que as zeólitas empregadas como catalisadores industriais, geralmente, apresentam poros na faixa de microporos e não permitem o processamento de moléculas de grandes diâmetros cinéticos, como por exemplo, as moléculas de óleos e gorduras para transesterificação e assim, para a produção do biodiesel. Para viabilizar o processamento dessas moléculas podem-se empregar peneiras moleculares mesoporosas com diâmetros de 2 a 50 nm. Dentre as peneiras moleculares mesoporosas destaca-se a MCM-41, que tem despertado grande interesse no meio científico e tem sido muito estudada devido às suas possibilidades de aplicação em processos químicos. Exemplo:

- Separação de proteínas;
- Seletividade na absorção de grandes moléculas em efluentes;
- Destilação de óleos crus, principalmente, como adsorvente e catalisador.

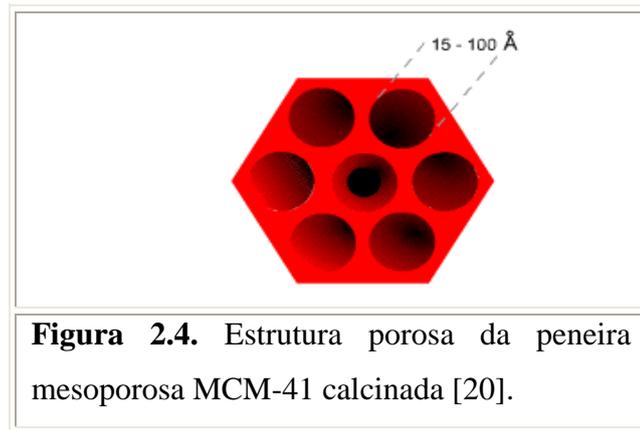
Segundo Beck e colaboradores [18], a diferença entre esses materiais da mesma família é determinada pela relação surfactante/silício e ressaltaram que: MCM-41 é formada quando essa relação (surfactante/silício) é menor que 1. O difratograma da MCM-41, conforme mostra a Figura 2.1, apresenta dois picos principais (100) e (110) e picos secundários (200) e (210). Os planos secundários são um indicativo que a fase MCM-41 foi formada e está muito bem estruturada.

A fase cúbica MCM-48 forma-se na composição inferior e a fase lamelar superior do seguinte intervalo: $1,2 < \text{surf/Si} < 2$.

Ademais, as principais características da MCM-41 com estrutura porosa (calcinada) são [20]:

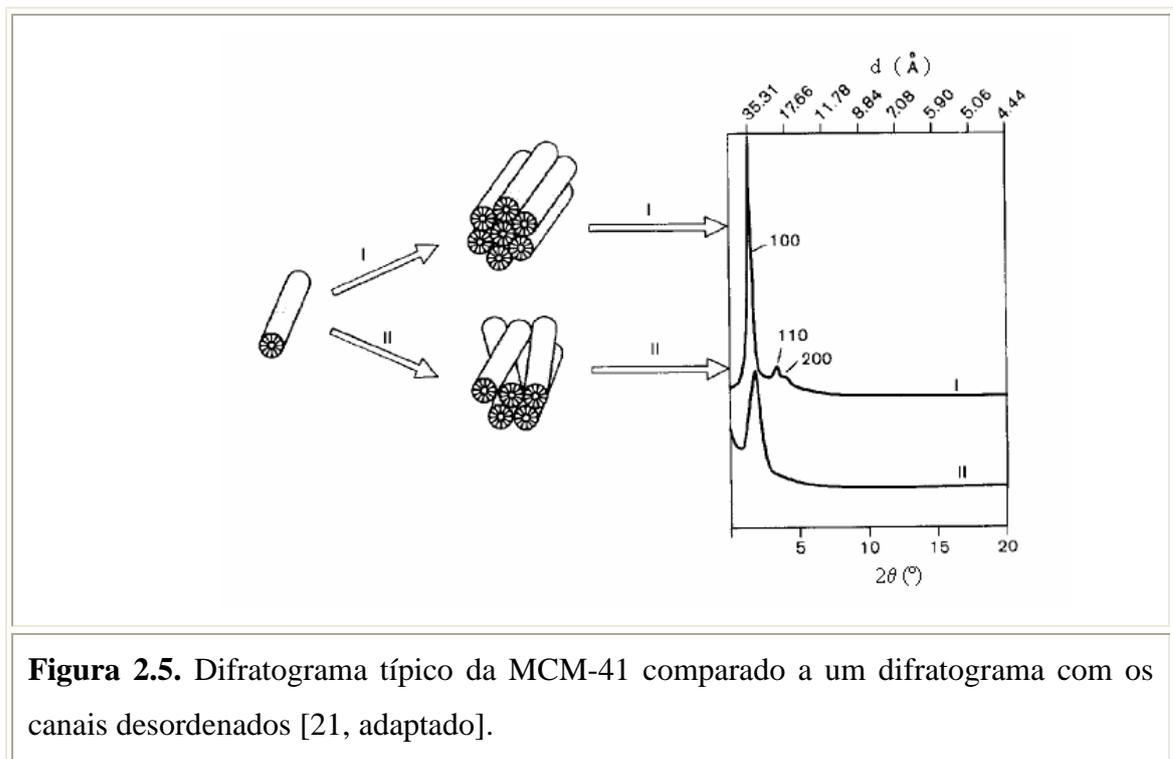
- Sistema de poros cilíndricos e organizados hexagonalmente;
- Diâmetro de poros entre 1,5 – 10 nm;
- Volume de poro maior que $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$;
- Elevada área superficial específica ($700 - 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
- Alta capacidade adsortiva (64 % m/m de benzeno a 298 K e 59 Torr).

A Figura 2.4 apresenta a estrutura da MCM-41, com seus canais hexagonais direcionados ao longo do eixo dos canais.



A Figura 2.5 apresenta os difratogramas que podem ser obtidos dependendo do ordenamento da estrutura hexagonal [21]:

- Verifica-se em (I) os canais bem organizados, em um acoplamento com ótima simetria dos canais, o que produz um difratograma com picos nítidos e bem definidos, que podem apresentar inclusive os picos secundários;
- Em (II) a estrutura hexagonal não se encontra muito bem organizada, obtendo-se conseqüentemente um difratograma com menor definição; o pico principal apresenta-se menos intenso e mais alargado, sem a presença de picos secundários.



2.2 – Síntese da CTA-MCM-41

A síntese típica da CTA-MCM-41 envolve os seguintes reagentes:

Fonte de silício: tem como função servir de unidade de construção das paredes do material mesoporoso. As fontes mais conhecidas são: sílica pirolisada (Aerosil), ortossilicato de tetraetila (TEOS), silicato de sódio, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, etc. Com o objetivo de reduzir custos, ou para o emprego em processos que não necessitam de tanta pureza, fontes alternativas de sílica também podem ser empregadas, tais como metacaulim, cinzas de carvão, cinza da casca de arroz, diatomita e pucimita, dentre outras [22]. A cinética da solubilização dos materiais é muito importante, pois a construção da fase mesoporosa depende da disponibilidade das espécies monoméricas ou oligoméricas de silicato pela fonte de sílica, determinando o grau de organização do material final, o tempo e a temperatura de síntese [23].

Surfactante: são moléculas que apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas, que em concentrações adequadas formam as micelas que servem como direcionadores na formação da estrutura dos mesoporos [19].

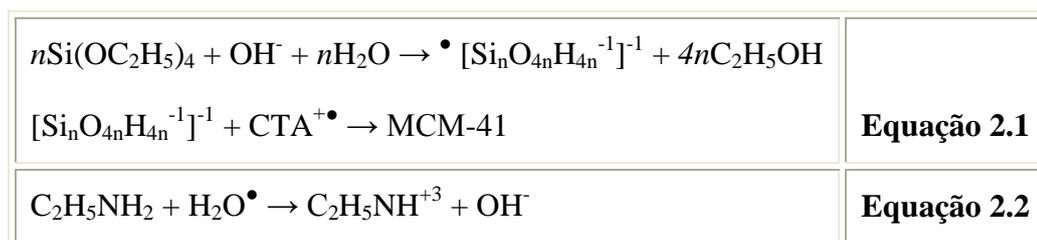
A Tabela 2.1 apresenta alguns surfactantes testados por Beck e colaboradores [18]:

Tabela 2.1. Surfactantes empregados para a síntese da MCM-41 [18].		
Valor de n	Símbolo	Cátion Surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$
8	OTMA	Octiltrimetilamônio
9	NTMA	Noniltrimetilamônio
10	DECTMA	Deciltrimetilamônio
12	DODTMA	Dodeciltrimetilamônio
14	TDTMA	Tetradeciltrimetilamônio
16	HDTMA ou CTMA	Hexadeciltrimetilamônio

Atualmente, o hexadeciltrimetilamônio, também chamado de cetiltrimetilamônio (CTMA), nas suas formas de cloreto, brometo ou hidróxido têm sido os mais abundantemente utilizados nas pesquisas.

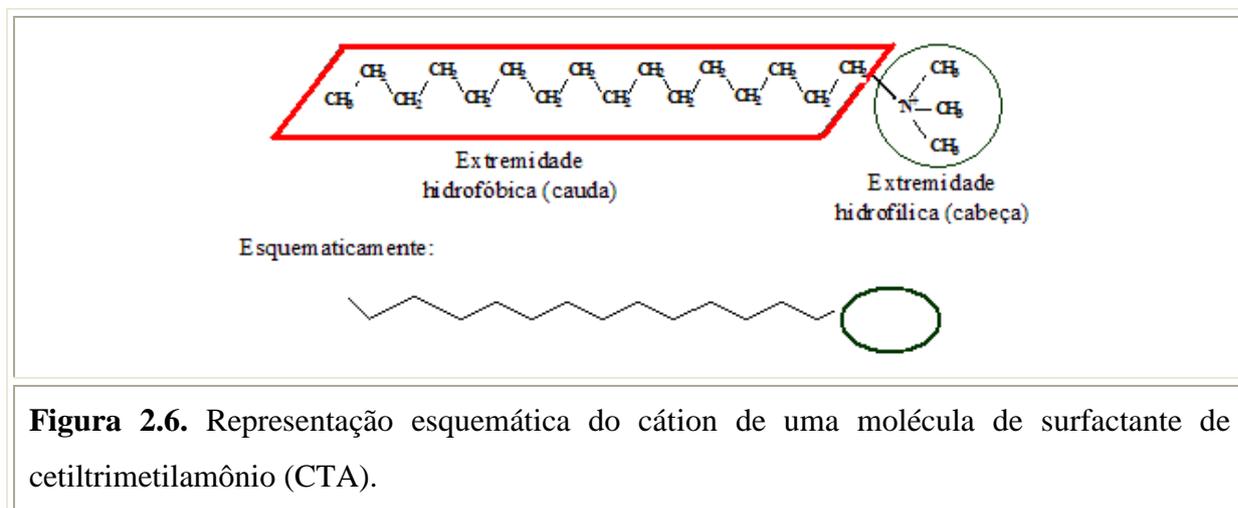
Fonte de Hidroxila (OH⁻): podem ser várias bases orgânicas ou inorgânicas. O hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) [23], por exemplo, além de fornecer hidroxilas para o meio reacional, o seu cátion orgânico auxilia na formação das unidades básicas de construção de sílica. Pode-se usar também o NH₄OH como fonte de OH⁻, porém o cátion amônio não é muito efetivo na formação das unidades básicas. O pH do meio está relacionado à solubilização da sílica e ao comportamento das espécies em solução [23].

A presença de outras bases fracas, como metilamina, dimetilamina, etilamina edietilamina em água foram analisadas [22], constatou-se a formação de materiais tipo MCM-41 com maiores áreas específicas e estabilidade hidrotérmica, se comparados à síntese empregando NaOH como agente mineralizador, isto porque os álcalis consumidos na reação, Equação 2.1, da base com o TEOS, são parcialmente reabastecidos pelo deslocamento do equilíbrio para a formação de OH⁻, Equação 2.2, e o pH é mantido. Sob estas condições, os íons silicato formadores das paredes da MCM-41 podem se polimerizar com um maior grau de uniformidade [22].

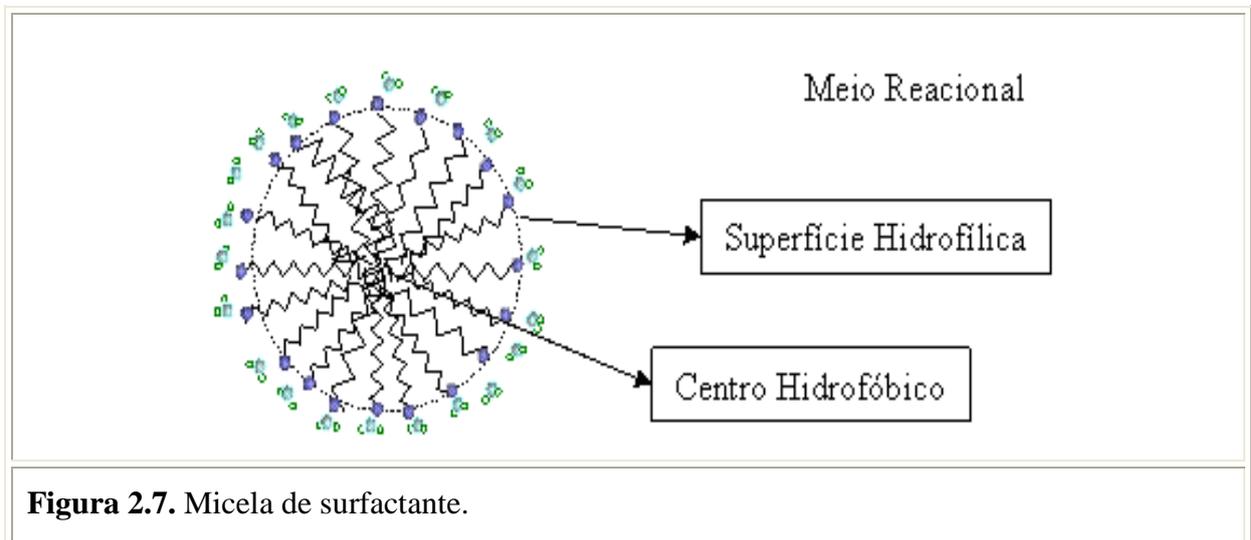


➤ A função do surfactante na síntese da CTA-MCM-41

Um surfactante é uma molécula que apresenta um grupo hidrofílico e outro hidrofóbico, como ilustrado na Figura 2.6.



O surfactante em solução assume a disposição mais favorável a sua característica bifuncional, agrupando-se de modo que as caudas hidrofóbicas se direcionam para o centro e as extremidades hidrofílicas para a superfície, formando estruturas denominadas micelas, que estão ilustradas esquematicamente na Figura 2.7.



Os surfactantes se dissolvem em água, a partir de uma concentração chamada concentração micelar crítica. Constituída de 50 a 120 monômeros, estas micelas se formam a partir uma determinada solubilidade em conjunto com uma temperatura específica, denominada “temperatura de Kraff”, a qual o surfactante é suficientemente solúvel para formar micelas [22].

As micelas podem se agregar em esferas, cilindros ou em forma de bicamadas ou lamelas. Esta tendência do surfactante pode ser definida pelo parâmetro de empacotamento local efetivo g [24], apresentada pela equação 2.3:

$g = \frac{V}{a_0 l}$	Equação 2.3
-----------------------	--------------------

Em que:

V : representa o volume total da cadeia de surfactante, co-solvente ou molécula orgânica entre as cadeias de surfactante;

a_0 : representa a área efetiva dos grupos da cabeça, presentes na superfície micelar;

l : representa o comprimento das cadeias de surfactante.

O parâmetro de empacotamento pode ser considerado como um dos primeiros esforços de explicar a estrutura do produto e as transformações de fases da MCM-41. Esse parâmetro depende da geometria molecular do surfactante, do tamanho da cadeia hidrofóbica e do tamanho do grupo polar da cabeça, como observado na Figura 2.8 [24].

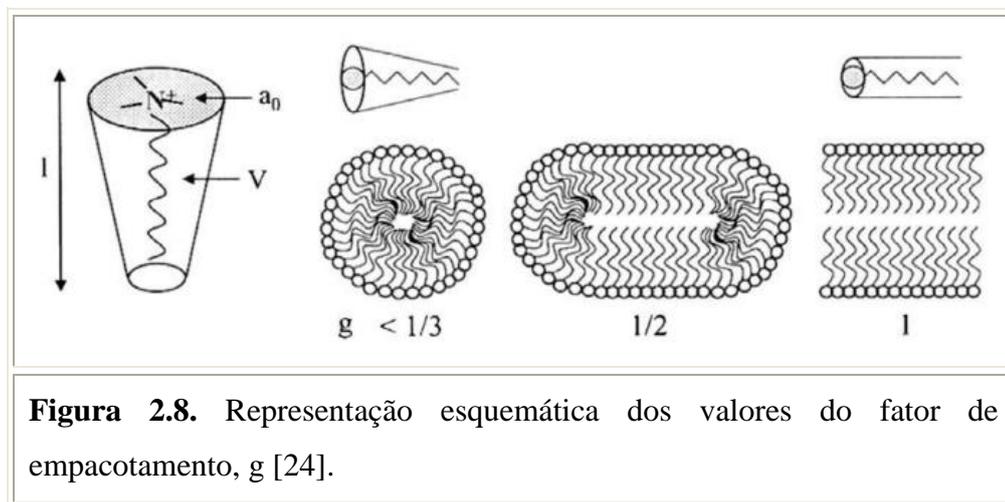


Figura 2.8. Representação esquemática dos valores do fator de empacotamento, g [24].

A fase mesoporosa em função dos valores do fator de empacotamento pode ser resumida na Tabela 2.2. O fator de empacotamento envolve o balanço entre forças hidrofílico-hidrofóbicas, por consequência, descreve a tendência das cadeias alquílicas de minimizar o contato com as moléculas de água e de maximizar suas interações orgânicas. As interações de Coulomb entre os grupos da cabeça também estão incluídas. Salienta-se que energias de solvatação que afetam a maneira como as moléculas de surfactante irão se organizar em meio aquoso não são levados em conta pelo fator de empacotamento [24].

Tabela 2.2. Valores do fator de empacotamento em função da fase mesoporosa [24].	
Fator de empacotamento (g)	Fase Mesoporosa
1/3	Cúbica
1/2	Hexagonal
1/2 - 1/3	Cúbica
1	Lamelar

Em um primeiro instante as micelas se organizam em formas esféricas e, posteriormente à medida que se aumenta a concentração de surfactante no meio, as micelas se

fundem formando bastonetes, como mostra a Figura 2.9. Estes darão origem aos canais da MCM-41. Os bastonetes são organizados em uma estrutura estável, onde há completa compensação de forças, adquirindo um arranjo hexagonal [25].

Segundo Beck e colaboradores [18], o aumento do número de átomos de carbono provoca o aumento do diâmetro molecular até um limite em que a cauda hidrofóbica começa a rotacionar em torno de seu eixo, dando origem a uma cadeia retorcida e não mais uma cadeia aproximadamente linear.

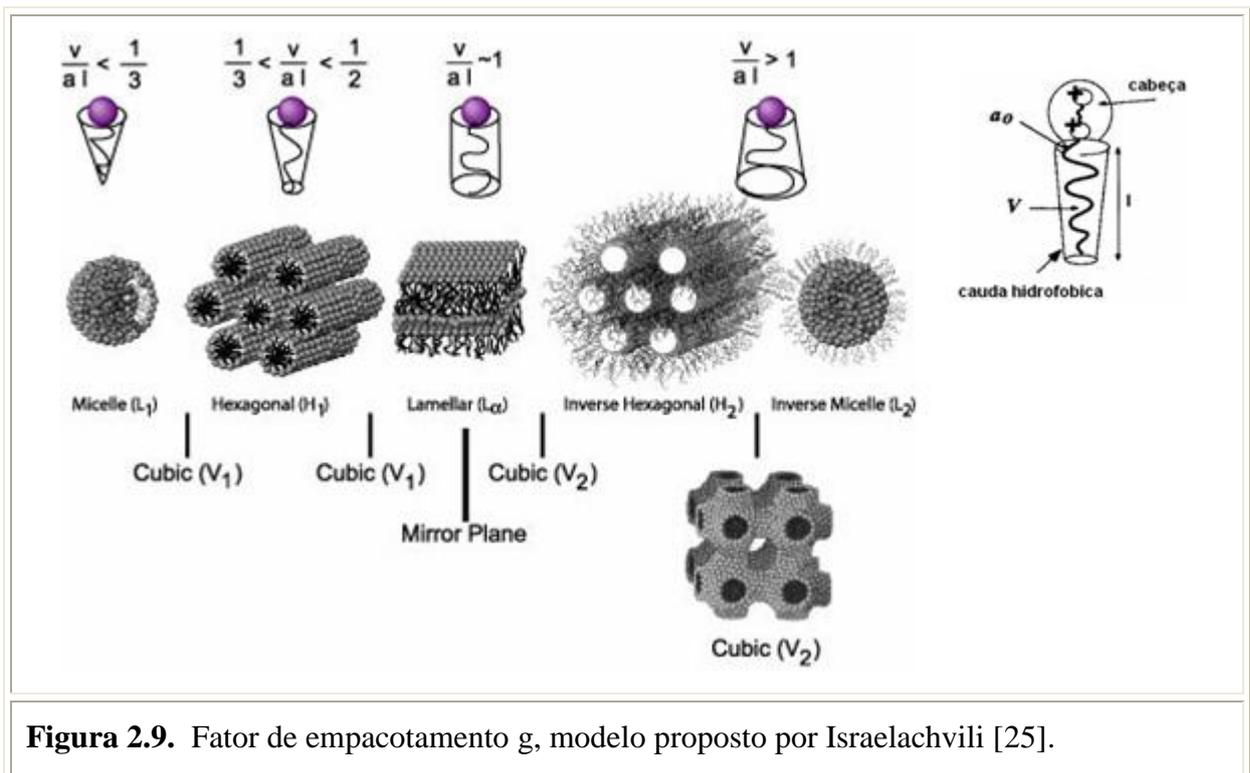


Figura 2.9. Fator de empacotamento g , modelo proposto por Israelachvili [25].

A síntese da MCM-41 com relação ao surfactante depende principalmente de:

Comprimento de sua cadeia carbônica: determinará o diâmetro das micelas e conseqüentemente o diâmetro dos poros do material sintetizado. A Tabela 2.3 mostra que aumentando o comprimento da cadeia carbônica (n), acarreta no aumento do tamanho da micela. Sendo d_{100} a distância interplanar do plano (100) por DRX.

Tabela 2.3. Efeito do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante nos parâmetros d_{100} [18].

Comprimento da cauda do surfactante $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ n =	d_{100} (nm)
8	2,7
9	2,8
10	2,9
12	2,9
14	3,3
16	3,5

Concentração de surfactante em meio aquoso: sua quantidade influi na morfologia, rendimento e ordenamento do material; está também relacionada à mobilidade e solubilidade das espécies;

Condições de reação: diversas variáveis influem na síntese e no rendimento do material (temperatura, agitação, ordem de adição de reagentes, etc.).

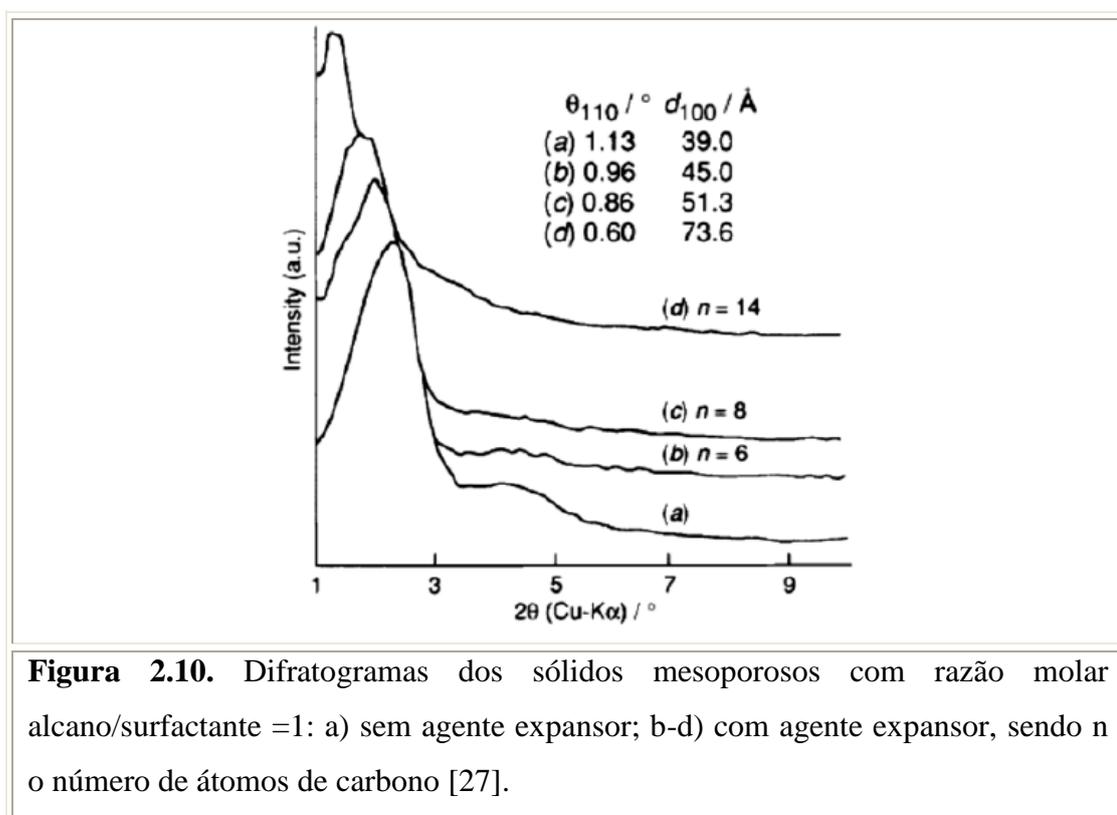
2.3 - Variação das condições de síntese

Diversos autores estudaram a expansão dos mesoporos da MCM-41 por meio da variação das condições de síntese.

Cheng e colaboradores [23] observaram o aumento do arranjo mesoporoso hexagonal (a_H) de 4,63 para 5,13 nm e da distância interplanar de 4,01 a 4,44 nm com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 70 a 150 °C e tempo fixo de 2 dias. Em 2 dias e a uma temperatura de 150 °C, o diâmetro médio de poro obtido foi de 3,25 nm. Para tempos acima de 3 dias a MCM-41 tende para a fase lamelar. A composição do meio reacional utilizada foi: 1 SiO₂: 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H₂O, a fonte de silício empregada foi a sílica pirolisada e cetiltrimetilamônio como surfactante.

Mokaya [26] estudou a influência do tempo de tratamento térmico na morfologia do material e verificou que o aumento do tempo (2 a 7 dias) a temperatura constante de 150 °C, o parâmetro a_H aumentou de 4,94 até 7,07 nm e a distância interplanar de 4,28 até 6,12 nm. Os reagentes e a composição utilizados foram os mesmos de Cheng *et al.* [23]

Ulagappan e Rao [27] utilizaram alcanos lineares (C_nH_{2n+2}) com $5 < n < 20$, como agentes expansores dos canais da MCM-41. Os picos nos difratogramas (Figura 2.10) referentes ao plano (100) foram deslocados para ângulos pequenos, provocando um aumento nas distâncias interplanares (d_{100}).



Ulagappan e Rao [27] propuseram um modelo de como as micelas estão dispostas juntamente com seus agentes expansores. Esse esquema pode ser verificado na Figura 2.11. Dessa maneira, verificaram que para alcanos com $n < 9$, as moléculas não contribuíram para um aumento significativo da micela, pois elas se localizavam entre as caldas das mesmas. Já para alcanos superiores ($n \geq 9$), ocorreu aumento significativo na distância interplanar. Os autores sugeriram que esses expansores se concentram no núcleo, alinhando-se com as caldas do surfactante e, portanto contribuindo de forma bastante significativa na expansão.

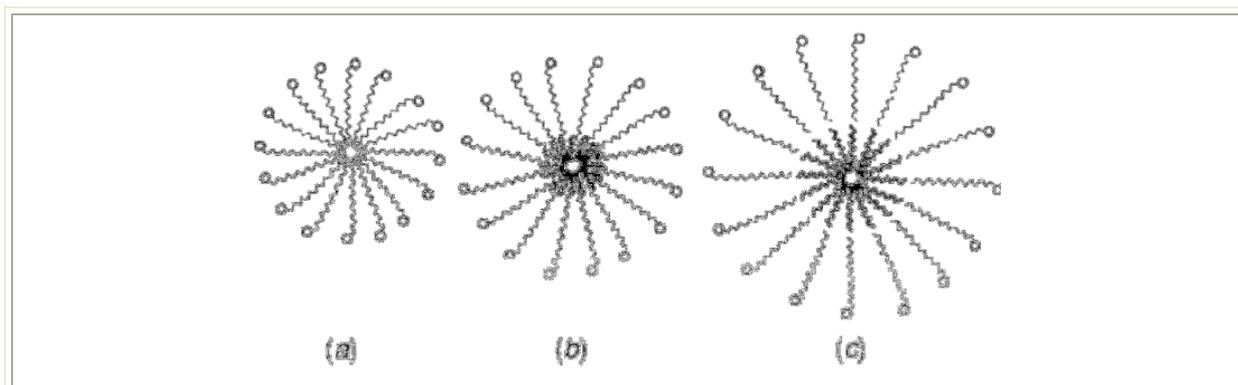


Figura 2.11. Configuração das micelas: a) sem agente expensor; b-c) usando alcanos como agente expensor [27].

Diversos pesquisadores têm se dedicado ao estudo da preparação da MCM-41 [23,28] modificando os métodos de síntese conhecidos ou desenvolvendo novos métodos, com a finalidade de aumentar a sua organização estrutural, aumentar sua resistência ao vapor, diminuir os custos de produção e melhorar a atividade catalítica, buscando assim, soluções para viabilizar a aplicação industrial.

2.4 – Basicidade dos materiais mesoporosos contendo cátions orgânicos

Os materiais mesoporosos, em especial a CTA-MCM-41 que contém cátion orgânico apresenta potencial para ser utilizada na catálise básica. As técnicas de ^{29}Si MAS NMR (*nuclear magnetic resonance*) e O1s XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) demonstraram que o sítios ativos são os ânions siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$), associados ao direcionador estrutural ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+$). Como os mesoporos estão ocluídos, a reação ocorre na boca dos poros e na superfície externa [13,29]. A Figura 2.12 mostra o esquema da sílica MCM-41 com seus poros ocluídos, ou seja, tal como sintetizada, sendo denominada de CTA-MCM-41.

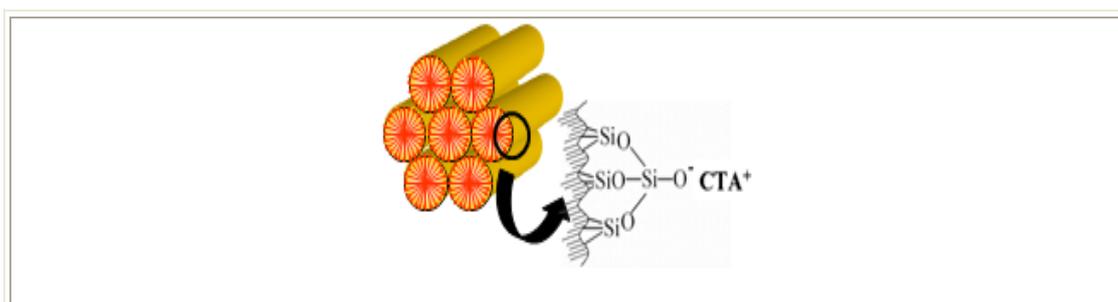


Figura 2.12. Sílica mesoporosa CTA-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA [19].

Martins e colaboradores [13] estudaram a reação de condensação de Knoevenagel, entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, em diferentes temperaturas, utilizando o catalisador básico CTA-MCM-41. Os resultados são apresentados na Figura 2.13. Observou-se uma alta conversão proporcionada pelo catalisador nesta reação até mesmo a 10 °C.

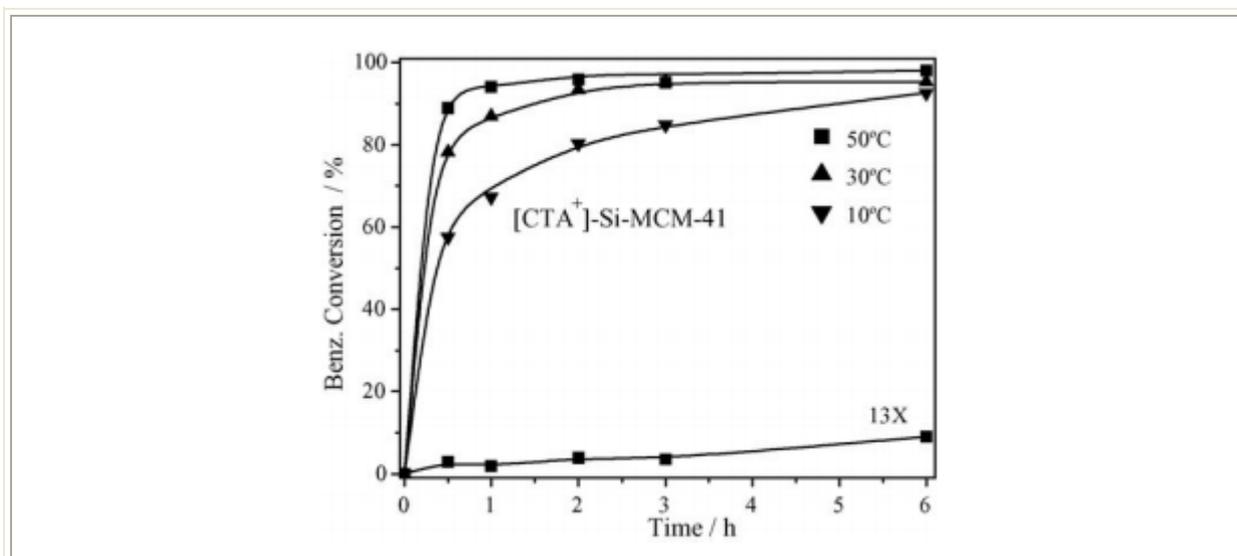


Figura 2.13. Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador CTA-MCM-41 [13].

Ao empregar a CTA-MCM-41 na condensação de Knoevenagel, reações que envolvem uma etapa de abstração protônica pelos sítios básicos, foram obtidas altas conversões a baixa temperatura. Esse resultado apresenta uma melhoria significativa, em comparação aos resultados obtidos à temperatura de 80 °C, normalmente utilizada para esta reação quando se emprega zeólitas básicas - faujasitas com baixa razão Si/Al e contendo céσιο [30]. O emprego de baixas temperaturas é muito importante, não só pela economia de energia nos processos industriais, mas também pela eliminação de subprodutos.

Martins e Cardoso [31] analisaram a influência do comprimento da cadeia carbônica do cátion orgânico C_nTA (10 ≤ n ≤ 16) na atividade catalítica da C_nTA-MCM-41. Verifica-se na Figura 2.14 que o aumento do comprimento da cadeia do cátion C_nTA provocou um aumento na atividade do catalisador por apresentar maior grau de organização da estrutura hexagonal (Figura 2.15.a).

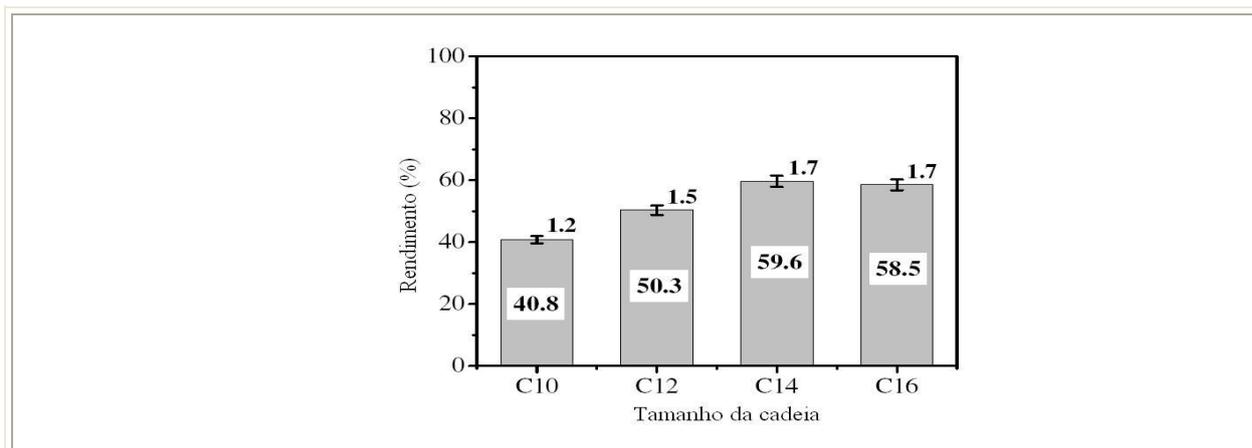


Figura 2.14. Conversão do butiraldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador contendo diferentes tensoativo CnTA-MCM-41, n = 10, 12, 14 e 16 [30].

Nota-se a CTA-MCM-41 na Figura 2.15 apresentando-se com diferente grau de organização na estrutura hexagonal [31], (a) material com alta organização, (b) ao contrário do material com menor organização. Essa organização (a) proporcionou maior quantidade de boca de poros espalhadas pela superfície, sobre as quais ocorre a catálise, resultando em uma maior atividade [31].

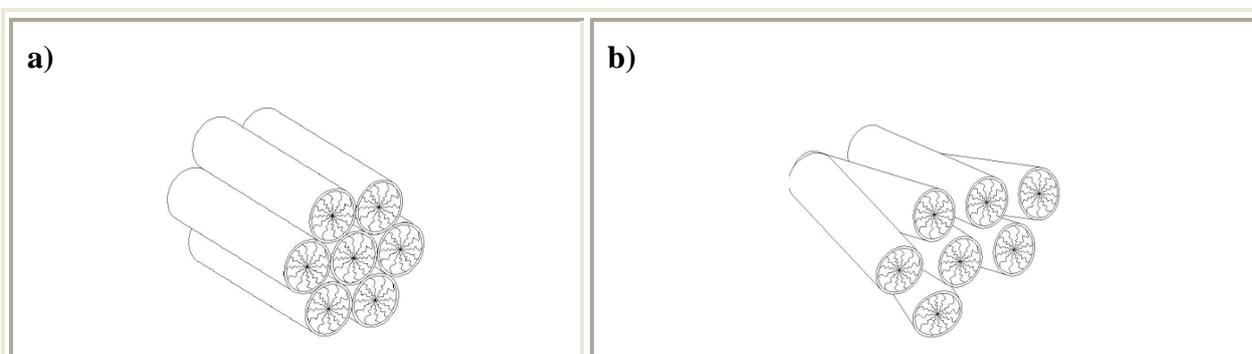


Figura 2.15. Organização de uma sílica mesoporosa (a) CTA-MCM-41 (b) material com baixa organização [31].

Verificou-se, na Figura 2.16 a, que com o aumento do tamanho do cátion orgânico obteve-se uma maior atividade catalítica dos materiais, agora para a reação de transesterificação [32]. Resultados semelhantes foram obtidos por Martins e colaboradores [31] na conversão da reação de condensação de Knoevenagel (Figura 2.14). De acordo com estes autores a atividade está relacionada à quantidade de poros sobre a superfície dos catalisadores, assim os materiais com maiores organizações apresentam maiores atividades,

conforme observado na Figura 2.15a. Pelos difratogramas de raios X (Figura 2.17 b) foi possível perceber o deslocamento dos picos para ângulos maiores, o que caracteriza a contração dos poros dos materiais à medida que diminuiu o comprimento da cadeia do surfactante [32].

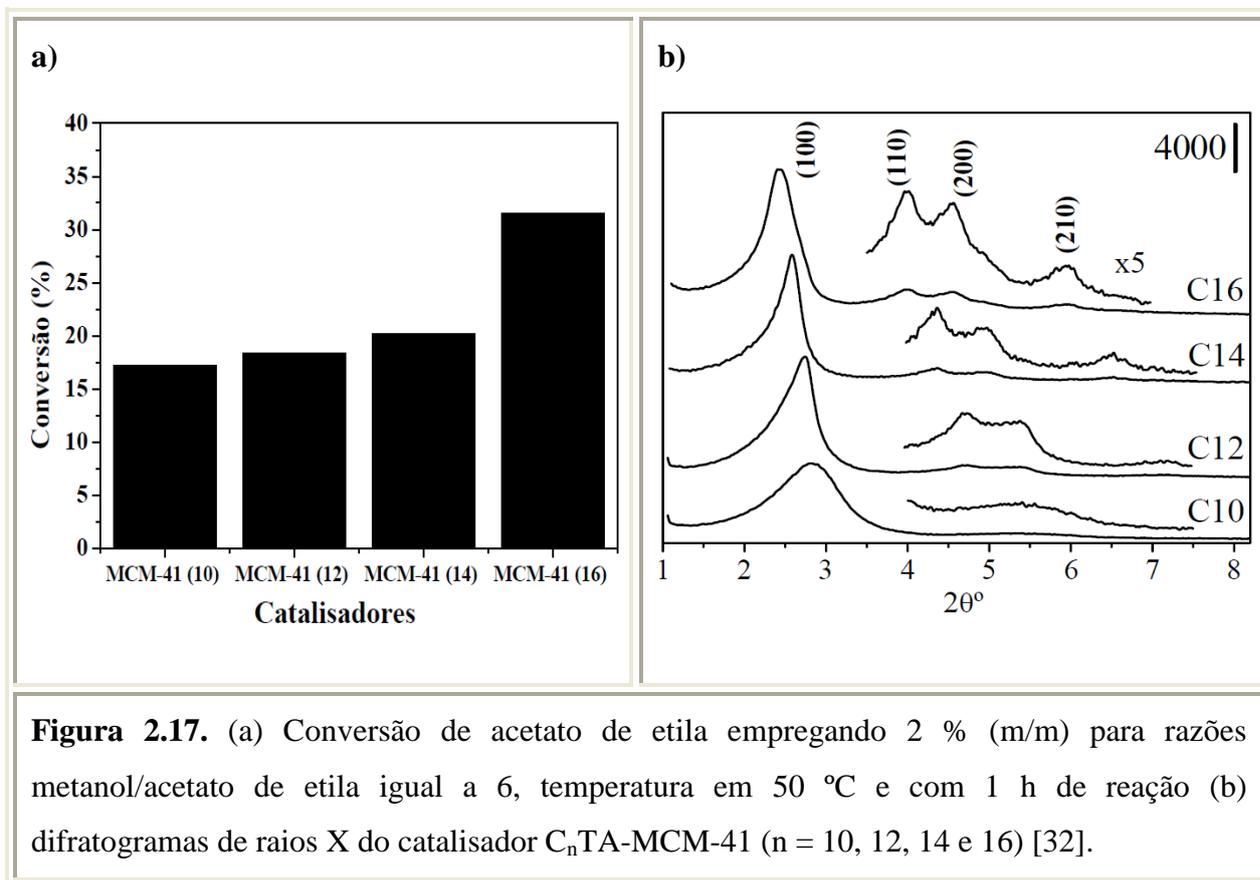


Figura 2.17. (a) Conversão de acetato de etila empregando 2 % (m/m) para razões metanol/acetato de etila igual a 6, temperatura em 50 °C e com 1 h de reação (b) difratogramas de raios X do catalisador C_n TA-MCM-41 ($n = 10, 12, 14$ e 16) [32].

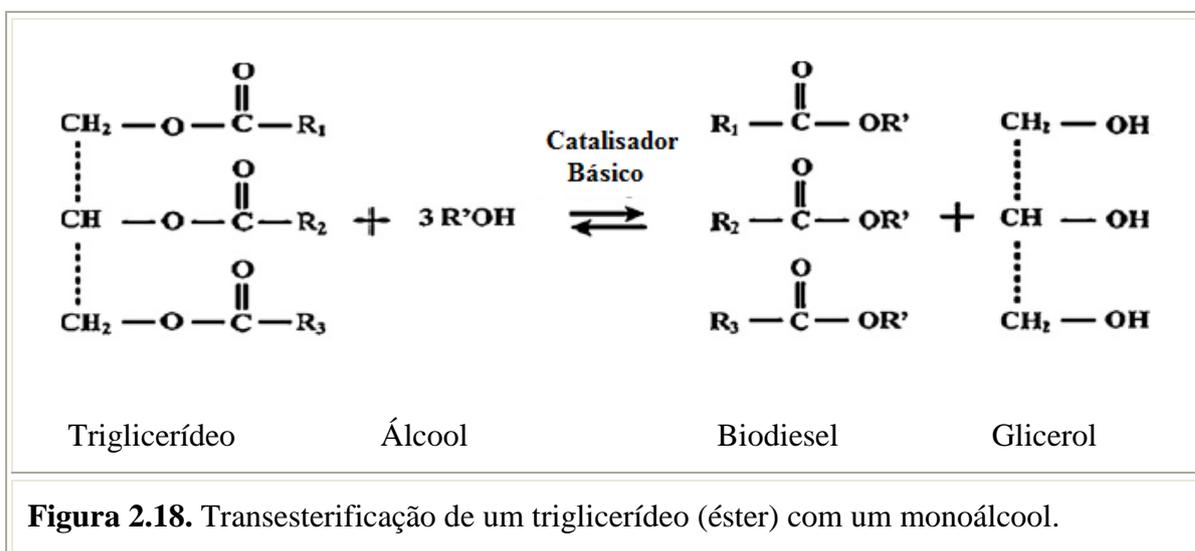
2.5 – Produção de biodiesel via transesterificação

A transesterificação é o processo predominante usado na produção comercial de biodiesel. Consiste de reações reversíveis em série, nas quais um triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) reage com um álcool de cadeia curta formando ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. A massa molecular desses monoésteres produzidos é próximo ao do diesel, podendo ser utilizado em automóveis e qualquer outro veículo com motor do ciclo diesel. A Figura 2.18 apresenta a reação global de transesterificação.

O governo brasileiro, objetivando a implementação técnica e econômica de forma sustentável para a produção do biodiesel, publicou em 2005 a lei nº 11.097, que estabelece a

obrigatoriedade de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. O percentual inicial obrigatório foi de 2 %, três anos após a publicação da referida lei e de 5 %, oito anos após a mesma. Nesse mesmo ano, foi publicado o decreto nº 5.448 que já autorizou a adição e antecipou para 2 % (B2) a ser comercializado.

Em julho de 2008, o governo brasileiro publicou a lei que tornou obrigatória a adição 3 %. Em julho de 2009 esse percentual aumentou para 4 % (B4) e o percentual obrigatório de 5 % para o ano de 2013 de biodiesel (B5) foi antecipado para janeiro de 2009. Essa tendência de acréscimos tende a continuar, uma vez que, segundo a Conferência BiodieselBR 2010 realizada em outubro preveem a possibilidade da utilização do B7.



A estequiometria da reação de transesterificação requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Na prática, um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio da reação na direção dos produtos e facilitar a separação de fases da mistura biodiesel/glicerol [33].

Os principais fatores que influenciam na transesterificação são a razão molar álcool/triglicerídeo, tipo de álcool, tipo e concentração de catalisador, condições de reação (temperatura, pressão, agitação) e o grau de refinamento do óleo vegetal (teor de água e ácidos graxos livres) [34].

Com relação ao tipo de álcool, o metanol e etanol são os mais estudados, sendo o metanol largamente empregado nos processos industriais devido ao seu baixo custo e alta

reatividade. O metanol, no entanto, é um composto tóxico e de origem não renovável. Além disso, o Brasil importa praticamente todo o metanol consumido no país [34].

O etanol apresenta menor reatividade que o metanol para a transesterificação. Ademais, o etanol deve ser usado na forma anidra, o que eleva seu custo e limita a sua aplicação comercial [24]. Por outro lado, o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis e essa importante característica tem contribuído para o desenvolvimento do processo de etanólise de óleos vegetais [35]. O Biodiesel produzido por essa rota é um combustível totalmente obtido de biomassa renovável. Especificamente no Brasil, a rota etílica é justificada pelo grande potencial de biomassa renovável e o desenvolvimento da tecnologia de obtenção de etanol a partir da cana-de-açúcar. De fato, o Brasil é o único país que já produz biodiesel via etanólise [34].

➤ Transesterificação via catálise básica heterogênea

Fabiano e colaboradores [14] em um trabalho pioneiro sintetizaram e utilizaram catalisadores heterogêneos que pertencem à família M41S nas reações de transesterificação com monoésteres e também óleos vegetais. Os resultados (Tabela 2.4) mostraram que os catalisadores atingem conversões em torno de 96 % na transesterificação de óleo de canola a 79 °C.

Tabela 2.4. Transesterificação do óleo com etanol [14].

Catalyst	Conversion ^a (mol%)	Selectivity (mol%) ^b		
		Ethyl esters	Mono- glyceride	Di- glyceride
ZrOCs ^c	64	91	8.5	0.5
[CTA]Si-MCM-41	65	85	10	5
[CTA]Si-MCM-48	96	91	7	2
[CTA]Si-MCM-50	78	89	8	3
Blank	1.4	-	-	-

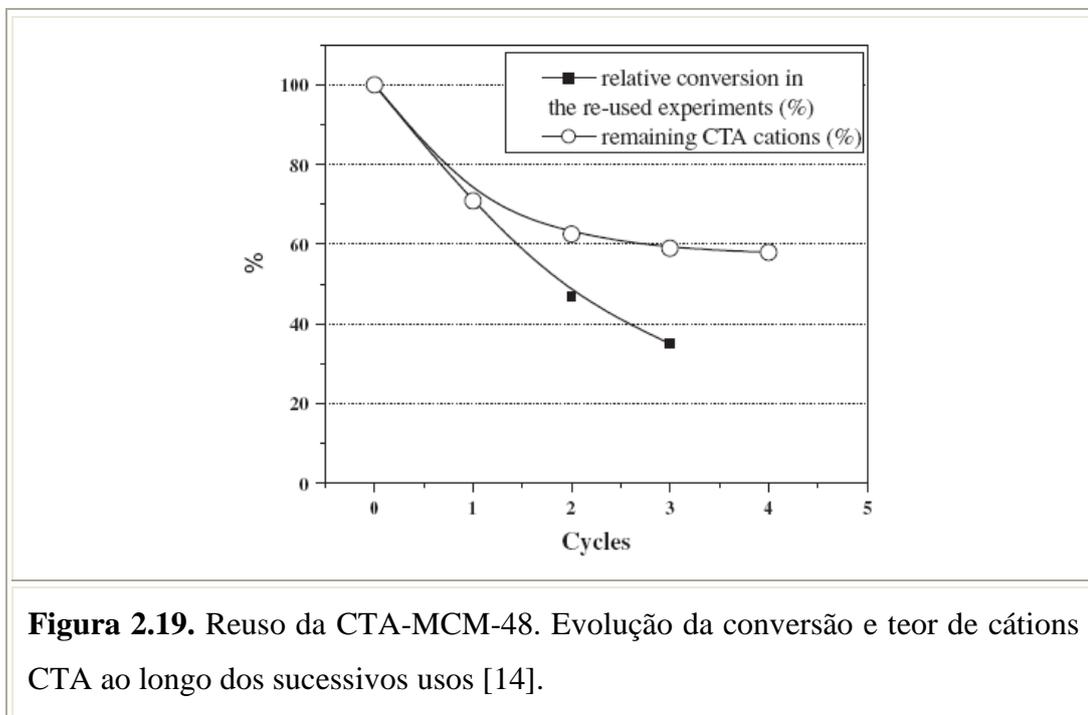
Reaction conditions: Temperature = 79 °C, alcohol/oil molar ratio = 18, catalyst mass = 2.5%, duration = 5 h.

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

^b The molar selectivities are corrected by the amount of fatty chains.

^c Pre-treatment: 1 h under vacuum at 400 °C.

No entanto, segundo os autores, cujo resultado é mostrado na Figura 2.19, a estabilidade catalítica desses materiais não é muito boa. Ou seja, a atividade é reduzida no reuso do catalisador, devido, principalmente, à lixiviação do cátion CTA [14].



Segundo Macario e colaboradores [36] uma das formas de estabilizar a micela contida no interior dos mesoporos da CTA-MCM-41 é através do encapsulamento de enzimas, como mostrado nas Figuras 2.20 e 2.21.

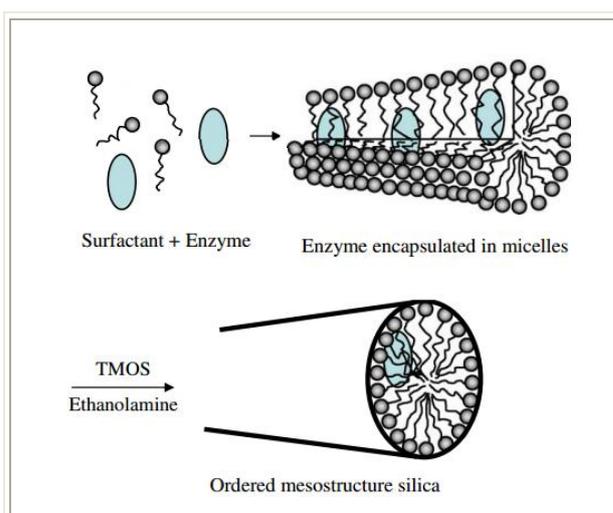
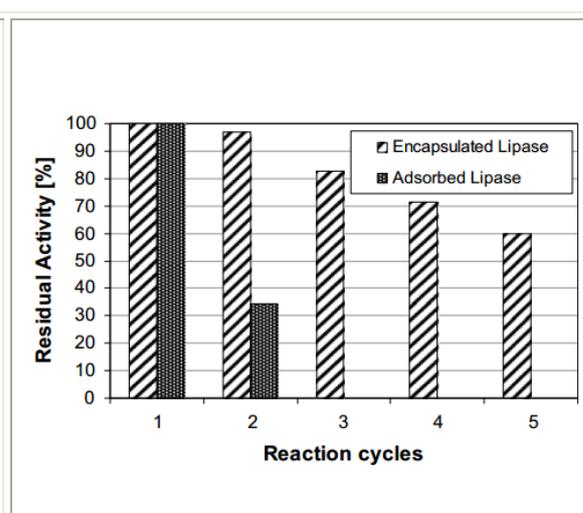


Figura 2.20. Esquema do processo de síntese para encapsulamento da enzima [36].



Uma forma de aumentar a estabilidade dos cátions na micela, foco desse trabalho, será através do encapsulamento de monômeros pelas micelas e sua posterior polimerização sob a ação da radiação ultravioleta curto.

2.6 – Polimerização em emulsão aquosa

Embora a polimerização em emulsão ainda não tenha sido relatada pela literatura como um método de modificação da MCM-41, nesta seção serão apresentados os fundamentos sobre o método e como aplicá-lo na modificação da CTA-MCM-41.

A polimerização em emulsão é o termo genérico utilizado tanto industrialmente quanto academicamente para sistemas em que se tem a formação de uma fase polimérica emulsificada [37]. Em estudos acadêmicos ocorre uma série de subclassificações para o mesmo fenômeno. Discute-se, por exemplo, a polimerização em emulsão convencional, polimerização em microemulsão [38] e polimerização em miniemulsão [39]. Embora cada método possua sua característica própria, todas partem do mesmo princípio já proposto qualitativamente por Harkins [40]. O mecanismo será explicado a seguir e foi a partir dele que vários outros mecanismos puderam ser desenvolvidos.

Em síntese, para que um sistema se caracterize como polimerização em emulsão independente de sua classificação, deverá apresentar os seguintes elementos [41]:

a) Agente dispersante:

Trata-se do meio contínuo do sistema, deve ser inerte. Nesse meio 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 podem apresentar efeitos indesejáveis, o que torna comum o uso de água deionizada.

b) Emulsificante ou surfactante:

Os surfactantes utilizados podem ser catiônicos, aniônicos ou neutros. 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 formado pode ficar estocado por muito tempo sem precipitar, e por esse motivo também são denominados de estabilizantes.

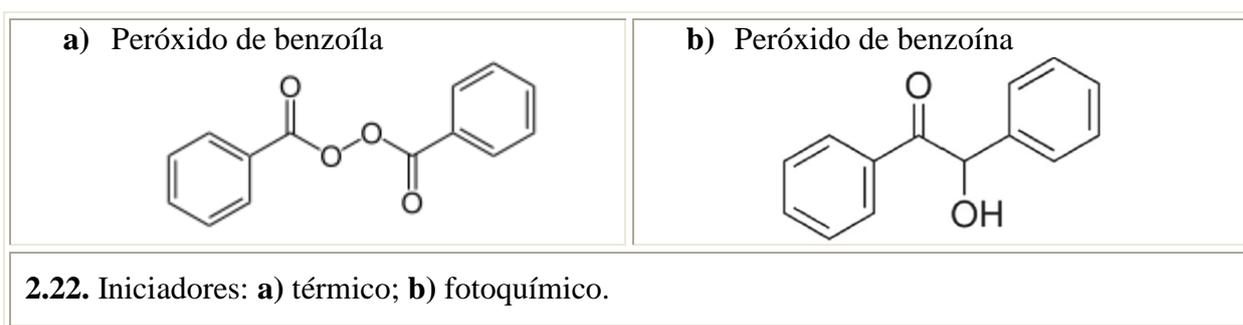
A parte hidrofílica do surfactante é responsável pela estabilização eletrostática, evitando a coagulação das partículas através de repulsão de cargas. Surfactantes não iônicos fornecem estabilidade através de repulsão entrópica.

c) Monômero

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

d) Iniciador

Os 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 (fotosensíveis). Quando são térmicos, necessitam de energia suficiente para que ocorra a criação de radicais livres, essa temperatura pode ser aplicada na faixa de 50 – 90 °C. Os principais iniciadores térmicos são os persulfatos (de Na ou K) e peróxidos (Figura 2.22a). Já os iniciadores fotoquímicos são excitados pela aplicação da radiação ultravioleta (UV). Esses radicais têm 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, conforme apresenta a Figura 2.22b.



2.6.1 – Polimerização em emulsão convencional

Nas emulsões convencionais o sistema apresenta inicialmente gotas de monômero e micelas inchadas com monômero. Os iniciadores solúveis na fase aquosa formam radicais livres que reagem com os monômeros, formando radicais em crescimento, até que esses

radicais oligoméricos se tornem suficientemente hidrófobos 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 [42]. A Figura 2.23 apresenta o modelo teórico clássico proposto por Harkins [40] e que serviu como base para os demais estudos da área. Nele são considerados três intervalos que ocorrem em uma polimerização em batelada:

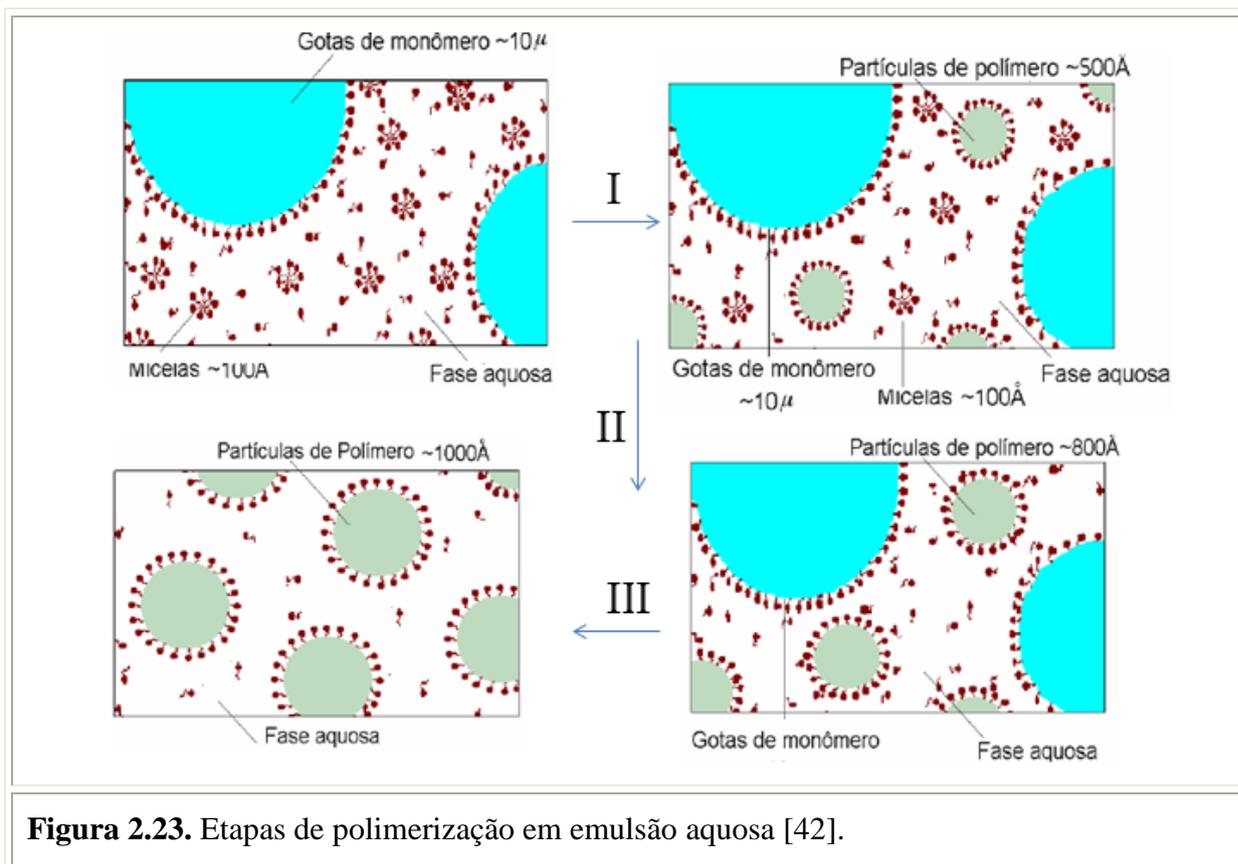


Figura 2.23. Etapas de polimerização em emulsão aquosa [42].

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.

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

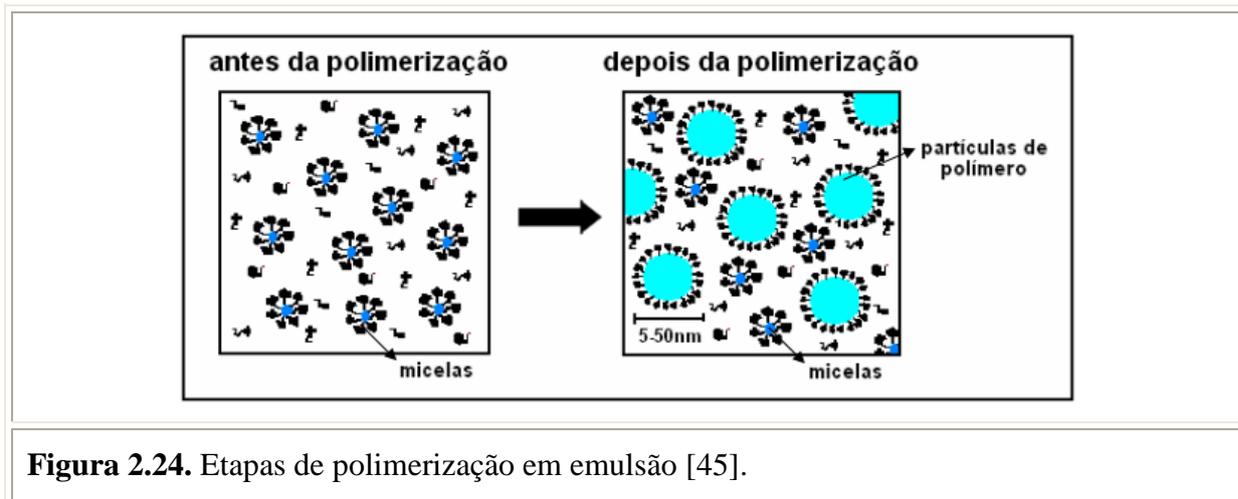
etapa, como a concentração de monômero nas partículas decresce, ocorre um aumento da viscosidade.

Os iniciadores dissolvidos na fase aquosa se dissociam ativados por calor e/ou radiação, se difundem pelo meio e eventualmente são adsorvidos nas camadas de surfactante das micelas, difundindo-se para seu interior para se adicionar ao monômero, propagando-se a cadeia em crescimento no interior das micelas [42].

2.6.2 – Polimerização em microemulsão

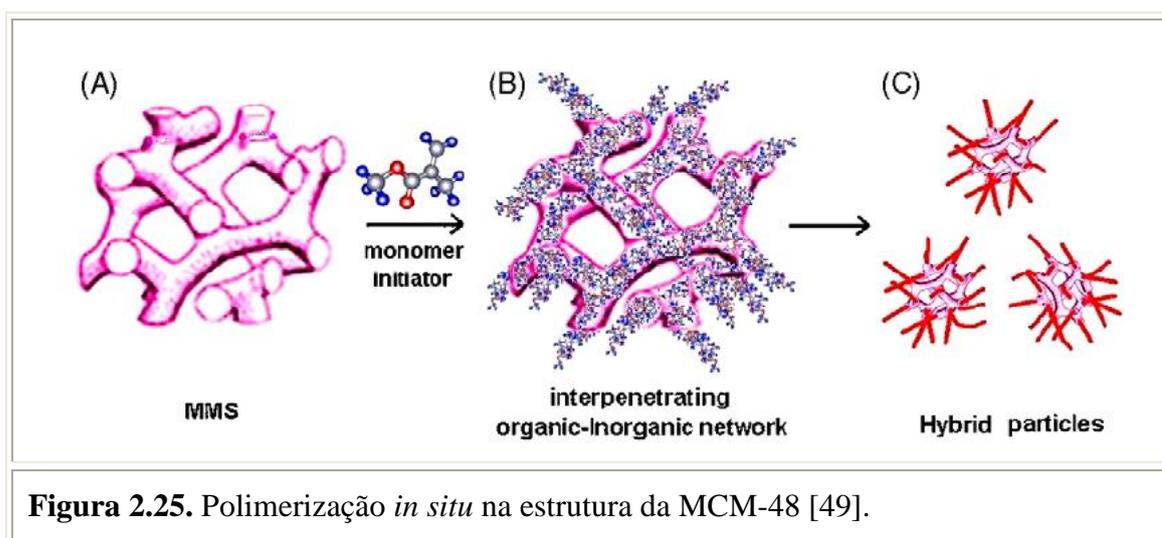
Na década de 80 surgiu o conceito de polimerização em microemulsão, e desde então este campo tem-se desenvolvido rapidamente com vários trabalhos publicados. Algumas diferenças marcantes entre as polimerizações em microemulsão e a emulsão convencional são: a quantidade de surfactante para estabilizar os sistemas (10 % para microemulsões, e menor que 4 % para emulsões); e o mecanismo de polimerização. Neste caso, a nucleação da partícula é contínua durante a polimerização em microemulsão, em contraste com a polimerização em emulsão onde a etapa de nucleação ocorre nos primeiros estágios da reação. [43].

As 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 [44] e durante a polimerização o tamanho da partícula aumenta e resulta em um látex (polímero emulsificado) com partículas de 5 a 50 nm de diâmetro [45], conforme representado na Figura 2.24. Como já foi dito, elas se formam quando grandes quantidades de surfactantes são usadas, de forma que a tensão interfacial seja muito baixa, o que leva a completa cobertura da superfície interfacial das gotículas pelo surfactante [43].



2.6.3 – Polimerização em matrizes porosas

Na literatura são relatadas polimerizações no interior dos poros de peneiras mesoporosas. No entanto, a polimerização é realizada com esses materiais calcinados, ou seja, sem os cátions alquilamônio ocluídos na matriz mesoporosa [46, 47, 48]. A Figura 2.25 ilustra o processo de polimerização *in situ* do metacrilato de metila na estrutura da MCM-48 calcinada [49]. Em (A) tem-se o material com os mesoporos desobstruídos, em (B) os canais contendo o monômero e em (C) o polímero (PMMA) formado no interior dos mesoporos.



Através da fisissorção de nitrogênio (Figura 2.26), foi possível concluir que houve polimerização no interior dos poros da MCM-48 [49], e formação do PMMA, pois, após essa etapa, a capacidade de adsorção foi eliminada (curva inferior).

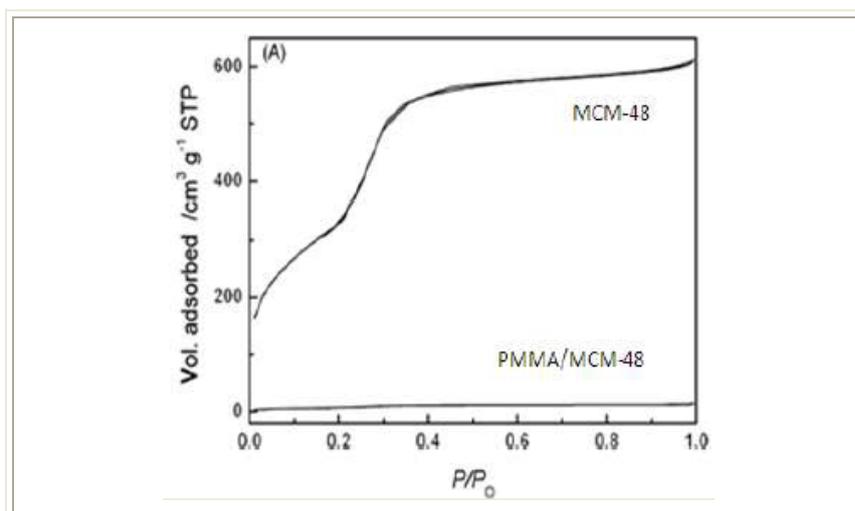


Figura 2.26. Isothermas de adsorção de nitrogênio da MCM-48 e MCM-48 com polímero inserido nos mesoporos [49].

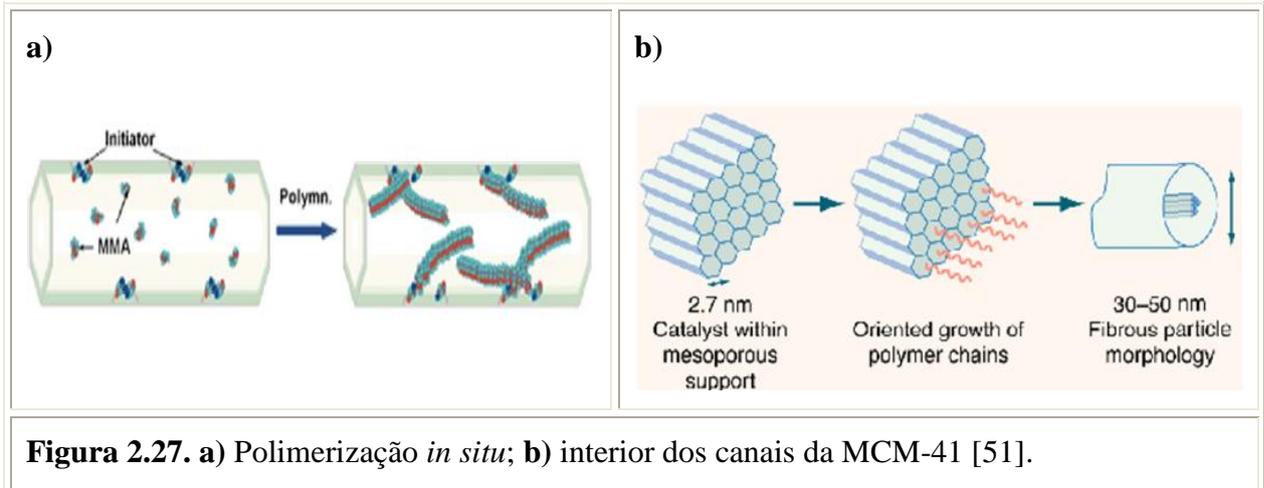
A Tabela 2.5 apresenta as propriedades físicas da MCM-48 e MCM-48 com polímero inserido [49].

Tabela 2.5. Propriedades físicas da MCM-48 e MCM-48 com polímero inserido nos mesoporos [49].

Amostra	Area superficial (m ² · g ⁻¹)	Tamanho de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ · g ⁻¹)
MCM-48	1304	3,0	0,95
PMMA/MCM	30,6	0,1	0,012

A metodologia preferencial para a inserção de monômeros no interior de canais tem sido através da gaseificação do monômero e sua difusão pelos canais da MCM-41[50]. Segundo os autores esse procedimento evita a deposição de monômero na parte externa do sólido.

Grande parte da pesquisa está voltada na obtenção de materiais em que essa combinação orgânico/inorgânico resulte em sólidos com maior estabilidade mecânica e térmica [50]. Há também pesquisas que, seguindo o conceito de polimerização *in situ*, estão voltadas para a obtenção de fibras poliméricas em que os canais mesoporosos da MCM-41 (Figura 2.27) serviram como molde [51,52].

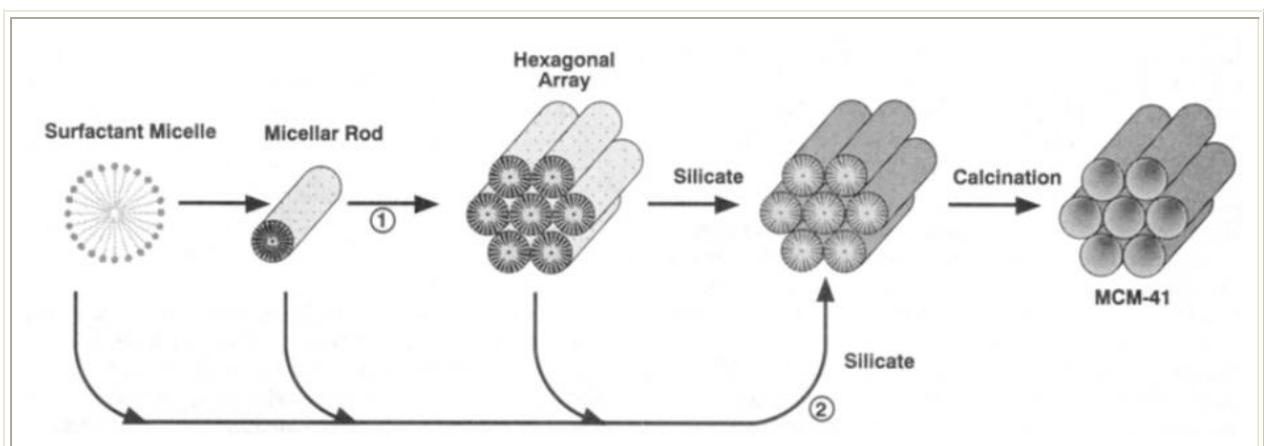


2.7 - Mecanismo de formação da CTA-MCM-41

Beck e colaboradores [18], baseados em seus resultados experimentais, propuseram dois mecanismos para compreender a formação da MCM-41 (Figura 2.28):

I) Mecanismo LCT (Liquid Crystal Templating): Primeiramente, forma-se o molde hexagonal de cristal líquido, pela organização das micelas do surfactante. Após a adição do silicato, este se organiza em torno do molde de cristal líquido. Com a calcinação, o direcionador orgânico é eliminado, restando os cilindros vazios num arranjo hexagonal (Figura 2.28 – rota 1).

II) Mecanismo Cooperativo: são as espécies silicato que promovem a formação da fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura (Figura 2.28 – rota 2).



É válido mencionar que estes mecanismos foram propostos inicialmente, mais tarde surgiram outros que melhor explicariam a formação da fase mesoporosa. A evolução das técnicas de caracterização tem proporcionado a compreensão dos mecanismos que envolvem o surgimento do compósito orgânico-inorgânico organizado.

Dessa forma, o trabalho de Vartuli e colaboradores [53] apresentam experimentos variando 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 segundo mecanismo como predominante.

O primeiro realmente a sintetizar a MCM-41 no qual se pode denominar o método como de direcionamento por cristal líquido foi Attard e colaboradores [54], pois utilizaram misturas reacionais com concentrações de CTABr acima de 50 % em massa. Essa metodologia, apesar de garantir a previsibilidade da síntese, torna o custo bastante elevado, uma vez que necessita de concentrações elevadas de surfactantes. Além disso, a manipulação nessas condições é bastante desfavorável devido à alta viscosidade.

O diagrama de fase do surfactante CTABr em água (Figura 2.29) apresenta as seguintes regiões de domínio das fases de cristal líquido: a) sem micelas (a concentração de surfactante, c , está abaixo da concentração micelar crítica $cmc1$); b) micelas na forma de esferas ($cmc1 \leq c \leq cmc2$); c) na forma de micelas cilíndricas ($cmc2 \leq c \leq LC$); d) na forma de cristal líquido, H1 ou hexagonal ($c > LC$); as outras estruturas de cristal líquidos se formam a partir de $c > LC$.

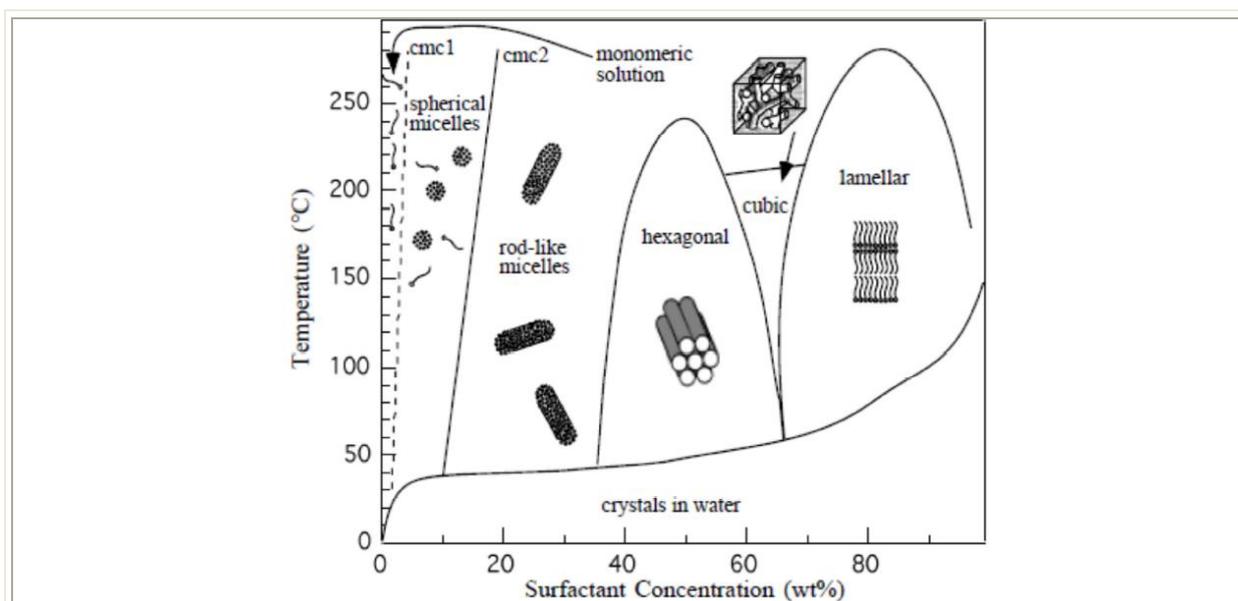


Figura 2.29. Diagrama de fases T (°C) x Concentração de surfactante (% massa) [21].

Este diagrama indica que em geral a sílica não se condensa em uma estrutura de cristal líquido formada previamente, mas que cooperativamente interage com o surfactante para formar a fase de cristal líquido durante o curso da síntese [21].

A técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) pode auxiliar na comprovação do mecanismo mencionado acima para formação da estrutura da CTA-MCM-41.

É válido mencionar que, o primeiro pico ($\sim 0,6 \text{ nm}^{-1}$) para as curvas de SAXS [55] segundo a literatura, refere-se ao espalhamento de raios X provocado pelas próprias micelas, enquanto que o segundo ($\sim 1,0 \text{ nm}^{-1}$) refere-se ao espalhamento provocado devido aos íons brometo que circunda a micela. A Figura 2.30 representa o perfil de uma curva de SAXS do surfactante CTABr em uma concentração de 100 mM (aproximadamente 36 % m/m).

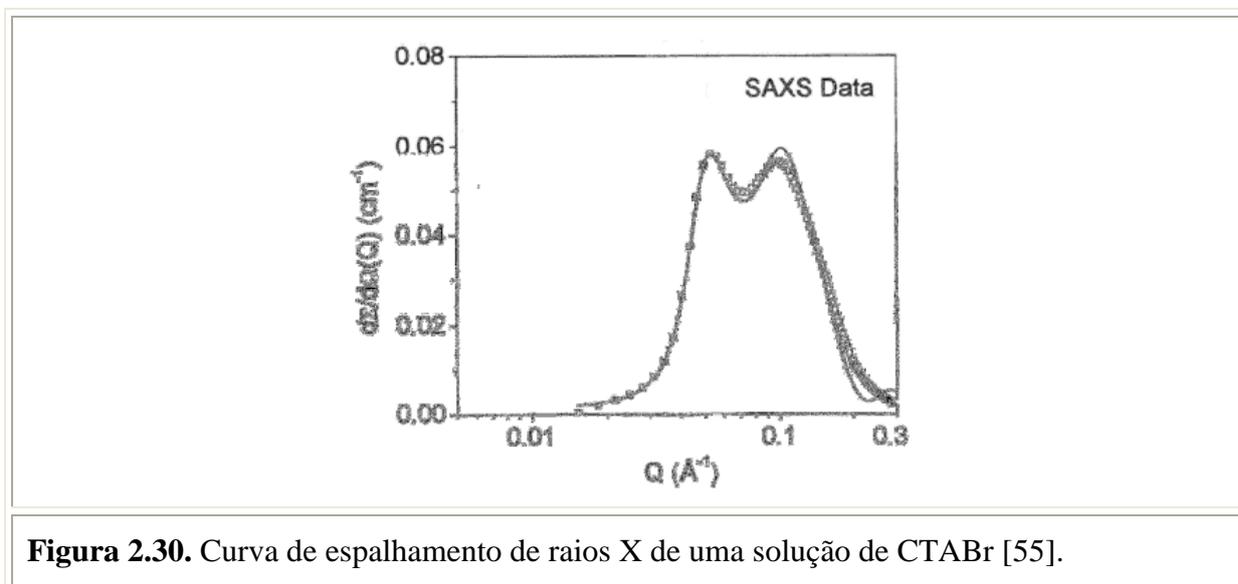


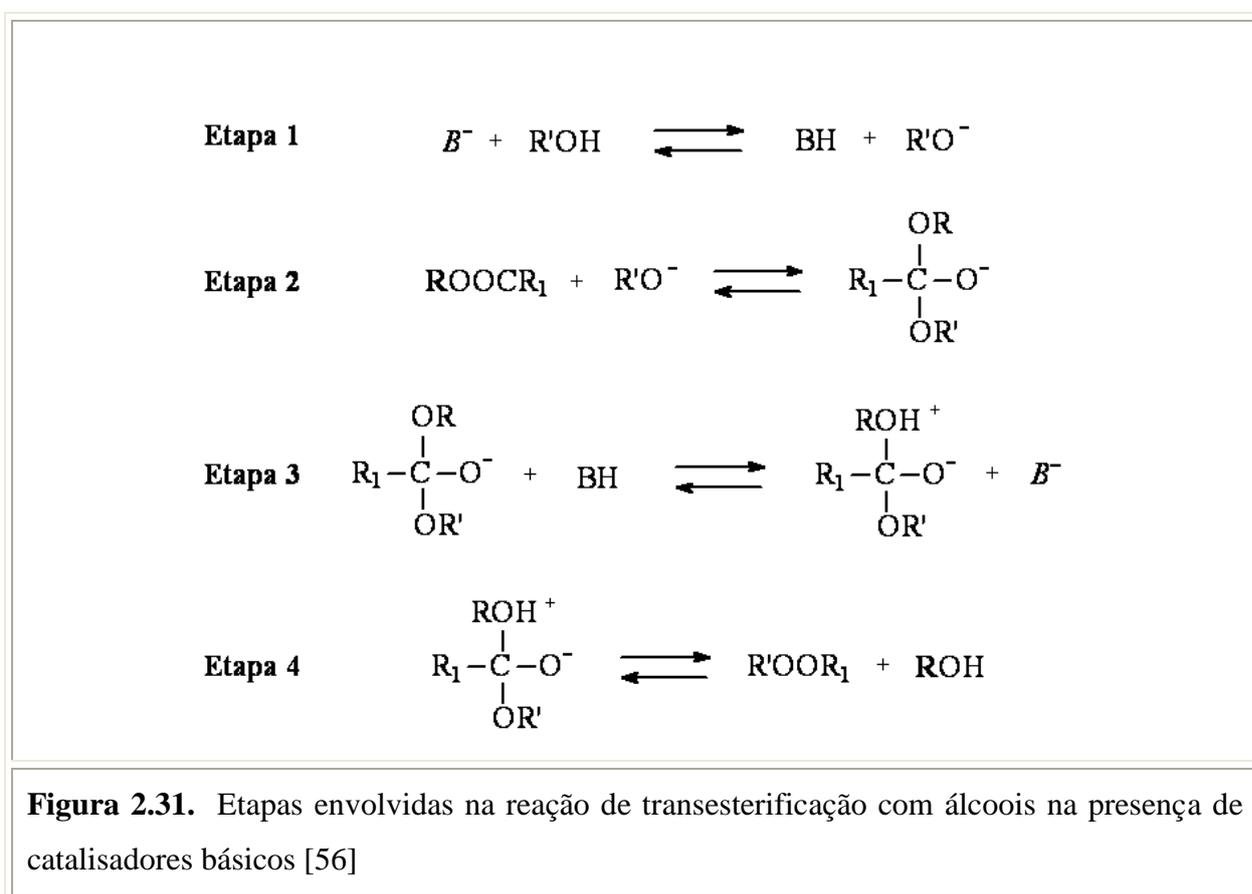
Figura 2.30. Curva de espalhamento de raios X de uma solução de CTABr [55].

Sendo assim, o que se tem são micelas formadas no meio, provocando espalhamento de raios X e como veremos adiante, a intensidade e o deslocamento do pico para direita revela um maior número de micelas formadas, diminuindo a distância intermicelar (d), conforme mostra a Equação 2.1.

$$d = \frac{2 \cdot \pi}{q_{max}} \quad \text{Equação 2.1}$$

2.8 – Etapas envolvidas na transesterificação

A Figura 2.31 mostra as possíveis etapas envolvidas na reação de transesterificação com um monoálcool na presença de catalisadores básicos, que consiste em certo número de reações consecutivas [56]. A primeira etapa consiste na abstração de um próton do álcool ($R'OH$) por um sítio básico (representado como B^-), gerando um alcóxido. Na segunda etapa o alcóxido ataca a carbonila do éster $ROOCR_1$. Na terceira etapa, o intermediário tetraédrico reage com o sítio BH , recuperando-se o sítio ativo B^- . Na última etapa o rearranjo do intermediário tetraédrico leva à formação de um novo éster $R'OOR_1$.



CAPÍTULO 3

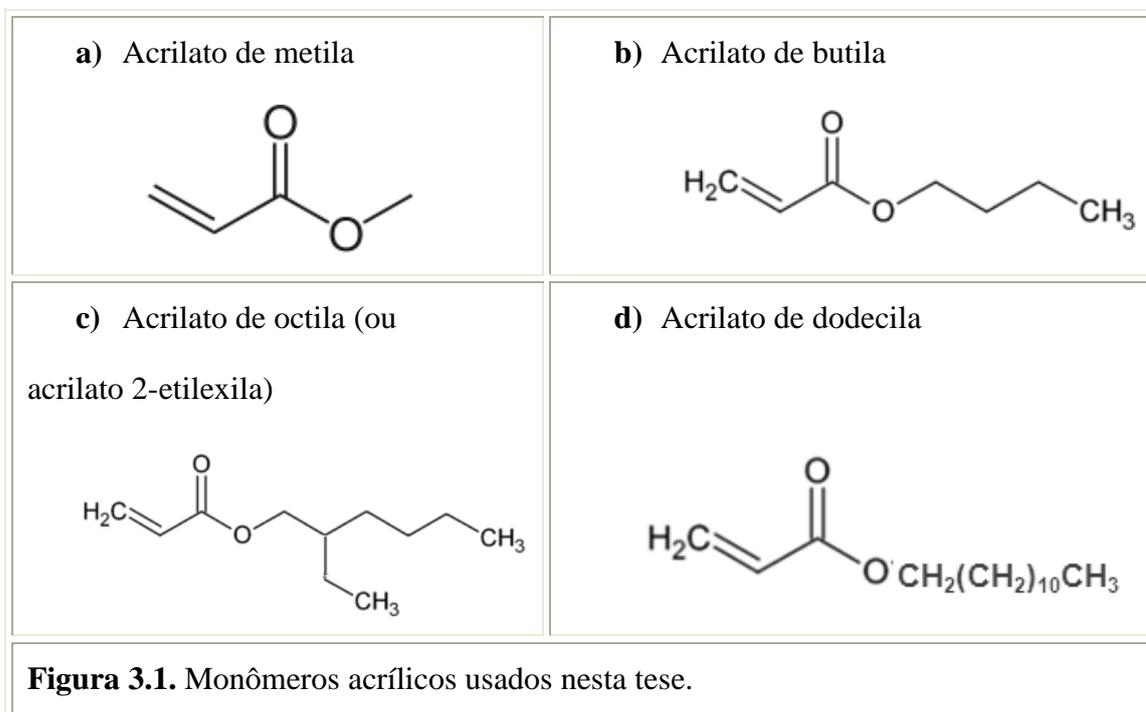
MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Determinação da dispersão dos acrilatos em fase aquosa de CTA

Para a preparação dos materiais híbridos foram utilizados os seguintes ésteres acrílicos (monômeros), conforme apresenta a Figura 3.1:

- acrilato de metila,
- acrilato de butila,
- acrilato de octila (ou 2-etilexila) e
- acrilato dodecila.

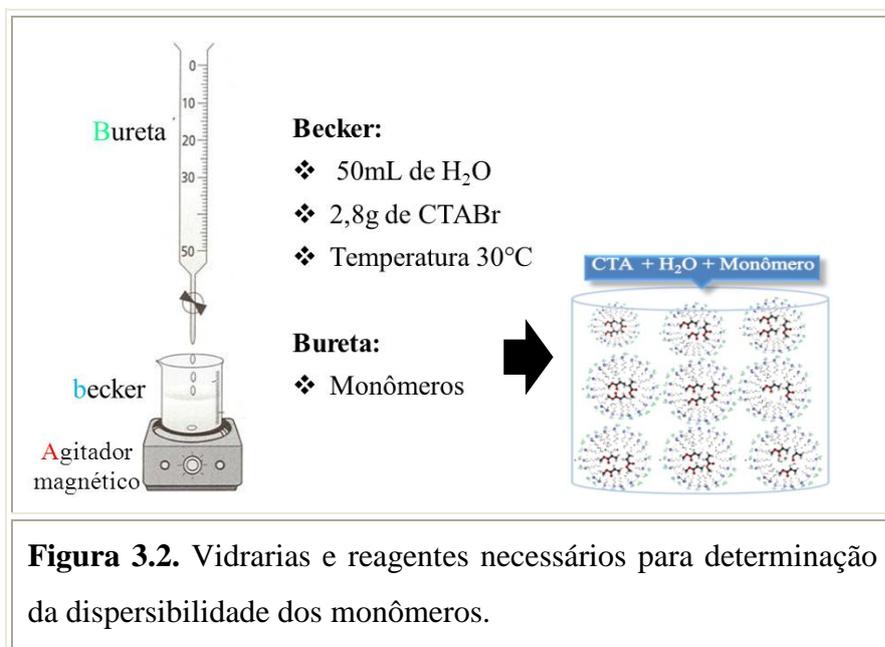
Procurou-se estudar a influência do comprimento da cadeia carbônica do éster e também o teor adicionado na síntese, a fim de constatar os efeitos desses parâmetros na estrutura da CTA-MCM-41 e na estabilidade catalítica.



Preparou-se uma dispersão aquosa de CTABr em uma concentração conforme descreve a metodologia de Schumacher e colaboradores [57]:

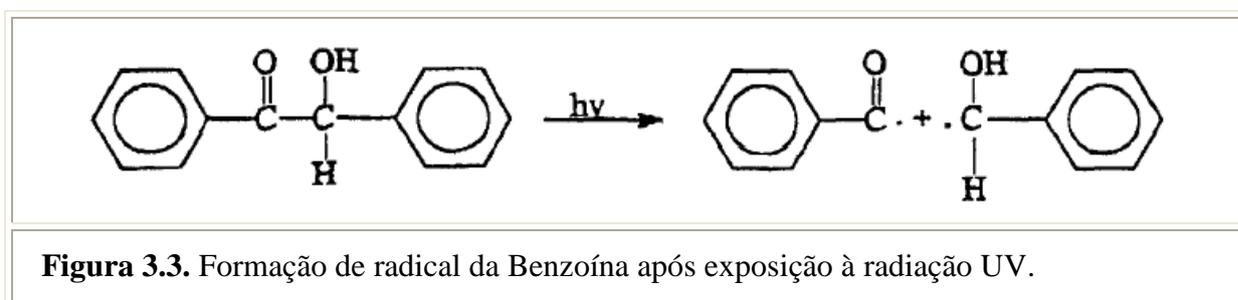
1 SiO₂: 12,5 NH₃: 0,4 CTABr: 174 H₂O: x Monômero

Para o ensaio da dispersibilidade utilizou-se um becker para dissolver o CTABr em água deionizada sob agitação a temperatura de 30 °C. Em seguida adicionou-se lentamente, com auxílio de uma bureta, o monômero, deixando sob agitação até a saturação da dispersão, conforme apresenta a Figura 3.2.



3.2 – Determinação da solubilidade do fotoiniciador em monômeros

Para realizar uma polimerização eficiente, fez-se o ensaio para determinar a solubilidade do fotoiniciador em monômeros. O fotoiniciador utilizado foi a benzoína, sensível à radiação ultravioleta (UV). A Figura 3.3 representa a formação dos radicais da benzoína.



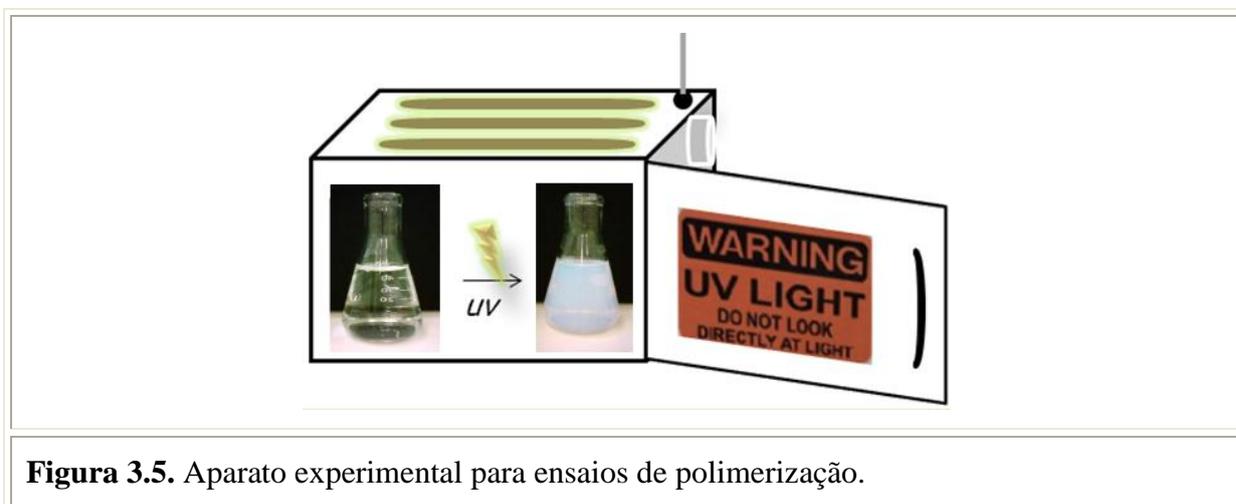
Com auxílio de um frasco de vidro com capacidade volumétrica de 10 mL foi adicionando lentamente pequenas quantidades de benzoína sob constante agitação até total saturação do monômero (Figura 3.4).



3.3 – Cinética de polimerização em emulsão aquosa

Para a produção de radicais utilizou-se a radiação ultravioleta curto (UVC) produzida por uma lâmpada de vapor de mercúrio, que emite um comprimento de onda (λ) na faixa de 280 – 100 nm. E a partir dos parâmetros determinados nas seções 3.1 e 3.2 realizou-se a técnica de polimerização em emulsão.

O sistema de polimerização (Figura 3.5) é constituído por uma caixa revestida internamente com papel alumínio para aumentar a eficiência de propagação da radiação ultravioleta. Foram colocadas na parte superior interna três lâmpadas Philips com potência de 15 W cada e para aferir a temperatura no interior do sistema colocou-se um termômetro. Os erlenmeyers dentro da caixa, conforme apresenta a Figura 3.5, mostram a solução antes (límpida) e após a submissão a radiação ultravioleta (turva), desta forma comprovando a polimerização da solução.



Os experimentos para polimerização em emulsão foram realizados da seguinte maneira:

Preparou-se uma dispersão aquosa de CTABr conforme composição relatada por Schumacher e colaboradores [57], adicionou-se o monômero juntamente com o fotoiniciador (benzoína) dissolvido. Essa mistura reacional permaneceu a 30 °C sob agitação até o momento em que tornou-se límpida (não observou-se a separação de fases). Posteriormente, encaminhou-se a mistura límpida para o sistema de polimerização sob a radiação ultravioleta (Figura 3.5). Após o primeiro indício de turbidez começou-se a retirar alíquotas da mistura em tempos pré-determinados. Depois cada alíquota foi envolvida em papel alumínio com o objetivo de parar a polimerização (observou-se que a polimerização não prossegue quando a amostra não está submetida à radiação) e posteriormente reservou-se as alíquotas para permanecer à temperatura ambiente. A polimerização foi acompanhada por meio da análise turbidimétrica através da absorbância com o tempo. A análise turbidimétrica foi realizada em um colorímetro fotoelétrico Micronal modelo B340, utilizando um comprimento de onda (λ) igual a 520 nm.

Foram feitas as curvas cinéticas com os pontos de absorbância coletados. Quando não mais se verificou mudança na absorbância, atingiu-se a máxima polimerização para as condições fixadas de composição dos monômeros em estudo.

3.4 – Síntese da CTA-MCM-41 e modificações

A denominação CTA-MCM-41 refere-se ao silicato de estrutura hexagonal com os mesoporos obstruídos com o direcionador de estrutura o cátion CTA (cetiltrimetilamônio), ou seja, a sílica híbrida tal como sintetizada [19] (Figura 2.12). O procedimento para síntese da CTA-MCM-41¹ tal como sintetizada adotada para esta Tese foi baseada na metodologia de Schumacher e colaboradores [57] com modificação. Essa modificação refletiu-se na retirada do etanol na mistura reacional da síntese, apresentando-se da seguinte maneira: 1 SiO₂: 12,5 NH₃: 0,4 CTABr: 174 H₂O: 4 EtOH. Logo, as quatro moléculas de etanol apresentadas referem-se ao produto da hidrólise da fonte de sílica utilizada que foi o ortossilicato de tetraetila (TEOS).

Essa modificação deve-se principalmente a não reprodutibilidade da síntese. Logo, eliminou-se da composição o etanol a ser adicionado e obteve-se a fase MCM-41. Foi também

¹ A planilha utilizada neste método está apresentada no apêndice A.

importante a retirada do excesso desse reagente, pois a sua presença prejudica a formação dos polímeros emulsificados, haja vista que, provoca a “quebra” da emulsão. A literatura retrata esse fato ao se adicionar um solvente orgânico como o álcool ou acetona ao meio reacional [58].

A amostra foi preparada a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), do hidróxido de amônio (NH_4OH). Primeiramente, dissolveram-se 3,95 g de CTABr (Aldrich) em 70,0 g de água deionizada. Em seguida manteve-se a mistura sob agitação a 30 °C até a obtenção de uma solução límpida. Na sequência adicionou-se 20,57 g de uma solução de amônia (25 %, Mallinckrodt) deixando sob agitação por 15 min e por fim 5,64 g de TEOS (Acros Organics). A solução foi agitada por 2 h a 30 °C. Obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 12. Após essa etapa o precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada (1500 mL) e seco a 60 °C por 24 h. A Figura 3.6 mostra a representação esquemática da síntese da CTA-MCM-41 tal como sintetizada.

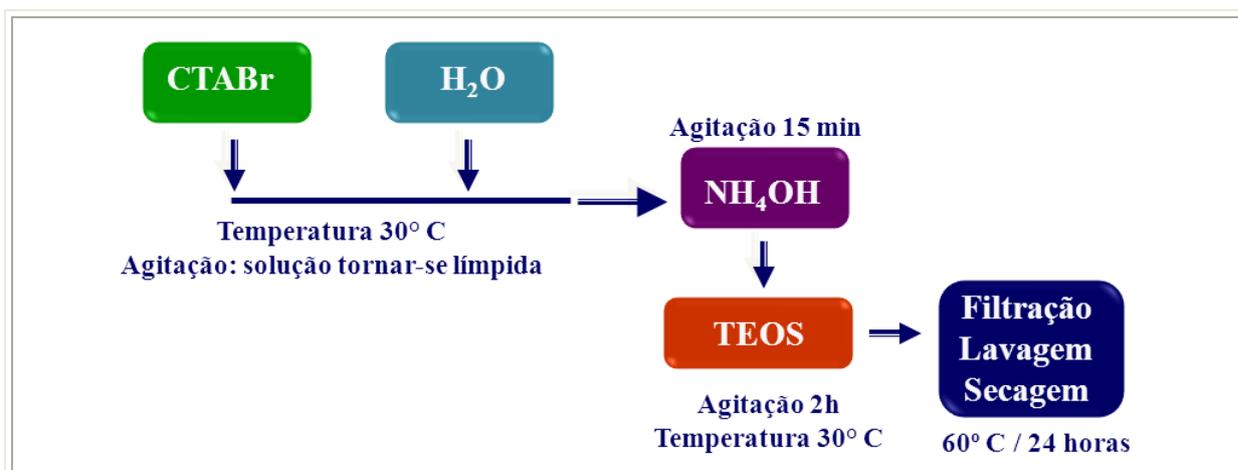


Figura 3.6. Procedimento experimental para síntese da CTA-MCM-41 tal como sintetizada [57].

Tendo como ponto de partida essa síntese, novas metodologias de síntese foram desenvolvidas, conforme descrito abaixo:

I) Realizou-se a inserção de monômero na síntese e não submeteu-se a mistura reacional à radiação ultravioleta (Figura 3.7), a nomenclatura adotada para esse método foi: **Encapsulamento de micelas contendo Monômero (EM)**.

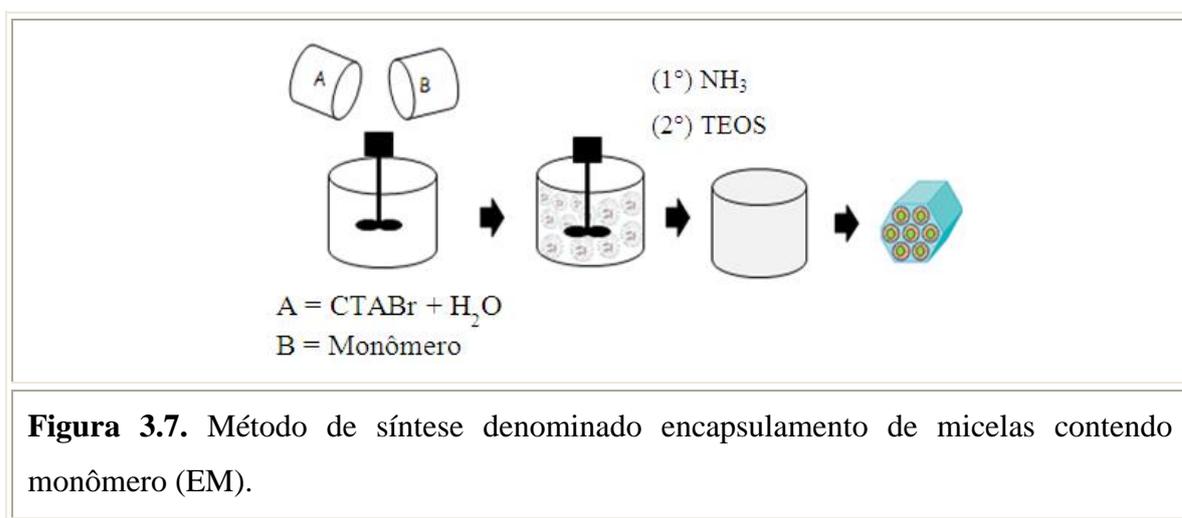


Figura 3.7. Método de síntese denominado encapsulamento de micelas contendo monômero (EM).

II) Aplicou-se a metodologia ainda não relatada pela literatura referente à síntese desses materiais que foi a polimerização em emulsão. Para esse método foi necessário submeter a radiação ultravioleta ($h\nu$) a mistura reacional (Figura 3.8) e depois prosseguiu-se com a síntese. A nomenclatura adotada para o método foi denominada de **Encapsulamento de micelas contendo Polímero (EP)**.

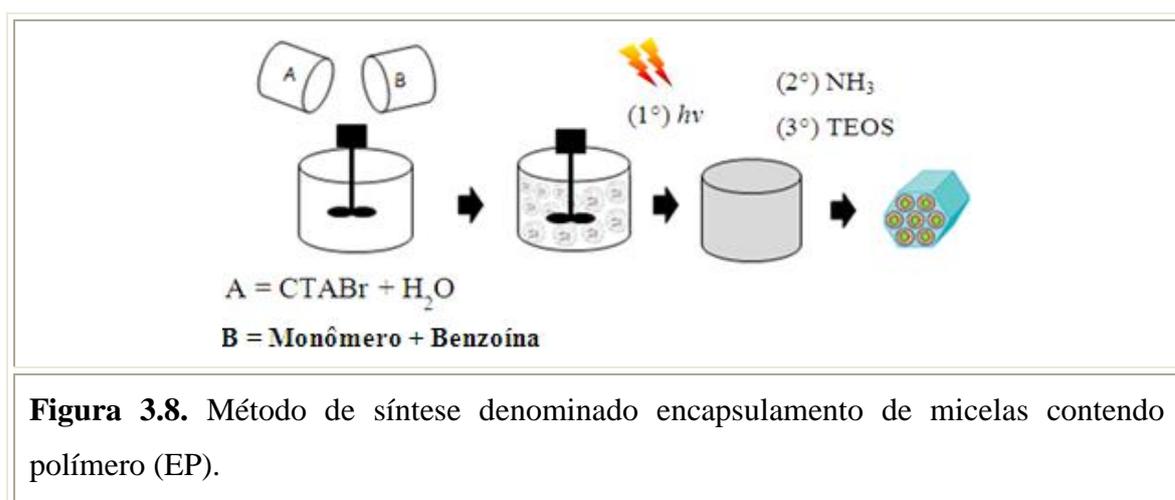


Figura 3.8. Método de síntese denominado encapsulamento de micelas contendo polímero (EP).

III) Por fim, utilizou-se a metodologia de irradiação UVC após a síntese dos materiais. Adotou-se o sistema de irradiação sob a radiação ultravioleta curto (UVC) sobre o pó obtido

da síntese (Figura 3.9). A nomenclatura adotada para o método foi denominado de **Irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS)**.

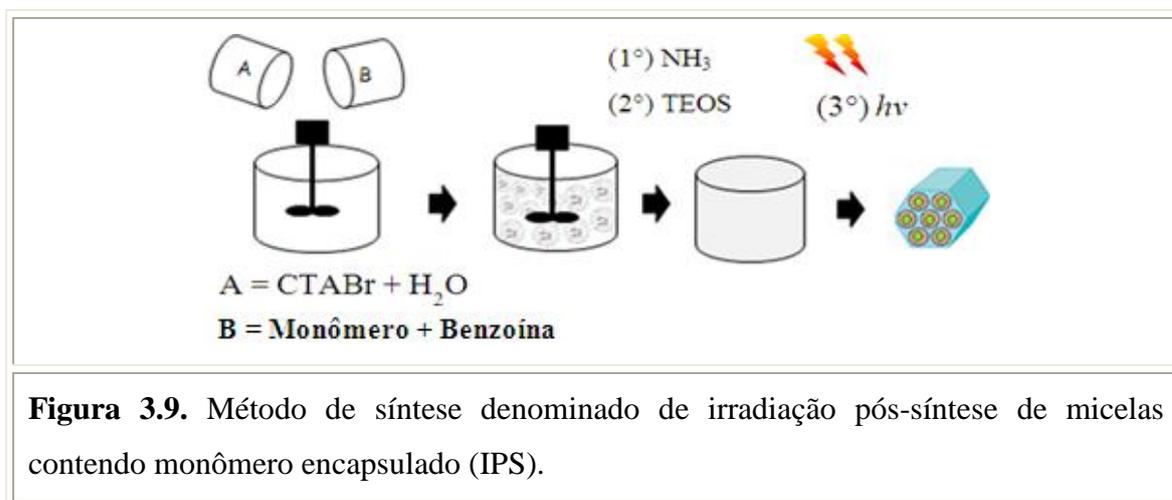


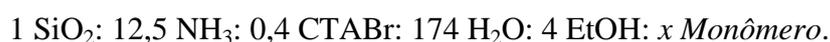
Figura 3.9. Método de síntese denominado de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS).

Os monômeros utilizados nas sínteses já foram apresentados (Figura 3.1), sendo acrilato de metila, butila, octila e dodecila.

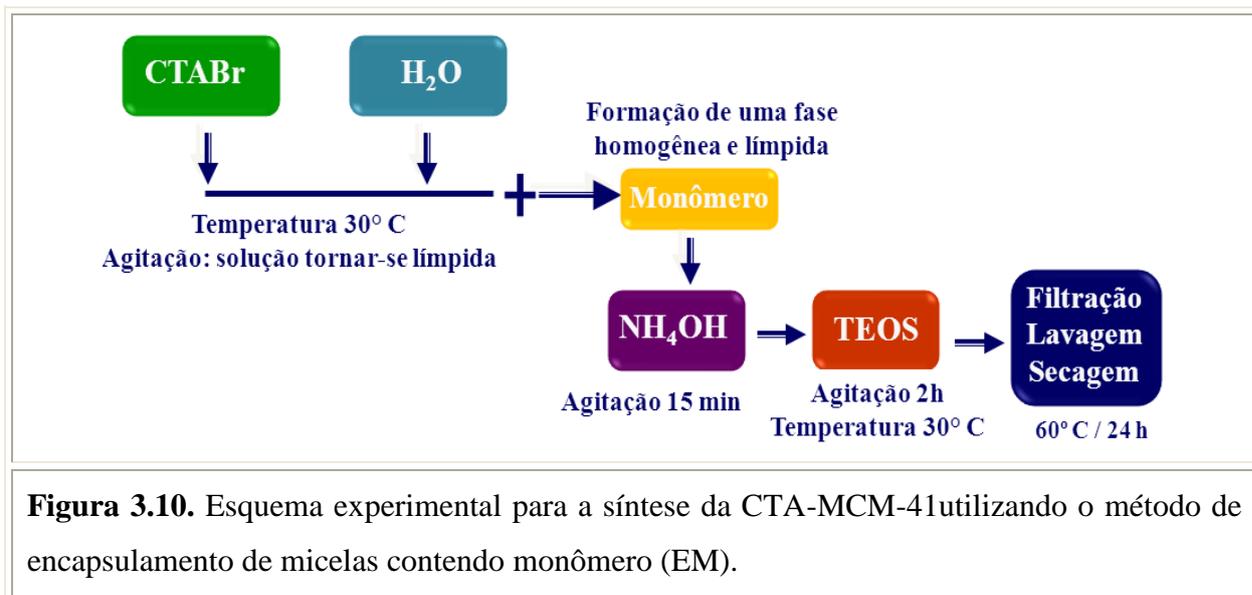
3.5 – Síntese da CTA-MCM-41 modificada por monômeros

3.5.1 – Encapsulamento de micelas contendo monômero (EM)

Nesse método acrescentou-se uma etapa (fundamental relevância) em comparação com a síntese tradicional. A composição molar da mistura reacional adaptada foi:



O esquema da Figura 3.10 ilustra o procedimento experimental realizado: (1) Primeiro dissolveu-se o CTABr (Aldrich) em água deionizada até que a dispersão tornou-se límpida; (2) em seguida adicionou-se o monômero, deixando sob agitação até a formação de uma solução límpida (sem presença de sobrenadante); (3) depois acrescentou-se o hidróxido de amônio (25 %, Mallinckrodt) e imediatamente depois a fonte de sílica TEOS (Acros Organics), essa mistura foi deixada sob agitação por 2 h a 30 °C. Após essa etapa, filtrou-se e lavou-se (1500 mL de água deionizada) até pH próximo a 7,0. Em seguida o pó foi seco a 60 °C por 24 h.



Realizou-se a síntese com o encapsulamento de micelas contendo monômero (EM) a fim de obter materiais expandidos devido à presença do monômero ocluído nos canais da CTA-MCM-41. Não foi realizado tratamento com a radiação ultravioleta durante a síntese do sólido, pois a intenção era comprovar a expansão dos canais com a presença desses ésteres como relata a literatura [27]. Também procurou-se verificar a interação do monômero no interior dos canais da CTA-MCM-41 na avaliação da estabilidade catalítica da reação de transesterificação.

3.5.2 – Encapsulamento de micelas contendo polímero (EP)

Para essa síntese, além da adição de monômero foi acrescentada uma etapa inovadora que foi a polimerização em emulsão. A composição molar da mistura reacional foi:



O esquema da Figura 3.11 resume os passos da síntese: (1) Preparou-se uma solução aquosa de CTABr; (2) adicionou-se o monômero com fotoiniciador dissolvido, deixando por um tempo suficiente para formação de uma única fase (50 min); (3) levou-se para submissão a radiação ultravioleta, deixando por aproximadamente 5 h, tempo suficiente para formação de uma fase polimérica emulsificada; (4) depois adicionou-se o hidróxido de amônio seguida da adição da fonte de sílica (TEOS); (5) após 2 h sob agitação o material foi filtrado e lavado (1500 mL de água deionizada) até o pH próximo a 7,0. O pó foi seco a 60 °C por 24 h.

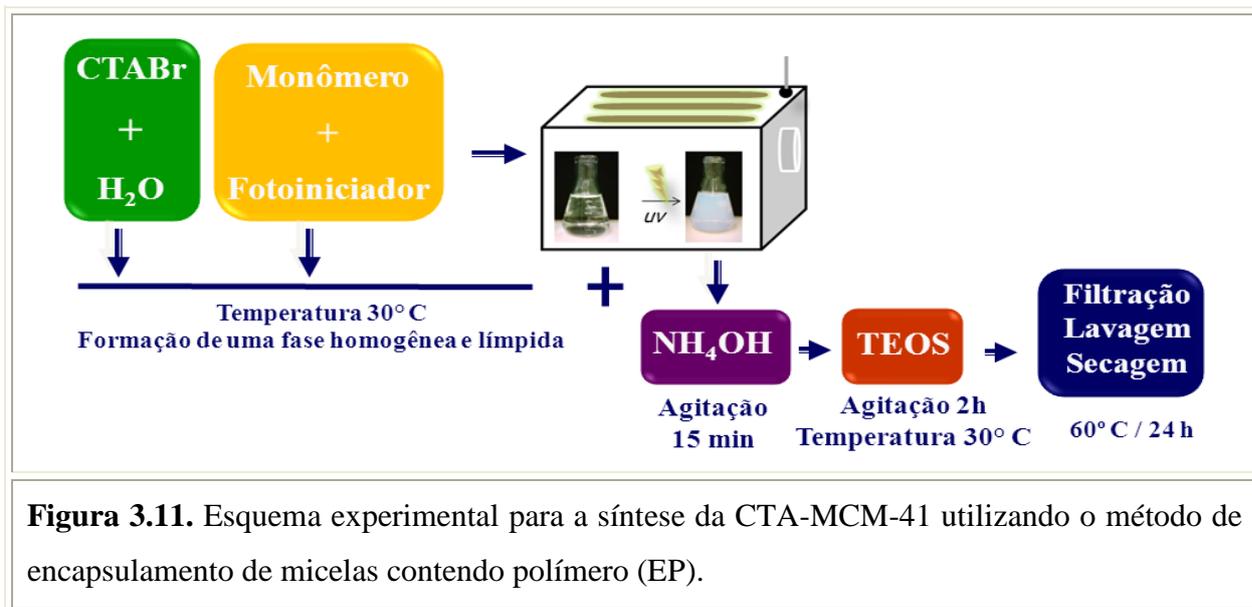


Figura 3.11. Esquema experimental para a síntese da CTA-MCM-41 utilizando o método de encapsulamento de micelas contendo polímero (EP).

3.5.3 – Irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS)

A irradiação após a síntese foi realizada de acordo com o esquema da Figura 3.12. Trata-se praticamente do mesmo esquema apresentado na Figura 3.11, diferenciando do método anterior a etapa referente a submissão da radiação UV sobre o material sintetizado. Para este método, a irradiação UV aconteceu na etapa final, ou seja, sobre o sólido obtido. Além disso, o material foi seco dentro do aparato de polimerização, pois a temperatura do sistema manteve-se aproximadamente a 50 °C.

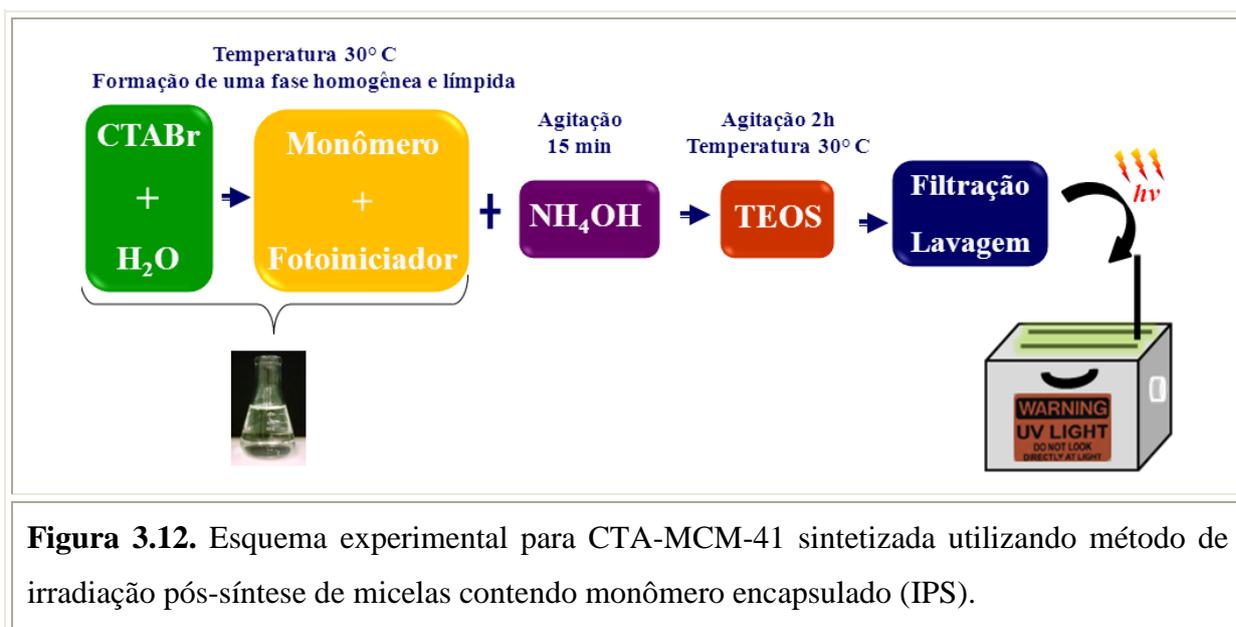


Figura 3.12. Esquema experimental para CTA-MCM-41 sintetizada utilizando método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS).

3.6 – Caracterizações das emulsões e dos sólidos sintetizados

3.6.1 – Análise turbidimétrica

Utilizou-se a turbidimetria para realizar as medidas de absorvância com o tempo, possibilitando determinar o tempo necessário para obtenção de uma fase polimérica emulsificada. A partir dos dados coletados de absorvância foi construída uma curva cinética de polimerização para todos os monômeros e assim determinou-se o tempo mínimo necessário de exposição à radiação ultravioleta para a etapa de síntese que envolve a polimerização em emulsão (EM) e irradiação após a síntese (IPS).

A análise semiquantitativa foi realizada pela equação 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. A Equação 3.1 representa esse fenômeno:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot b = \log (100/T) \quad \text{Equação 3.0}$$

Onde:

A = absorvância; ε = coeficiente de absorção molar; C = concentração de substâncias no meio; T = transmitância e b = caminho ótico percorrido pelo feixe luminoso.

A análise turbidimétrica foi realizada em um colorímetro fotoelétrico Micronal modelo B340, utilizando um comprimento de onda (λ) igual a 520 nm, presente no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.6.2 – 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°, 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 3.13), 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.

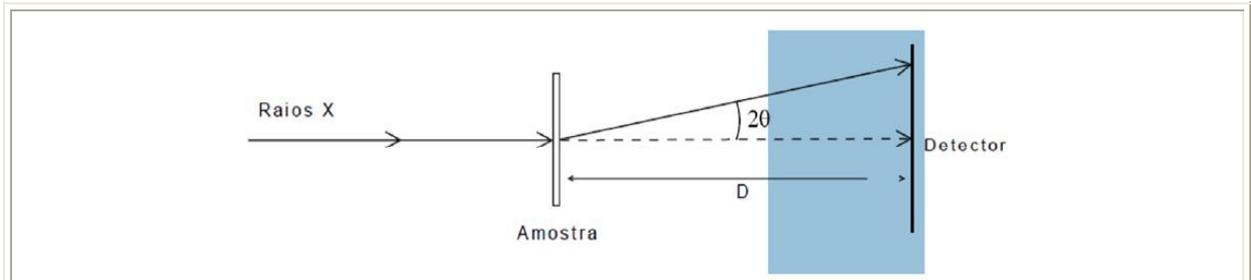


Figura 3.13. Esquema de espalhamento em uma amostra.

Sendo 2θ o ângulo de espalhamento a partir da direção da radiação incidente, então, q

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin\theta}{\lambda} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde λ é o comprimento de onda utilizado (Equação 3.1)

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

A Figura 3.14 apresenta dois exemplos em que ocorre espalhamento dependendo do tamanho e forma do objeto espalhante. Assume-se que as ondas espalhadas por dois pontos em um ângulo 2θ tenham uma diferença de caminho de 1λ . Caso se inclua o espalhamento de todos os elétrons, a superposição de ondas na direção 2θ resultará em uma 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.

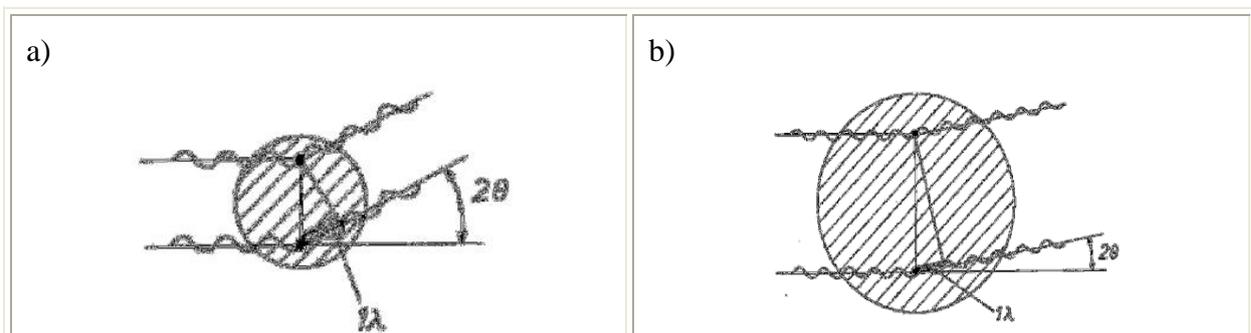


Figura 3.14. Espalhamento de raios X em arranjos esféricos.

Em geral, as curvas de espalhamento observadas têm, por exemplo, a forma da curva identificada como 1 na Figura 3.15. Essa curva adquire outro formato à medida que o

diâmetro da partícula se modifica. Assim para partículas grandes (largas), o espalhamento de raios X se concentra em ângulos menores [59,60].

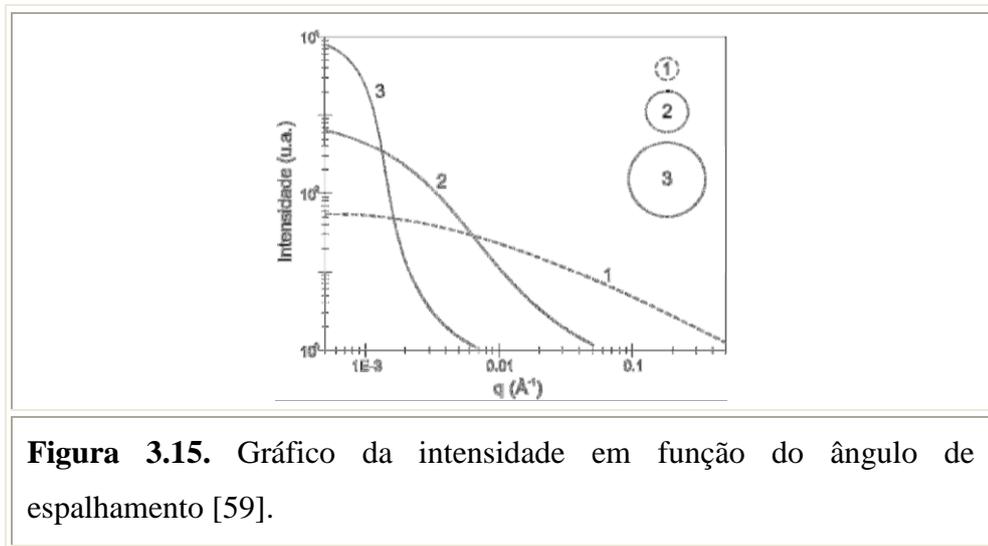
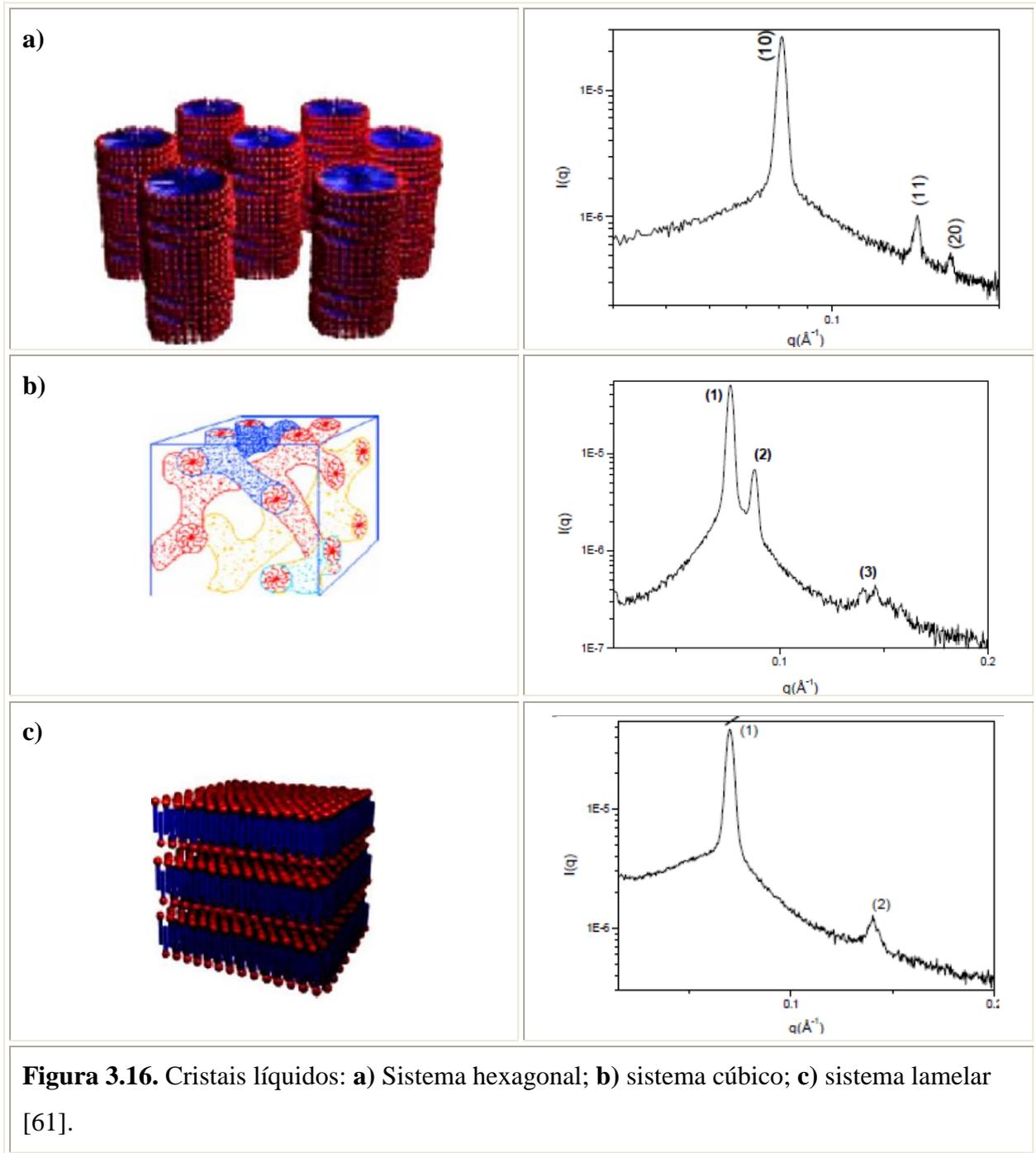


Figura 3.15. Gráfico da intensidade em função do ângulo de espalhamento [59].

Os cristais líquidos também exibem perfis característicos quando avaliados por SAXS como pode ser visto na Figura 3.16. 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.



Os dados de SAXS obtidos foram coletados na linha de SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As condições de análise foram: 1) Comprimento de onda $\lambda=0,15498$ nm; distância amostra-detector de 562,5359 mm (curta distância). Para as amostras líquidas a taxa de aquisição foi de 300s (2 x 150) e para sólidos de 30s (2 x 15s).

Para análise das amostras líquidas preencheu-se o porta amostras com 0,3 mL. O esquema de montagem pode ser conferido na Figura 3.17. Consistiu-se em formar um

sistema para análise da solução por meio da colocação nos dois lados do porta amostras os seguintes itens nessa ordem: 1º teflon; 2º mica; 3º flange metálico. Após essa etapa, por meio de uma seringa a amostra foi injetada para análise (Figura 3.17 b).

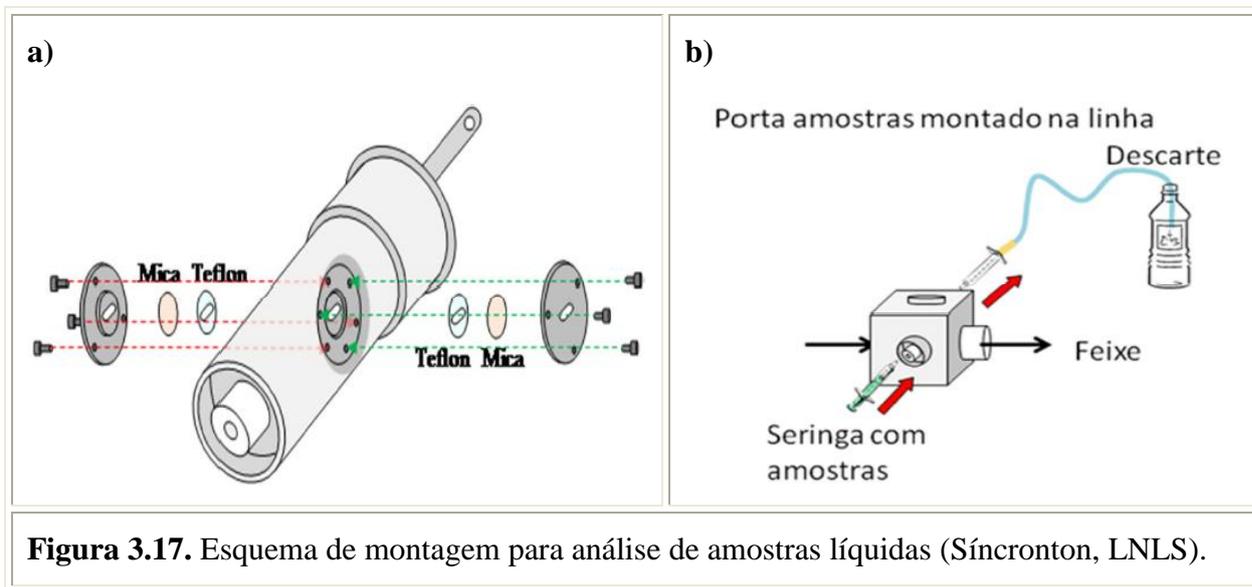


Figura 3.17. Esquema de montagem para análise de amostras líquidas (Síncrotron, LNLS).

Para análise das amostras sólidas, seguiu-se o esquema da Figura 3.18. 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).

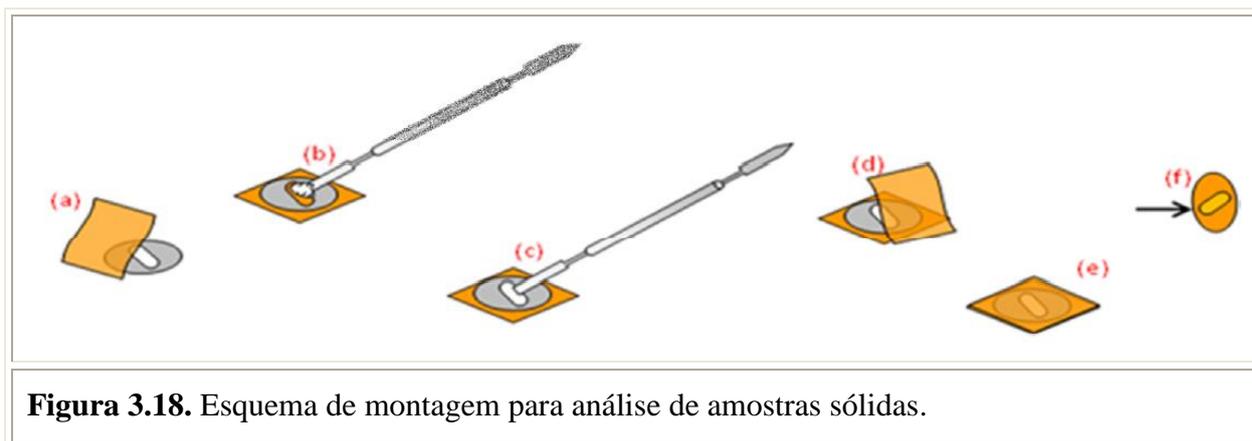


Figura 3.18. Esquema de montagem para análise de amostras sólidas.

3.6.3 – Difractometria de raios X

A técnica de difração de raios X em pequenos ângulos foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica dos materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para

identificar as fases, determinar o parâmetro de arranjo hexagonal e quantificar o grau de organização dos materiais sintetizados.

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada e o comprimento de onda λ e, ainda, pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância interplanar d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg [62].

A equação de Bragg de difração de raios X (Equação 3.2) considera os raios X gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material que, então, os difrata em determinado ângulo. Assim, os raios difratados são detectados e transformados em sinais. Estes são transformados em um gráfico de intensidade, cuja unidade é expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura (2θ) [62].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que:

λ = comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$);

θ = ângulo de Bragg, direção na qual se observa a difração (em radianos);

d = distância interplanar.

$n = 1$, tipicamente adotado.

Pela equação de Bragg foi possível avaliar os espectros de difração e conhecer a distância entre os planos do material e a orientação em relação ao feixe incidente. O ângulo de Bragg (θ) pode ser determinado diretamente na análise.

Simplificando a Equação 3.2, temos a Equação 3.3, que foi utilizada para o cálculo das distâncias interplanares relativas ao plano (100), d_{100} , em nanômetro (nm). Essa equação possibilitou avaliar a expansão adquirida pelos sólidos devido à inserção dos monômeros ou polímeros no interior das micelas dos materiais sintetizados.

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

Equação 3.3

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro RIGAKU, modelo Multiflex, instalado no Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. Empregou-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) operando a 40 kV e 40 mA com filtro de níquel e velocidade do goniômetro de $0,5^\circ / \text{min}$. A amostra mesoporosa foi analisada na faixa de 2θ de 1° a 10° (difração a ângulos pequenos) para a obtenção dos difratogramas, utilizou-se o método do pó.

De posse com as distâncias interplanares (Figura 3.19) dos planos (hkl) é possível calcular o parâmetro arranjo hexagonal (a_H) para cada plano dos arranjos mesoporosos. É relacionada a seguir a Equação 3.4 utilizada para o cálculo de a_H para a CTA-MCM-41 que possui uma simetria hexagonal

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_H^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Equação 3.4

A peneira molecular mesoporosa CTA-MCM-41 não possui uma estrutura cristalina. Os átomos que constituem a parede inorgânica não apresentam uma distribuição regular no espaço, pois as paredes (t) são amorfas [19]. A ordenação é devido ao arranjo dos poros que apresenta uma certa distribuição da distância interplanar no plano (100), conforme apresenta a Figura 3.19.

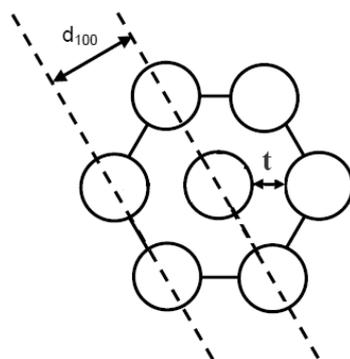


Figura 3.19. Distância interplanar d_{100} e espessura da parede t , na MCM-41 [63].

➤ Padronização dos difratogramas de raios X

Para ter um maior controle nas comparações dos difratogramas de raios X e calcular o grau de organização foi utilizado um padrão interno nas amostras a serem analisadas. Utilizou-se como padrão interno a zeólita MFI comercial, da Zeolyst (CBV-28014G) com razão Si/Al = 140. A proporção utilizada do padrão interno em relação à amostra foi de 25 % (m/m). Alguns fatores possibilitaram a utilização da MFI como padrão interno, tais como: 1) Apresenta uma rede cristalina bem definida, a estrutura aparece no difratograma sempre na mesma posição ($2\theta \sim 7,9$ e $8,8^\circ$) e não coincide com os picos da amostra a ser analisada e 2) Apresenta uma estrutura cristalina estável.

A zeólita MFI é um alumino-silicato cristalino hidratado de estrutura aberta constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- , com os vértices compartilhados $[\text{TO}_4]$ (T= silício, alumínio), formando uma estrutura de rede tridimensional [64].

A Figura 3.20 mostra o difratograma simulado de uma zeólita MFI - *Mobil Five* [65], onde a região ampliada é a região que aparece nos difratogramas comparativos das amostras de CTA-MCM-41. Como os picos em 2θ em $7,9$ e $8,8^\circ$ sempre aparecerão na mesma posição, foi possível verificar se os difratogramas estariam todos na mesma posição. Em seguida fazer a razão entre as alturas do pico da direção no plano (100) da CTA-MCM-41 com o pico do padrão da MFI e assim, desta forma, calcular o grau de organização (GO) e a distância interplanar (d_{100}).

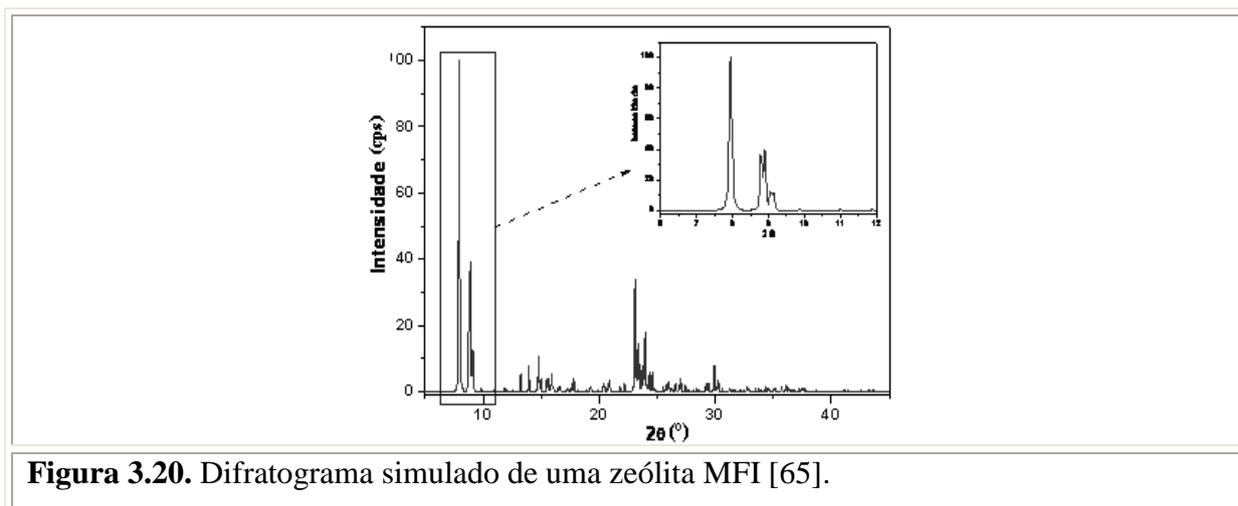


Figura 3.20. Difratograma simulado de uma zeólita MFI [65].

O grau de organização, parâmetro obtido para os sólidos sintetizados, foi calculado levando em consideração a altura do pico no plano (100) da amostra (H_A) e a altura do pico do padrão interno (h_{MFI} – zeólitas de estrutura MFI). As alturas H_p e h_p referem-se à amostra

padrão ou àquela em que se obteve 100 % de organização, conforme apresenta a equação 3.5 e a Figura 3.21. A qualidade do material mesoporoso foi estimada através do grau de organização (GO), determinado por difração de raios X (Equação 3.5). Seu cálculo levou em consideração a altura do pico no plano (100) da sílica sintetizada (H_s^{100}) e a altura do pico do padrão interno adicionado a essa amostra ($h_{s(MFI)}$), conforme apresenta a Figura 3.21. As alturas (H_p^{100}) e ($h_{p(MFI)}$) referem-se à amostra padrão, ou seja, aquela em que se obteve 100% de organização.

$GO = \left(\frac{H_s^{100} / h_{s(MFI)}}{H_p^{100} / h_{p(MFI)}} \right)$	Equação 3.5
---	--------------------

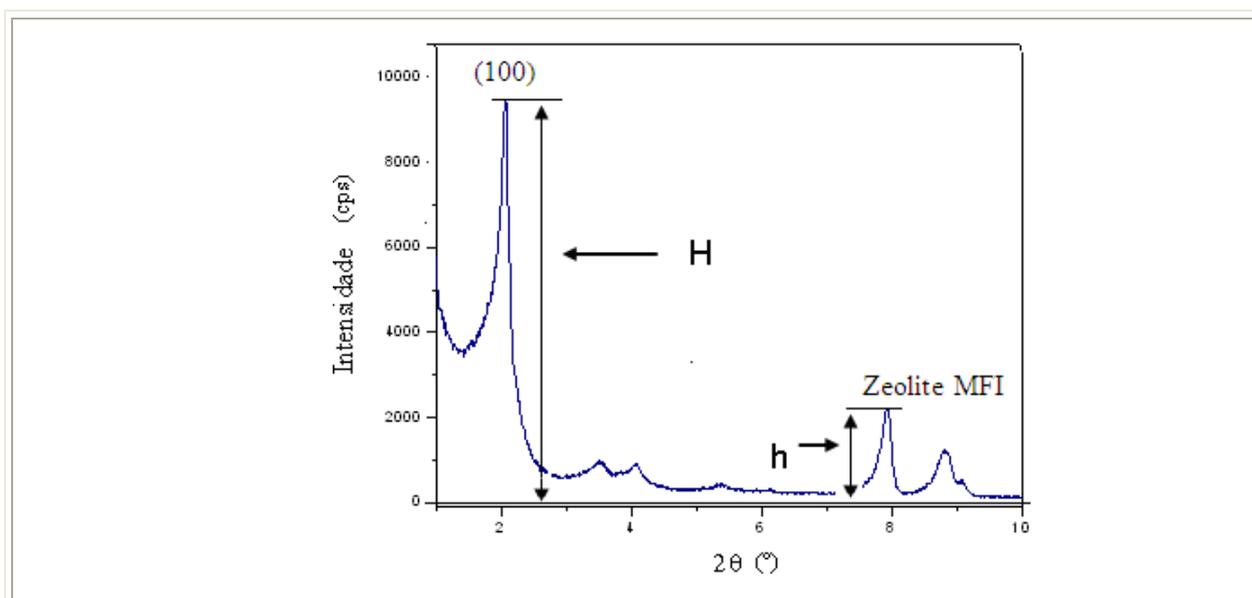


Figura 3.21. Difratoograma da CTA-MCM-41 com indicação das alturas.

3.6.4 – Análise química elementar: CHN

Realizou-se a análise química para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras sintetizadas.

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados por um analisador CHNS/O Analyser 2400, Série II da Perkin Elmer do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.6.5 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A presença de matéria orgânica (fase polimérica) nos materiais híbridos foi confirmada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho usando o aparelho Bomem (MB Series). Os espectros foram obtidos na faixa de frequência de 1000 a 4000 cm^{-1} e realizados no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

As pastilhas foram preparadas usando KBr como agente dispersante em uma mistura de aproximadamente 1 mg de amostra com 100 mg de KBr. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferido para o empastilhador e submetida a uma pressão de 7 ton.cm^{-2} , formando uma pastilha fina translúcida.

3.6.6 – Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi realizada com o intuito de quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos. A análise foi feita em uma termobalança (Therma Analyst 2100, TA Instruments) instalada no Laboratório de Catálise DEQ-UFSCar. Aproximadamente 10 mg de amostras foram aquecidas, em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante (ar sintético).

3.6.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de determinar a morfologia e tamanho médio de partículas. Para esta análise utilizou-se 10 mg de amostra que foram dispersas em acetona e, em seguida, sonicadas por 1 h, provocando a desaglomeração das partículas. Com o auxílio da pipeta de Pasteur, a amostra foi depositada sobre um porta amostra de alumínio, previamente polido. Após a evaporação da acetona, o porta amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à amostra.

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.

3.6.8 – Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) é eficiente para elucidação e quantificação de compostos orgânicos. Cada carbono magneticamente diferente, presente na amostra, dá origem apenas a um pico no espectro, que necessita de um tempo maior para aquisição de dados se comparado ao RMN ^1H . Essa necessidade é devido ao isótopo (^{13}C) ser de baixa abundância natural, cerca de 1,1 %.

Realizou-se a análise de RMN ^{13}C para confirmar a presença dos poliacrilatos na estrutura da CTA-MCM-41 e também obter de forma quantitativa o grau de polimerização das amostras submetidas à radiação UVC. Para isso utilizou-se o equipamento para análise das amostras sólidas, da marca Bruker, modelo AVANCE III, 9,4 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio) equipado com duas sondas: 4 mm CP/MAS para amostras sólidas e 10 mm BBO para amostras líquidas, localizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.6.9 – Fisissorção de nitrogênio

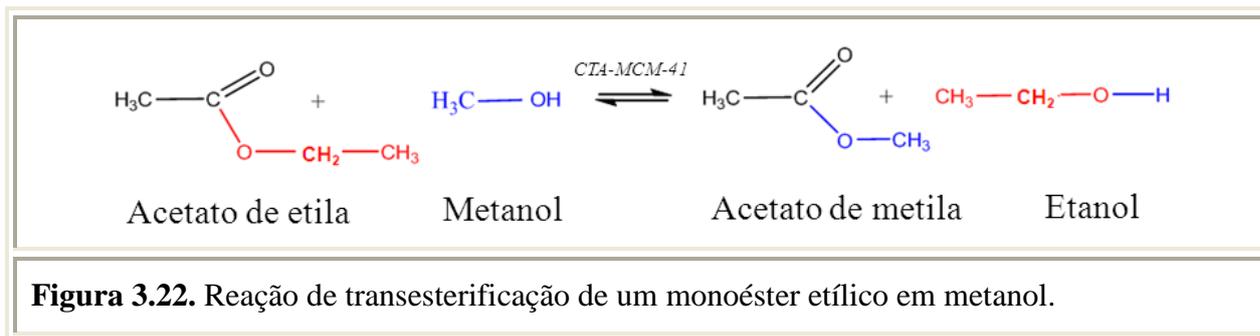
A fisissorção de nitrogênio (adsorção/dessorção) foi realizada para determinar a área específica o diâmetro e o volume dos mesoporoso formados pela remoção dos cátions orgânicos após a utilização dos catalisadores na transesterificação.

Realizaram-se as análises no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics do Laboratório de Catálise – DEQ na Universidade Federal de São Carlos.

Para iniciar a análise, a água fisissorvida foi removida realizando um pré-tratamento a 40 °C em vácuo por 2 horas. A área superficial específica (A_{BET}) foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando para o cálculo a região de pressão relativa (P/P_0) entre 0 e 0,3. Já o volume dos poros foi obtido levando em consideração o volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa (P/P_0) igual a 0,98.

3.7 – Avaliação da estabilidade catalítica

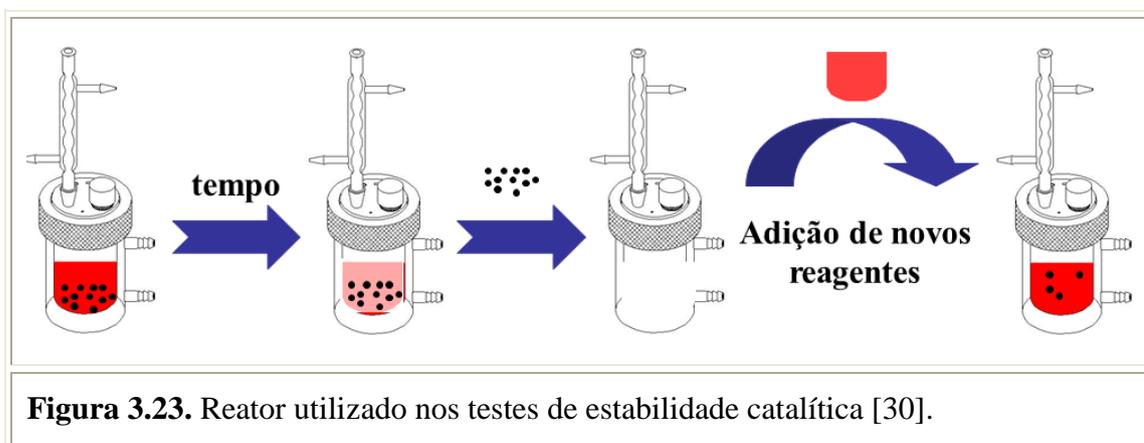
A estabilidade dos catalisadores foi avaliada pela atividade catalítica na transesterificação do acetato de etila com metanol (Figura 3.22), sendo uma excelente reação modelo, pois não ocorre a formação de subprodutos, possibilitando a avaliação adequada da basicidade dos catalisadores.



A estabilidade dos catalisadores na transesterificação com ésteres simples foi realizada na presença de 4 % (m/m) de catalisador, razão molar metanol/acetato de etila foi 2, temperatura de reação foi 50 °C e o tempo de contato 30 min, realizado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

A cada reação de transesterificação retirou-se uma alíquota que foi centrifugada, recolhendo a fração totalmente límpida (sem catalisador) prosseguindo com a análise cromatográfica. O catalisador juntamente com os reagentes e produtos da reação foram filtrados a vácuo e lavados com acetato de metila (15 mL). Esperou-se secar o catalisador à temperatura ambiente e realizou-se uma nova pesagem juntamente com os reagentes a serem adicionados para fazer um segundo uso. Este procedimento foi realizado cinco vezes, com o objetivo de verificar a estabilidade catalítica (Figura 3.23). Em cada um deles parte do catalisador era separado para caracterizações de modo a avaliar as mudanças ocorridas durante a etapa de reação.

Para os materiais que se apresentaram mais ativos cataliticamente, realizaram-se novas sínteses a fim de reproduzir os testes catalíticos, agora até o oitavo uso. O apêndice C apresenta os cálculos para obtenção dos valores da conversão do acetato de etila.



A Figura 3.24 mostra detalhadamente o esquema do reator utilizado para a obtenção da avaliação da estabilidade catalítica dos materiais sintetizados. O reator, com 100 mL de volume útil, possui uma camisa de aquecimento na qual circula água aquecida na temperatura da reação (50 °C); na parte superior, acoplado ao reator, há um refluxo de vidro que foi mantido em torno de 20 °C; possui um termômetro digital que fica em contato com o meio reacional; e uma abertura pela qual pode retirar alíquotas da mistura para análise.

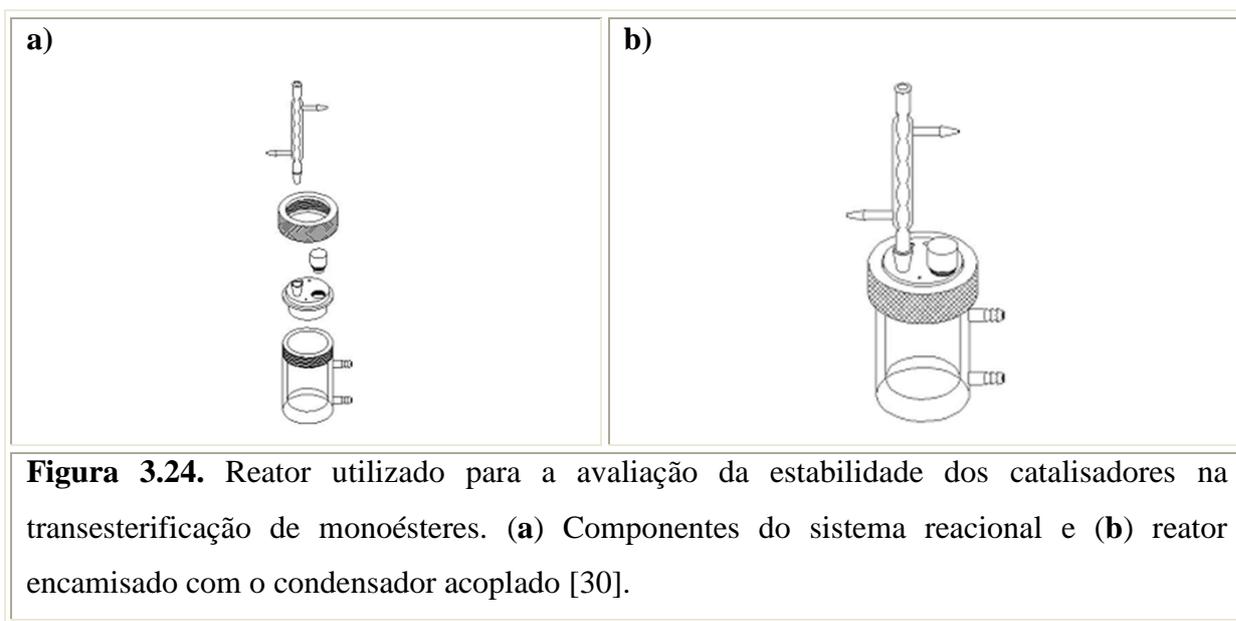


Figura 3.24. Reator utilizado para a avaliação da estabilidade dos catalisadores na transesterificação de monoésteres. (a) Componentes do sistema reacional e (b) reator encamisado com o condensador acoplado [30].

3.8 – Cromatografia

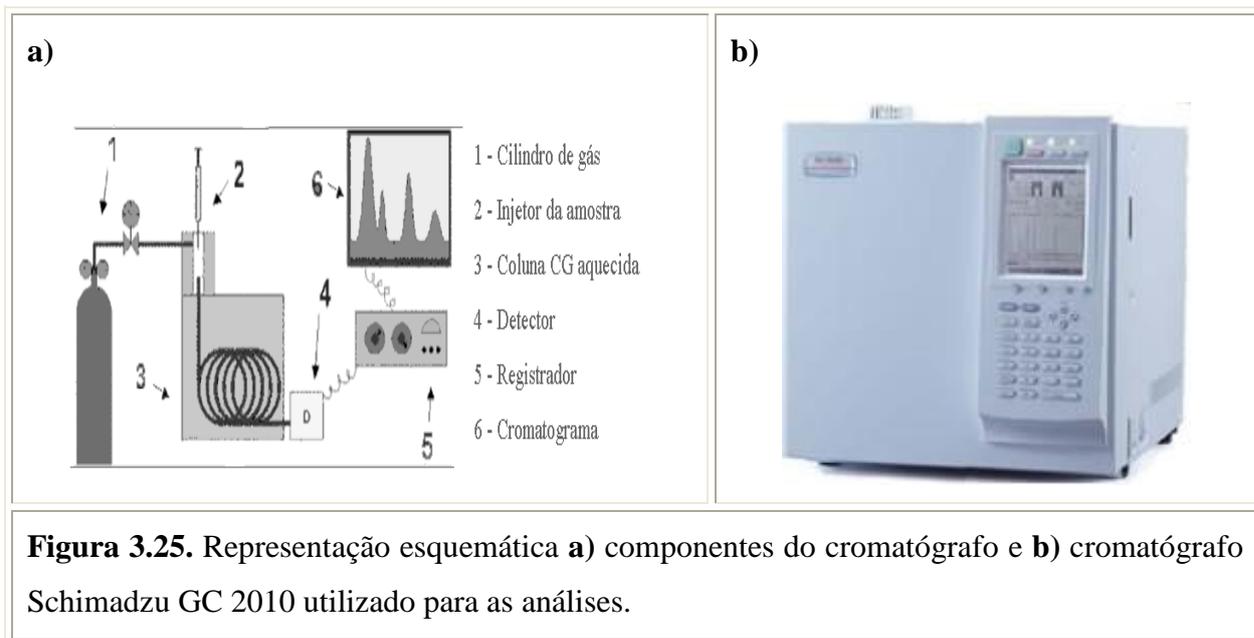
Fizeram-se as injeções no cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GC 2010 (Figura 3.25.b) com detector de ionização de chama (FID) e coluna cromatográfica capilar RTX – WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de polietilenoglicol) pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar. As condições de análise cromatográfica para os testes estão listados na Tabela 3.1. A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada por um programa de aquisição de dados (software CG Solution) através de um computador acoplado ao sistema, o que permitiu processar a análise de picos do cromatógrafo.

Tabela 3.1. Configuração do cromatógrafo para reação de transesterificação.

Temperatura da Coluna	65° C
Temperatura do Injetor	150° C
Temperatura do Detector	170° C
Injeção (Split)	150
Gás de arraste	Hélio
Fluxo Total	360 mL/min
Fluxo da coluna	2,4 mL/min

É interessante mencionar que a técnica de cromatografia gasosa (CG) é utilizada para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução).

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (Figura 3.25.a).



O tempo de retenção é característico do composto e o tipo de coluna utilizada. Ele representa a distância sobre os eixos dos tempos, desde o ponto de injeção da amostra até ao pico de um componente eluído. O apêndice B apresenta o cromatograma típico da transesterificação estudada e a indicação dos tempos de retenção (t_r) para cada componente da mistura reacional.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em três etapas:

A primeira se refere aos estudos em fase aquosa envolvendo as dispersões aquosas do tensoativo CTABr e monômeros acrílicos. Na segunda etapa serão discutidos os resultados envolvendo a fase sólida que compreende as sínteses das sílicas híbridas, CTA-MCM-41 contendo monômeros e polímeros encapsulados. A terceira etapa compreende o estudo sobre o efeito das variáveis de síntese na estrutura da sílica CTA-MCM-41 e também na avaliação da estabilidade catalítica.

1ª Etapa: Realizaram-se os seguintes ensaios:

- 4.1. Dispersão dos ésteres acrílicos (monômeros) em fase aquosa contendo surfactante (CTABr);
- 4.2. Solubilidade do fotoiniciador benzoína em ésteres acrílicos;
- 4.3. Cinética de polimerização em emulsão dos ésteres.

2ª Etapa: Esses parâmetros que foram determinados (1ª etapa) possibilitaram realizar sínteses que ainda não foram relatadas pela literatura. Dessa forma, com essas informações foram realizadas sínteses, caracterização e avaliação da estabilidade catalítica dos materiais modificados, conforme já mencionado:

- 4.4.1 – Síntese da CTA-MCM-41 realizada pelo método de encapsulamento de micelas contendo **monômero (EM)**;
- 4.4.2 – Síntese da CTA-MCM-41 realizada pelo método de encapsulamento de micelas contendo **polímero (EP)**;
- 4.4.3 – Síntese da CTA-MCM-41 realizada pelo método de irradiação **pós-**

síntese de micelas contendo monômero encapsulado (**IPS**).

3ª Etapa: Estudar a influência das variáveis de síntese da sílica híbrida CTA-MCM-41

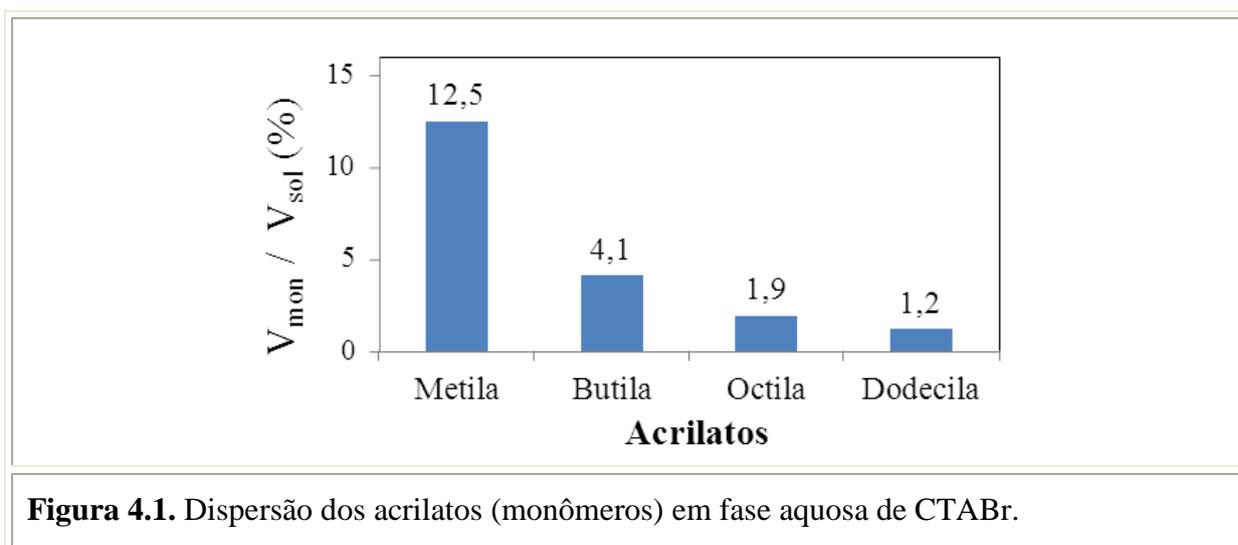
- ✓ Temperatura de síntese:
 - 30 °C – 50 °C – 70 °C e 100 °C;
- ✓ Teor de sílica (ortossilicato de tetraetila, TEOS):
 - Redução de 20%, 10% ←1,0 Si→ Aumento 5%, 10% e 15%;
- ✓ Razão de CTABr/Si:
 - 0,01 – 0,025 – 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,4 e 0,6 mol/mol.

1ª Parte

4.1 – Dispersão dos ésteres acrílicos em fase aquosa de CTA

Realizaram-se os testes de dispersibilidade dos acrilatos (metila, butila, octila e dodecila) para composição da mistura reacional referente à metodologia de Schumacher e colaboradores [57]. Primeiramente, dissolveram-se 2,8 g de surfactante CTABr (Aldrich) em 50 g de água deionizada. Em seguida manteve-se a mistura sob agitação a 30 °C até a obtenção de uma dispersão límpida. Foram adicionadas gradativamente alíquotas de 0,1 mL de monômero (acrilato) na mistura, com o auxílio de uma bureta. A dispersibilidade do monômero foi determinada ao observar a saturação da dispersão (não ocorre a separação de fases), ou seja, o monômero adicionado foi absorvido pelas micelas de surfactante (CTABr).

Os resultados da dispersibilidade dos monômeros na mistura CTABr + H₂O estão apresentados na Figura 4.1.



Nota-se a partir desses resultados fornecidos pela Figura 4.1 que o teor de monômero dissolvido apresentou uma tendência em relação ao comprimento da cadeia carbônica do acrilato. Assim, quanto maior a quantidade de carbonos presentes na cadeia do monômero, menor foi a sua dispersibilidade. Isso pode estar relacionado à acessibilidade desses acrilatos para o interior das micelas (devido não somente à diferença de polaridade, mas também ao tamanho da molécula) que se formaram na mistura reacional.

Foram estabelecidos razões molares monômero/surfactante (R) a partir dos dados de dispersibilidade determinados no gráfico da Figura 4.1. Essas razões foram utilizadas como variável de estudo para os três métodos de síntese, conforme mostra a Tabela 4.1. Os valores das razões molares foram decrescendo até a razão molar do acrilato de dodecila que apresentou o menor valor de dispersibilidade.

Tabela 4.1. Razão molar: $R = n_{\text{monômero}} / n_{\text{surfactante}}$.				
Monômero (Acrilato)	Parâmetro: Razão molar			
	$R = n_{\text{monômero}} / n_{\text{surfactante}}$			
Metila	9,0	1,0	0,5	0,2
Butila	1,8	1,0	0,5	0,2
Octila	-	0,59	0,5	0,2
Dodecila	-	-	0,28	0,2

4.2 – Solubilidade do fotoiniciador nos monômeros

As solubilidades apresentadas pelo fotoiniciador benzoína nos monômeros estão apresentadas na Figura 4.2. Os valores estão apresentados em porcentagem massa por massa ($m_{\text{benzoína}}/m_{\text{mon}} \%$) devido ao fato do iniciador ser sólido.

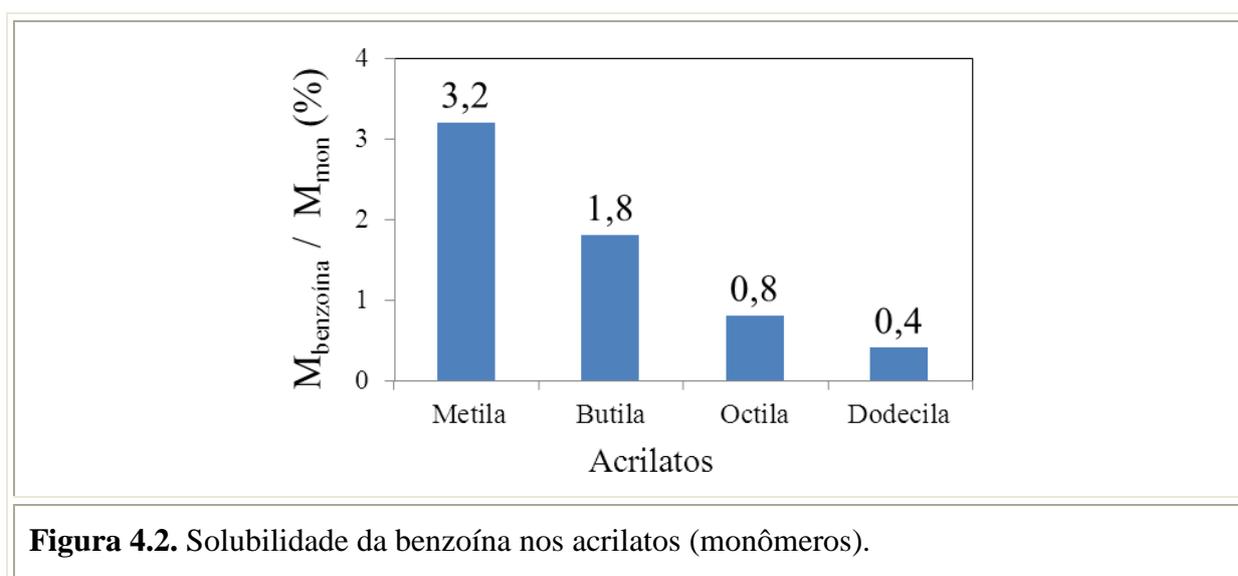


Figura 4.2. Solubilidade da benzoína nos acrilatos (monômeros).

A partir desses resultados, pode-se verificar o mesmo fato ocorrido com a dispersão dos monômeros em fase aquosa de surfactante, no qual se observou a existência de uma tendência em relação à quantidade de fotoiniciador solubilizado e o comprimento da cadeia dos respectivos acrilatos. Sendo assim, notou-se que quanto mais longa a cadeia carbônica dos acrilatos, menor a solubilidade do fotoiniciador no sistema, pois mais apolar é o sistema.

4.3 – Cinética de polimerização em emulsão aquosa

A cinética de polimerização foi realizada para determinação do tempo mínimo necessário para polimerização dos monômeros utilizados na mistura: CTABr + H₂O + monômero + fotoiniciador. A partir de medidas de absorbância obtidas pela turbidimetria, foi possível traçar curvas cinéticas de polimerização. Observa-se na Figura 4.3 a turbidez crescente à medida que se retiravam as amostragens. A absorbância foi medida no dia seguinte e constatou-se que permaneceu constante, ou seja, a polimerização foi interrompida. Deste modo, para a polimerização com fotoiniciador é imprescindível a presença da radiação ultravioleta.



Figura 4.3. Amostras com diferentes níveis de turbidez.

A partir dos resultados obtidos de absorbância utilizando as dispersões saturadas com monômeros construiu-se a curva cinética de polimerização. Essas curvas estão representadas na Figura 4.4 e Figura 4.5. As concentrações dos monômeros estão indicadas na Tabela 4.2.

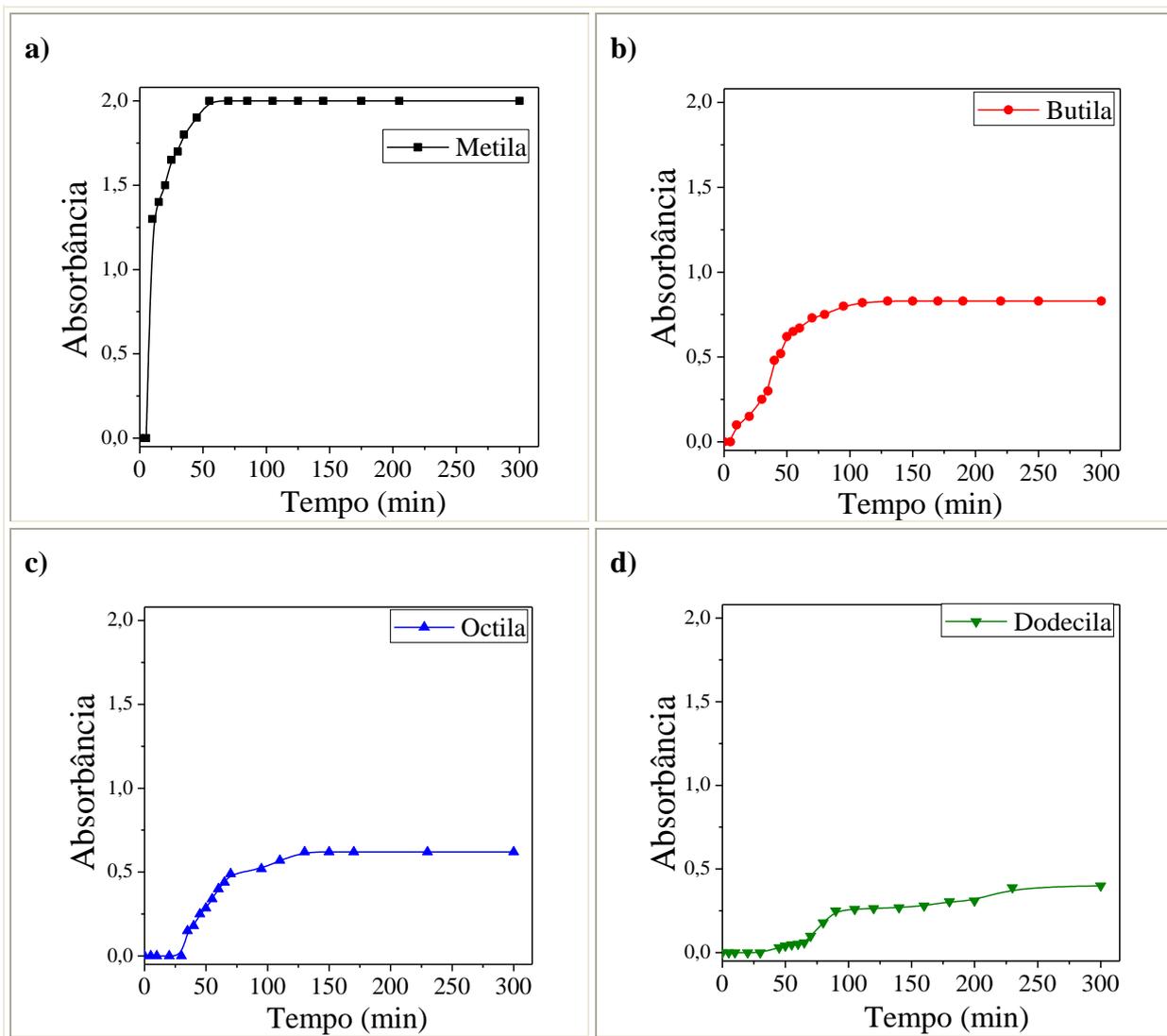


Figura 4.4. Curvas das cinéticas de polimerização: **a)** acrilato de metila; **b)** acrilato de butila; **c)** acrilato de octila; **d)** acrilato de dodecila.

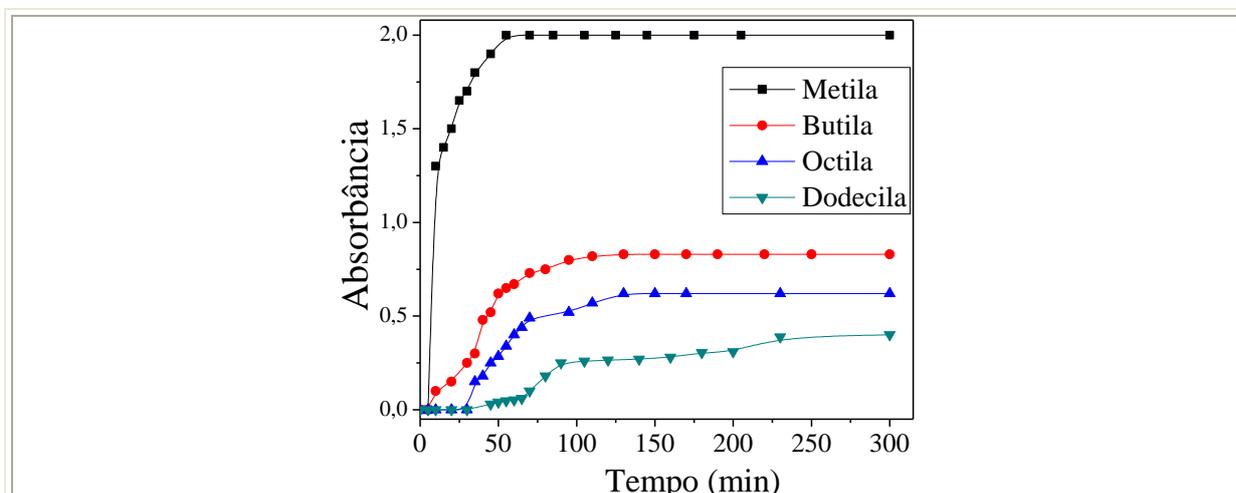


Figura 4.4. Curva cinética de polimerização dos acrilatos em estudo.

Verificou-se uma coerência em relação à quantidade de monômero encapsulado pelas micelas e a absorvância apresentada. Deste modo, obteve-se a maior absorvância seguindo a relação; acrilato metila > butila > octila > dodecila, isso está de acordo com o teor de monômero que cada sistema absorveu. Dessa forma, a turbidez foi maior para o sistema que apresentou maior teor de monômero, evidenciando a polimerização.

A Tabela 4.2 apresenta a dispersibilidade do monômero na dispersão aquosa de CTABr necessária para formação da CTA-MCM-41, bem como a solubilidade do fotoiniciador benzoína (FB) no monômero. A seguir, através da turbidimetria foi medida a absorvância final, o tempo necessário para seu término (TP), e também a solubilidade do monômero em H₂O.

Tabela 4.2. Solubilidade do monômero em dispersão de CTABr, solubilidade da benzoína no monômero (FB), tempo de polimerização (TP); absorvância final, e solubilidade do monômero em H₂O.

Monômero (Acrilatos)	Solubilidade (monômero) ($V_{\text{mon}}/V_{\text{sol}}$ %)	FB ($M_{\text{fotoin}}/M_{\text{mon}}$ %)	TP (min)	Absorvância Final	Solubilidade do monômero em H ₂ O a 25 °C
Metila	12,5	3,2	55	2,0	1,5 g / 100 mL
Butila	4,1	1,8	95	0,83	0,2 g / 100 mL
Octila	1,9	0,8	130	0,62	< 0,01 g / 100 mL
Dodecila	1,2	0,4	300	0,40	< 0,01 g / 100 mL

4.3.1 – Influência da razão monômero/surfactante na polimerização

A partir de diferentes razões molares monômero/surfactante do acrilato de octila, prepararam-se diversas dispersões. Na Figura 4.6 estão apresentadas as absorvâncias obtidas após a submissão das dispersões de acrilato de octila à radiação ultravioleta, conforme especificado no item 3.3. Pode-se ver que a absorvância apresenta comportamento sigmoidal, similar à cinética da homopolimerização em emulsão [66]. Nessa curva, para teores inferiores de acrilato de octila ($R < 0,3$) não há variação significativa da absorvância. Isso sugere que a

concentração do monômero nessa faixa é insuficiente para ocorrer a polimerização. Para teores intermediários (R entre 0,8 e 1,4), 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 apresentados a seguir, que mostra não haver mudança na distância intermicelar nessa região.

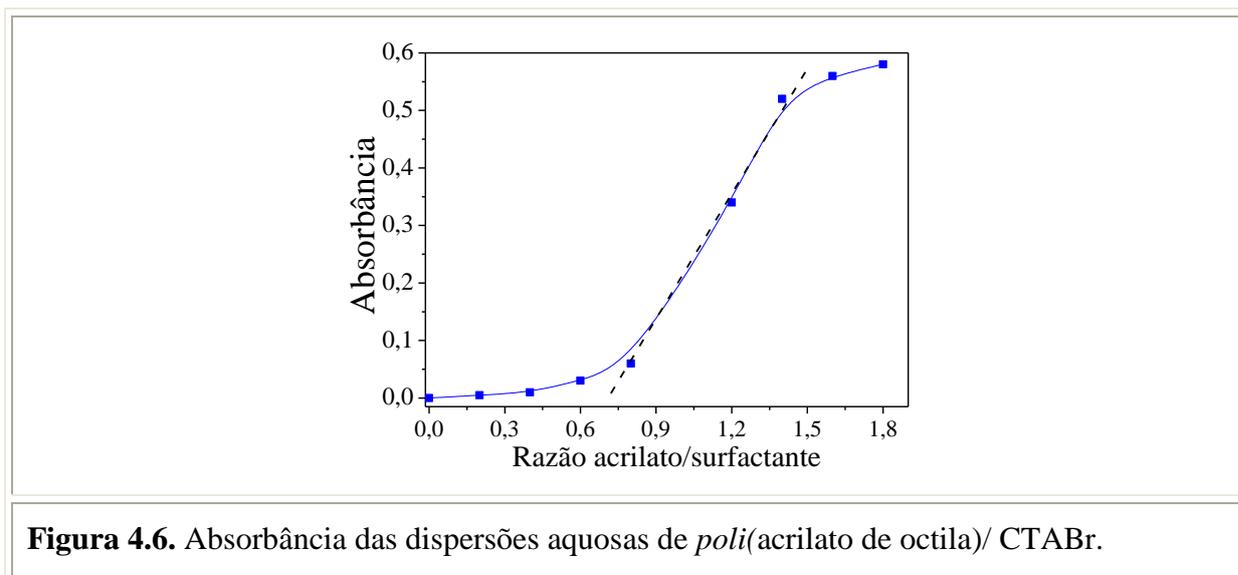


Figura 4.6. Absorbância das dispersões aquosas de *poli*(acrilato de octila)/ CTABr.

2ª Parte

4.4.1 – Síntese da CTA-MCM-41 com encapsulamento de micelas contendo monômero (EM)

O método de encapsulamento de micelas contendo monômero na síntese da CTA-MCM-41 retratou a permanência do monômero no sólido após a etapa de lavagem e também constatou quais efeitos poderiam refletir na estrutura do material ao realizar a modificação na síntese e na estabilidade catalítica.

As dispersões aquosas de CTABr com monômeros das misturas reacionais foram analisadas pela técnica de SAXS. A Figura 4.7 mostra as curvas de SAXS para as dispersões mencionadas, levando em consideração as respectivas razões molares (R) já apresentadas na Tabela 4.1.

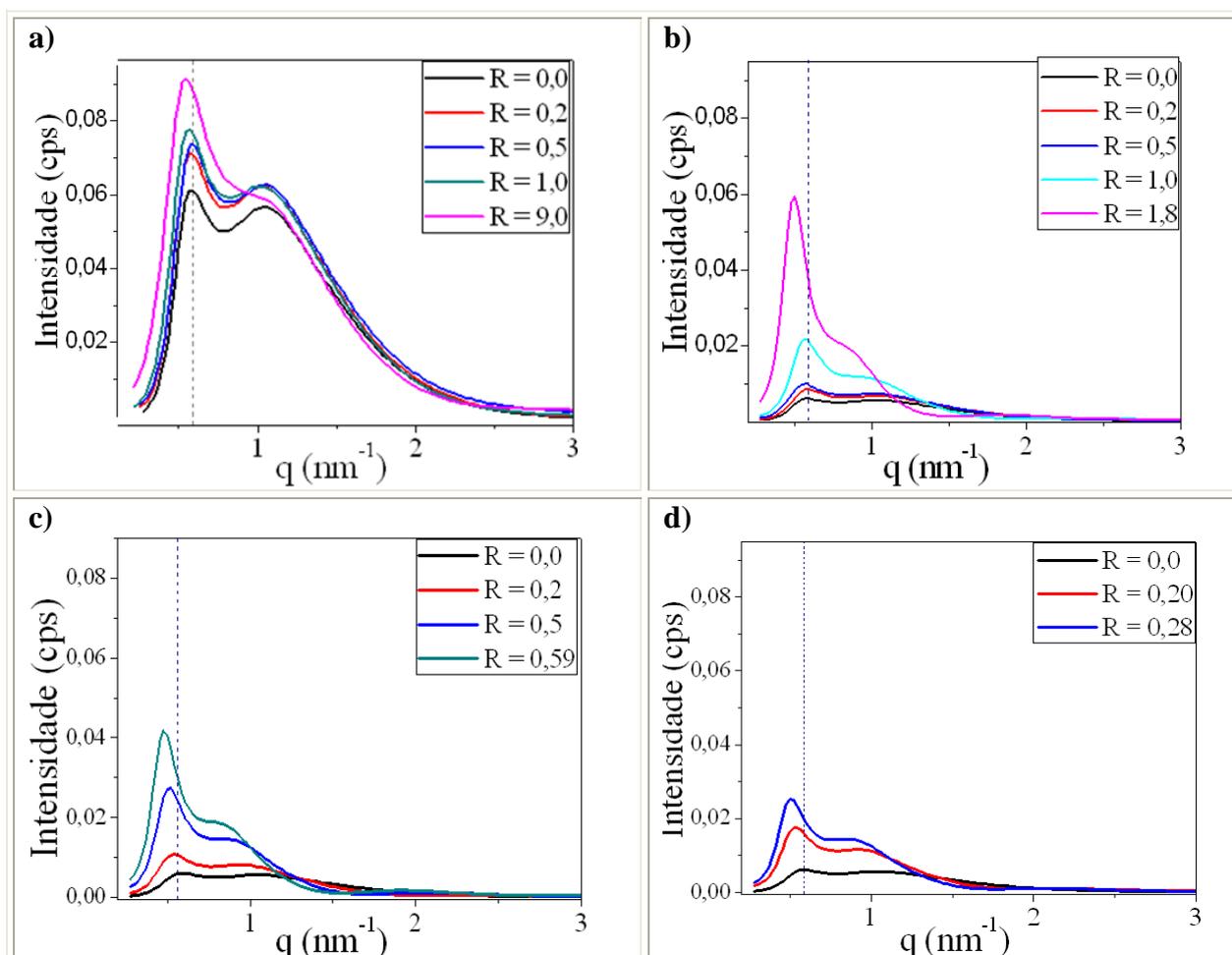


Figura 4.7. Curvas de SAXS das dispersões aquosas de CTABr com monômero encapsulados sem submissão a radiação UV: **a)** acrilato de metila; **b)** acrilato de butila; **c)** acrilato de octila e **d)** acrilato de dodecila.

A Figura 4.7 apresenta as curvas de SAXS das dispersões aquosas de CTABr com diferentes razões molares dos monômeros em estudo. Como já mencionado, Segundo Aswal e colaboradores [67] a banda mais intensa, próxima a $q = 0,6 \text{ nm}^{-1}$, refere-se ao espalhamento de raios X no núcleo das micelas, as quais possuem caráter catiônico. A segunda banda, próxima a $q = 1,0 \text{ nm}^{-1}$ se deve ao espalhamento na estrutura dos ânions brometo organizados em torno das micelas.

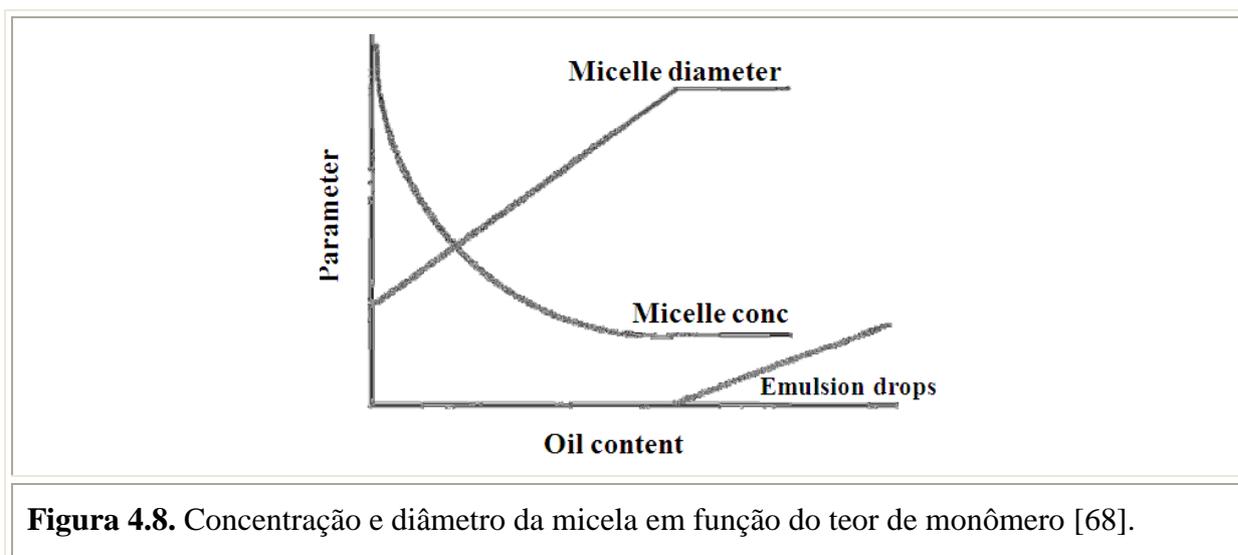
A partir dessas curvas verifica-se um aumento na intensidade das curvas com o aumento da razão monômero/surfactante, mantendo-se sempre as duas bandas características. Observa-se também que a intensidade do sinal referente ao núcleo das micelas ($q \sim 0,6 \text{ nm}^{-1}$) aumenta mais pronunciadamente que o referente aos ânions brometo ($q \sim 1,0 \text{ nm}^{-1}$). Isso sugere que o monômero foi gradualmente adicionado ao núcleo das micelas, e devido à concentração do acrilato no meio (houve expansão da micela), estas contribuíram mais para o espalhamento de raios X, apresentando dessa forma a intensidade mais pronunciada.

Tabela 4.3. Distância intermicelar em função da razão monômero/surfactante (R).

R = $n_{\text{monômero}}/n_{\text{CTABr}}$	$q_{\text{máximo}} (\text{nm}^{-1})$ & $d_{\text{intermicelar}} (\text{nm})$	Monômeros acrílicos			
		Metila	Butila	Octila	Dodecila
0,0	$q_{\text{máx}}$	0,59	0,59	0,59	0,59
	$d_{\text{intermicelar}}$	10,7	10,7	10,7	10,7
0,20	$q_{\text{máx}}$	0,58	0,58	0,54	0,54
	$d_{\text{intermicelar}}$	10,7	10,7	11,6	11,6
0,28	$q_{\text{máx}}$	-	-	-	0,47
	$d_{\text{intermicelar}}$	-	-	-	13,1
0,50	$q_{\text{máx}}$	0,58	0,56	0,52	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	10,7	11,1	12,0	-
0,59	$q_{\text{máx}}$	-	-	0,5	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	-	-	12,5	-
1,0	$q_{\text{máx}}$	0,57	0,56	-	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	11,0	11,1	-	-
1,80	$q_{\text{máx}}$	-	0,50	-	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	-	12,6	-	-
9,0	$q_{\text{máx}}$	0,5	-	-	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	11,5	-	-	-

Nota-se na Figura 4.7 o deslocamento dos picos para q menores, assim, ao se calcular a distância intermicelar (Equação 2.1) para as misturas reacionais que variaram a concentração de monômero, houve um aumento da distância conforme apresenta a Tabela 4.3. A mistura reacional contendo acrilato de dodecila com razão molar $R = 0,28$ foi dentre os monômeros estudados o que apresentou maior distância intermicelar. Provavelmente isso se deve ao fato dessa molécula se distribuir de tal forma no interior da micela (apresenta maior tamanho a cadeia alquílica) propiciando uma maior expansão e conseqüentemente uma maior distância intermicelar.

A Figura 4.8 explica genericamente esse comportamento da seguinte maneira: à medida que se aumenta o teor de monômero (oil), a concentração das micelas diminui no sistema. Isso ocorre porque 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 [68].



Os sólidos foram sintetizados de acordo com as razões molares apresentada na Tabela 4.1. A Figura 4.9 apresenta as curvas de SAXS para os sólidos obtidos pelo método de encapsulamento de micelas contendo monômeros, sem submissão à radiação ultravioleta (EM). Pode-se observar em todos os sólidos sintetizados a formação da estrutura hexagonal referente à CTA-MCM-41. A linha vertical localizada em q aproximadamente $1,7 \text{ nm}^{-1}$ mostra que, em relação ao material sem monômero ($R = 0,0$) há um deslocamento do primeiro pico para q (espalhamento) menores. Esse deslocamento aumenta com razão molar R (Razão = $n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$) adicionada à síntese e comprova que o monômero encontra-se no

interior dos canais da CTA-MCM-41. Isso está de acordo com pesquisas realizadas por Ulagappan *et al.* [27] que confirmaram a possibilidade de expandir os canais de sílicas híbridas ao utilizar compostos orgânicos que são encapsulados pelas micelas.

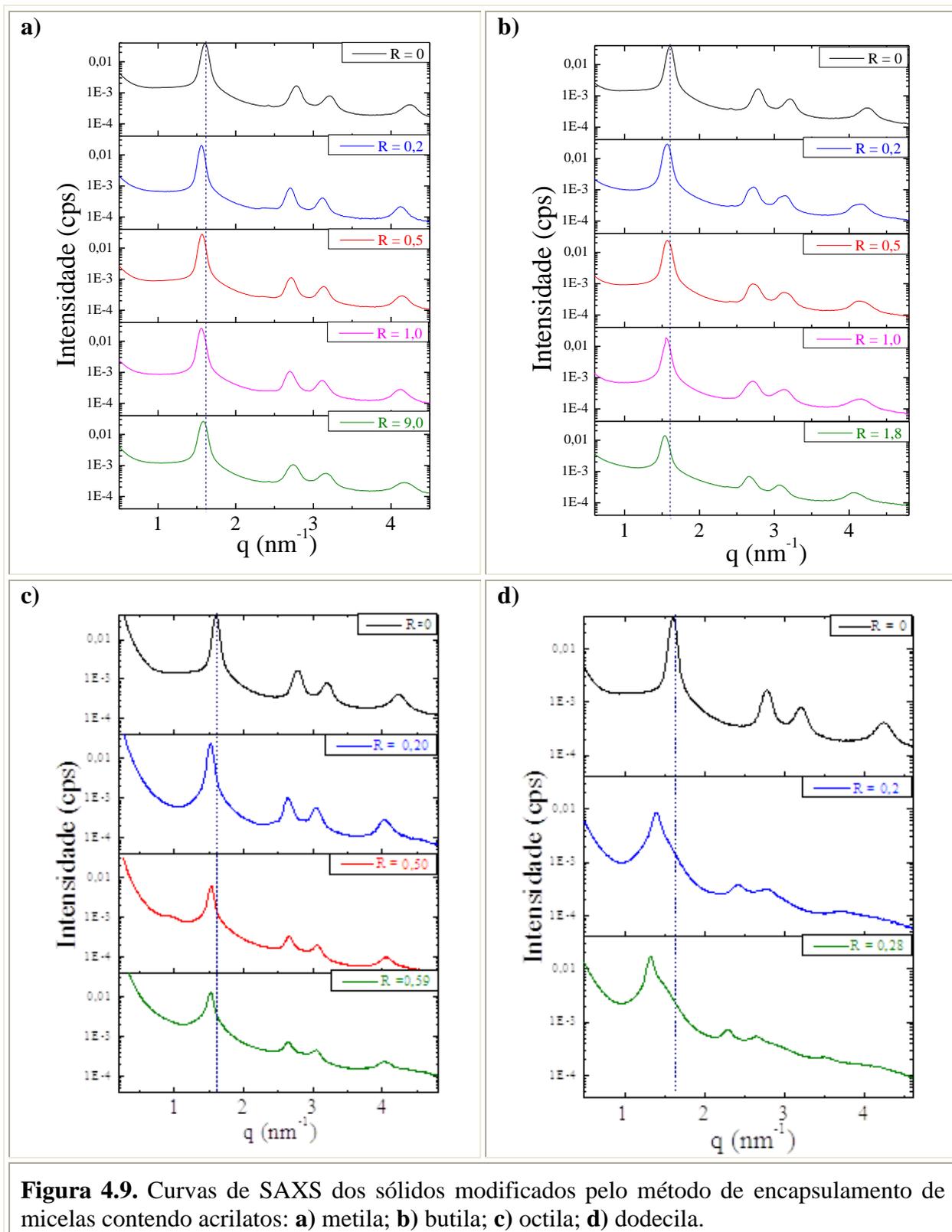


Figura 4.9. Curvas de SAXS dos sólidos modificados pelo método de encapsulamento de micelas contendo acrilatos: **a)** metila; **b)** butila; **c)** octila; **d)** dodecila.

A Figura 4.10 mostra os difratogramas de raios X dos sólidos sintetizados após a reação de hidrólise da fonte de sílica (TEOS) na presença do monômero (acrilato) sem submissão a radiação UVC. O parâmetro (R) representa a razão molar monômero/surfactante ($Razão = n_{mon}/n_{CTABr}$) utilizada nas sínteses. Os sólidos formados apresentam as características da fase CTA-MCM-41, com os picos referentes aos planos de difração (100), (110), (200) e (210). A linha vertical localizada em $2\theta \sim 2^\circ$ mostra que, em relação ao material sem monômero, nos sólidos que contem o monômero há um deslocamento do pico (100) para ângulos menores. Esse deslocamento aumenta com a razão molar R adicionada à síntese e comprova que o monômero encontra-se no interior dos canais da CTA-MCM-41. O pico em $2\theta = 7,9^\circ$ refere-se à fase zeolítica MFI que foi adicionada nas amostras como padrão interno (25% m/m) e possui o propósito de determinar o grau organização (GO) dos sólidos sintetizados e verificar se houve algum deslocamento. Conforme será visto, os demais monômeros usados neste trabalho tiveram comportamentos similares no deslocamento do pico (100) com o aumento da razão R; a saber, $R = 0$ representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada.

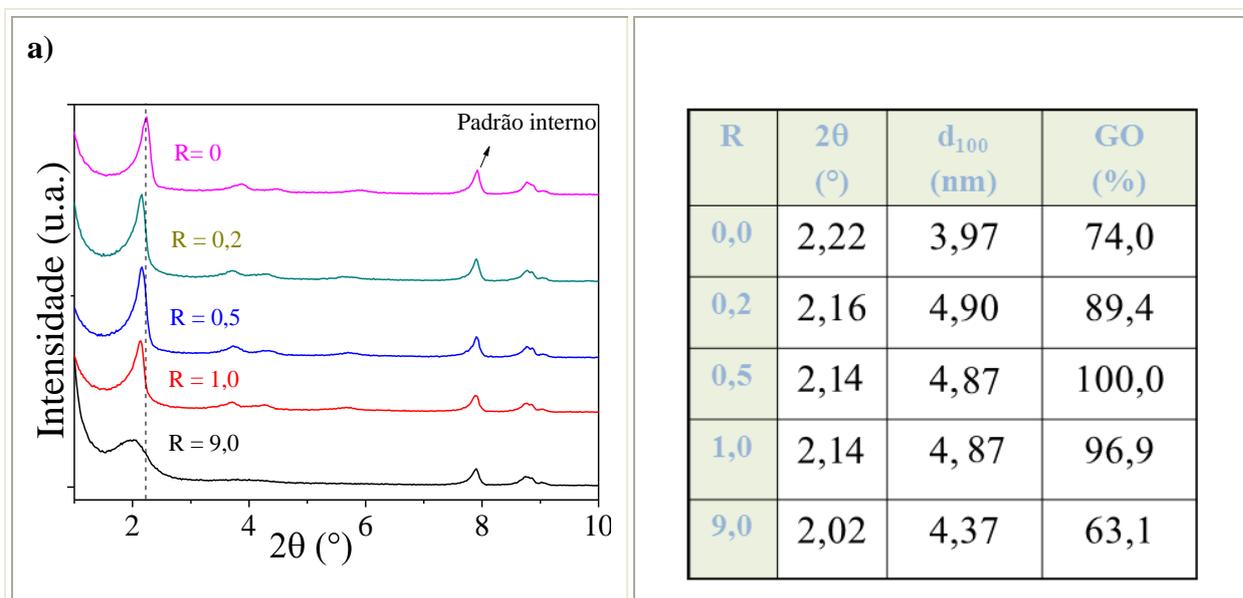


Figura 4.10. Difratograma de raios X da CTA-MCM-41 ($R = 0$) e dos sólidos com as respectivas razões molares contendo o acrilato: **a)** metila. E também ao lado do difratogramas estão apresentados os parâmetros estruturais das amostras sintetizadas pelo método EM (continuação na página seguinte).

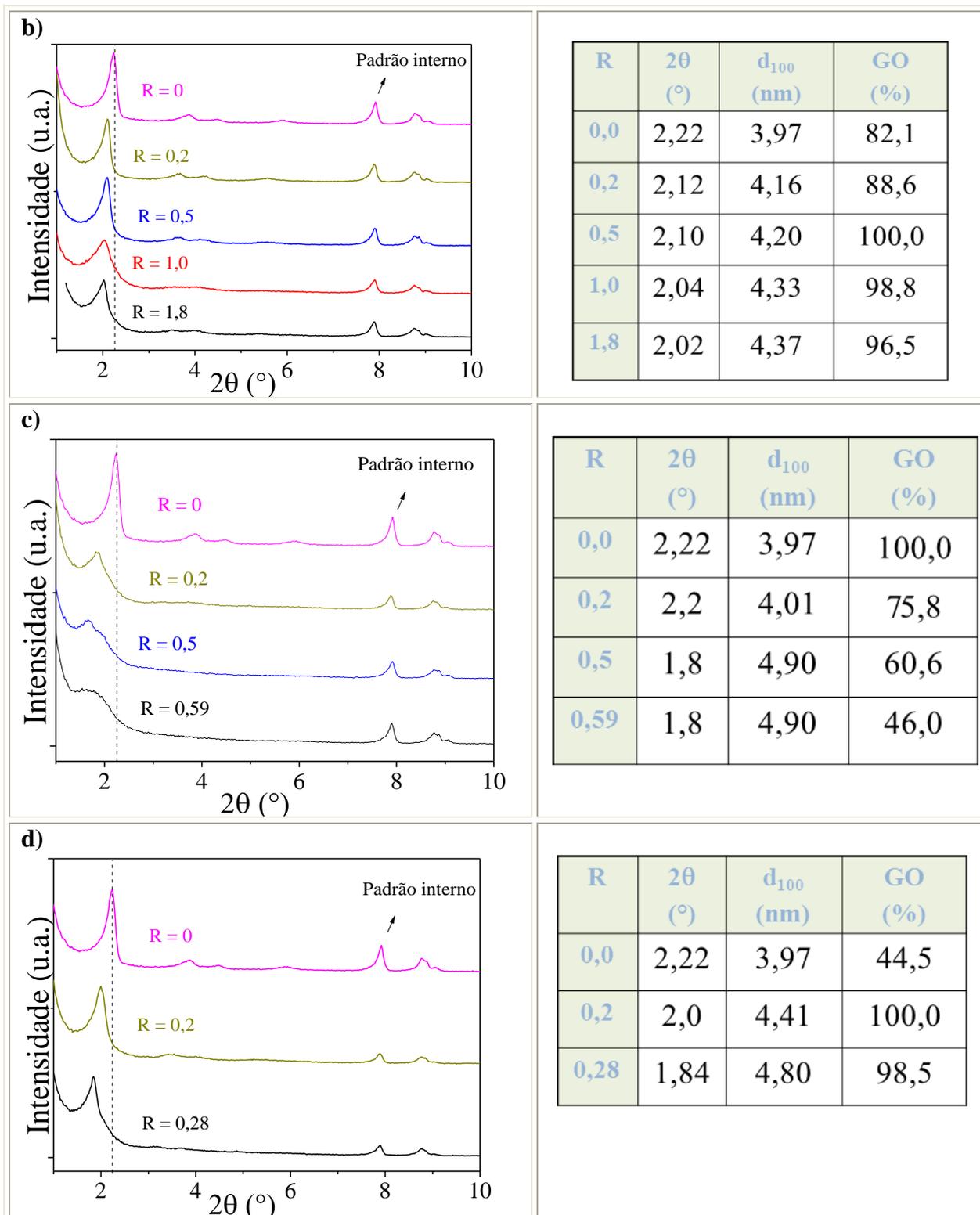


Figura 4.10 (continuação). Difratogramas de raios X da CTA-MCM-41 (R = 0) e dos sólidos com as respectivas razões molares contendo os acrilatos: **a)** metila; **b)** butila; **c)** octila; **d)** dodecila. E também ao lado dos difratogramas estão apresentados os parâmetros estruturais das amostras sintetizadas pelo método EM.

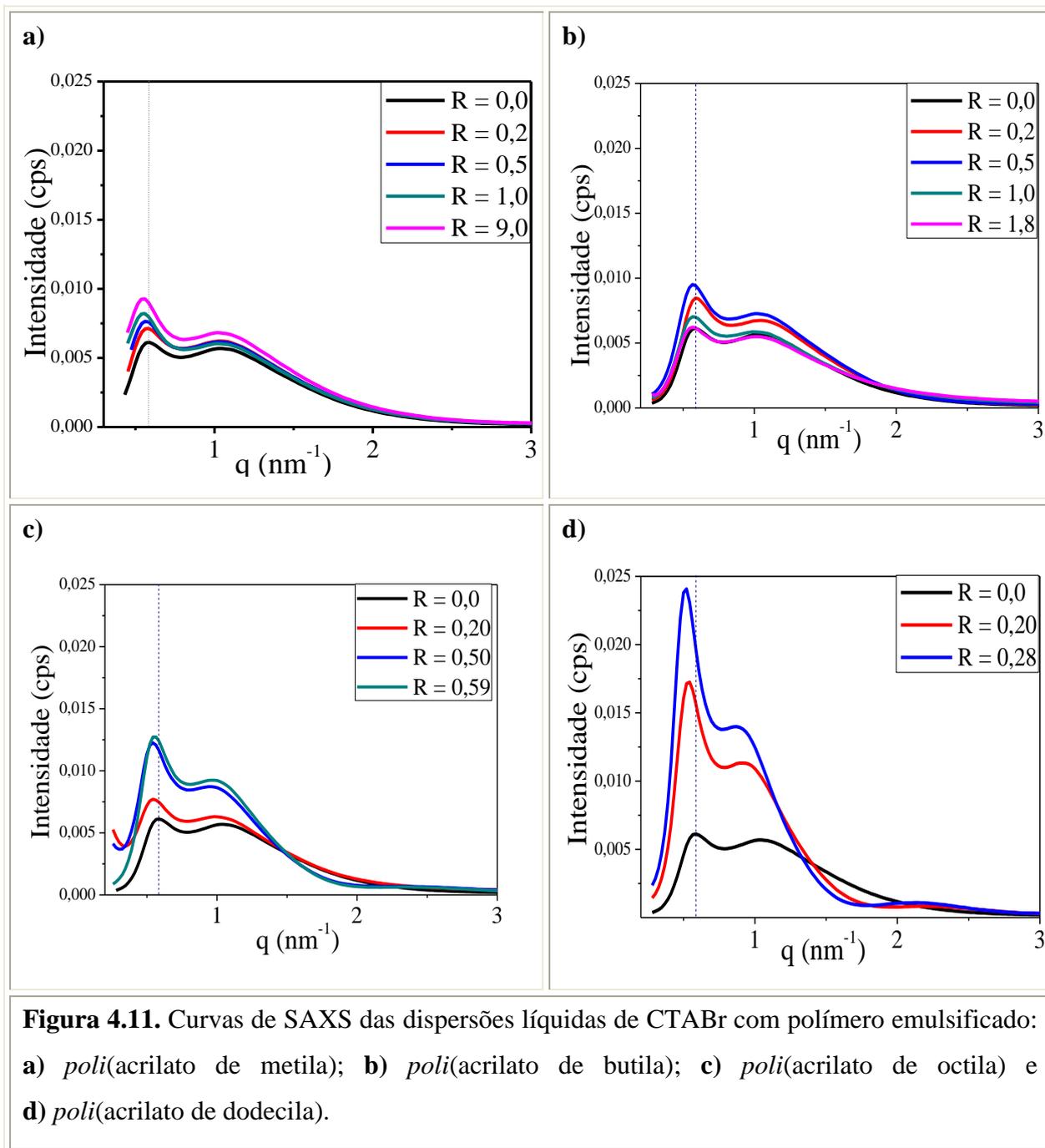
A partir da equação de Bragg (Equação 3.2) foi possível determinar a influência da razão molar (Razão = $n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$) na distância interplanar d_{100} nos sólidos.

Analisando-se os resultados da Figura 4.10 (segunda coluna), observa-se que quanto maior a razão molar (R), maior se torna o parâmetro calculado, d_{100} (Figura 3.10). Esse resultado demonstra que, com o aumento da razão R, há uma expansão do diâmetro dos canais da CTA-MCM-41 e evidencia que o monômero se encontra no interior desses canais.

4.4.2 – Síntese da CTA-MCM-41 utilizando a polimerização em emulsão (EP)

A polimerização em emulsão, como foi visto na Figura 4.3, se caracteriza por uma solução turva, aspecto leitoso. Na verdade trata-se de uma dispersão de polímeros estabilizados pelo surfactante. Essas dispersões de polímero emulsificado também foram analisadas pela técnica de SAXS.

A Figura 4.9 apresenta as curvas de SAXS para as dispersões aquosas de CTABr contendo polímeros, ou seja, após submissão a radiação ultravioleta. Nela podemos observar o mesmo perfil de espalhamento característico das soluções contendo micelas de CTABr [55]. No entanto, ao contrário das curvas com o monômero (Figura 4.7), na medida em que se aumenta o teor de polímero o perfil das curvas é praticamente constante. A intensidade espalhada referente ao núcleo das micelas é bem menor que a relativa ao monômero, indicando que após a etapa de polimerização, possivelmente parte do polímero migrou para fora das micelas.

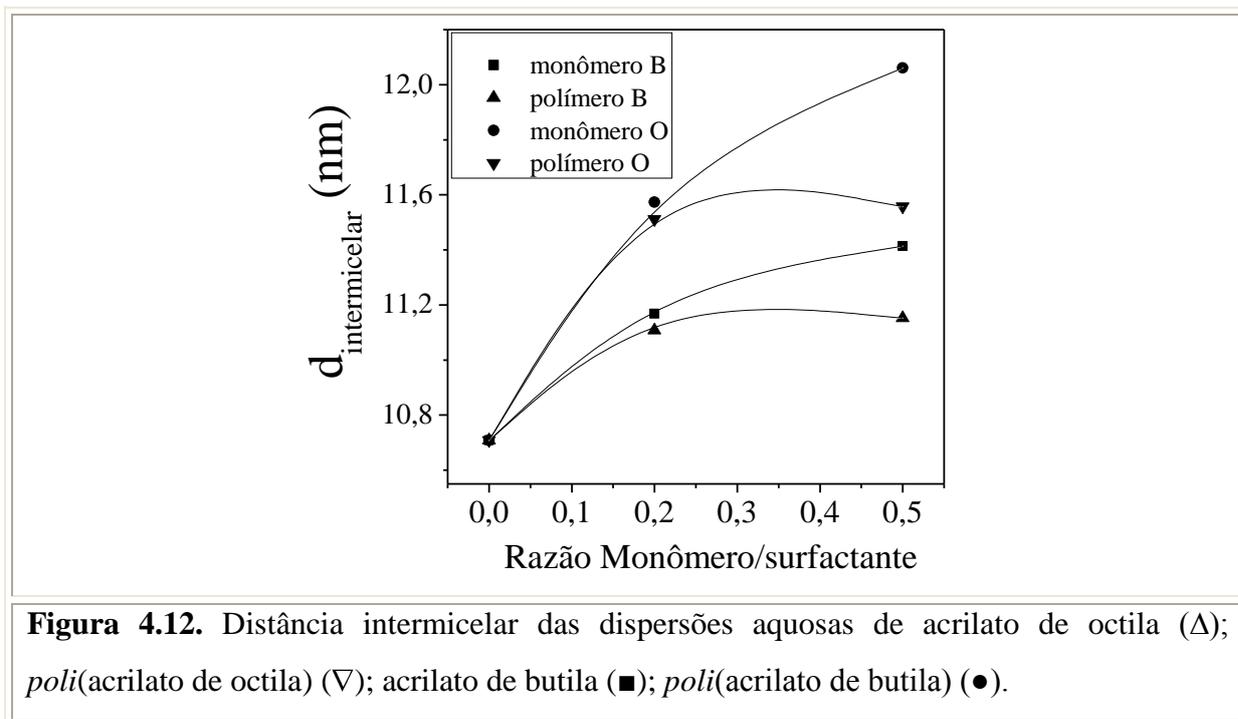


Nota-se Figura 4.11 o deslocamento dos picos para q menores, assim, ao se calcular a distância intermicelar (Equação 2.1) para as misturas reacionais que variaram a concentração de polímeros, houve um aumento da distância conforme apresenta a Tabela 4.4. A mistura reacional contendo *poli*(acrilato de dodecila) com razão molar $R = 0,28$ foi dentre os polímeros estudados o que apresentou maior distância intermicelar.

Tabela 4.4. Distância intermicelar em função da razão polímero/surfactante.					
R = $n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$	$q_{\text{máximo}} (\text{nm}^{-1})$ & $d_{\text{intermicelar}} (\text{nm})$	Polímero			
		<i>poli(acrilato)</i> metila	<i>poli(acrilato)</i> butila	<i>poli(acrilato)</i> octila	<i>poli(acrilato)</i> dodecila
0,0	$q_{\text{máx}}$	0,58	0,58	0,58	0,58
	$d_{\text{intermicelar}}$	10,7	10,7	10,7	10,7
0,20	$q_{\text{máx}}$	0,58	0,58	0,54	0,54
	$d_{\text{intermicelar}}$	10,7	10,7	11,5	11,5
0,28	$q_{\text{máx}}$	-	-	-	0,52
	$d_{\text{intermicelar}}$	-	-	-	12,0
0,50	$q_{\text{máx}}$	0,56	0,56	0,54	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	11,1	11,1	11,5	-
0,59	$q_{\text{máx}}$	-	-	0,54	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	-	-	11,5	-
1,0	$q_{\text{máx}}$	0,56	0,56	-	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	11,2	11,1	-	-
1,80	$q_{\text{máx}}$	-	0,56	-	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	-	11,1	-	-
9,0	$q_{\text{máx}}$	0,56	-	-	-
	$d_{\text{intermicelar}}$	11,2	-	-	-

Os resultados das Figuras 4.7 e 4.11 estão correlacionados na Figura 4.12, a qual apresenta a distância média entre as micelas calculada a partir da Equação 2.1. Podemos observar que, para as dispersões contendo monômero, a distância intermicelar aumenta com a razão monômero/surfactante, confirmando a expansão das micelas devido ao aumento da

concentração do monômero no seu interior, também observado por Desai *et al.* [68]. A curva da distância intermicelar referente às soluções do polímero tem um comportamento bem diferente, atingindo um valor máximo bem inferior ao monômero. Isso pode ser devido a que parte do polímero formado não permaneceu no interior das micelas por não apresentar interação química com o surfactante.



Seguindo esse método (EP) utilizando a polimerização em emulsão, os sólidos foram sintetizados de acordo com as razões molares apresentada na Tabela 4.1. Na Figura 4.13 estão presentes as curvas de SAXS para os sólidos sintetizados pelo método encapsulamento de micelas contendo polímero (EP). Como se pode notar, todos os perfis representam a fase da MCM-41 e não houve coexistência com outra fase ou direcionamento para a fase lamelar.

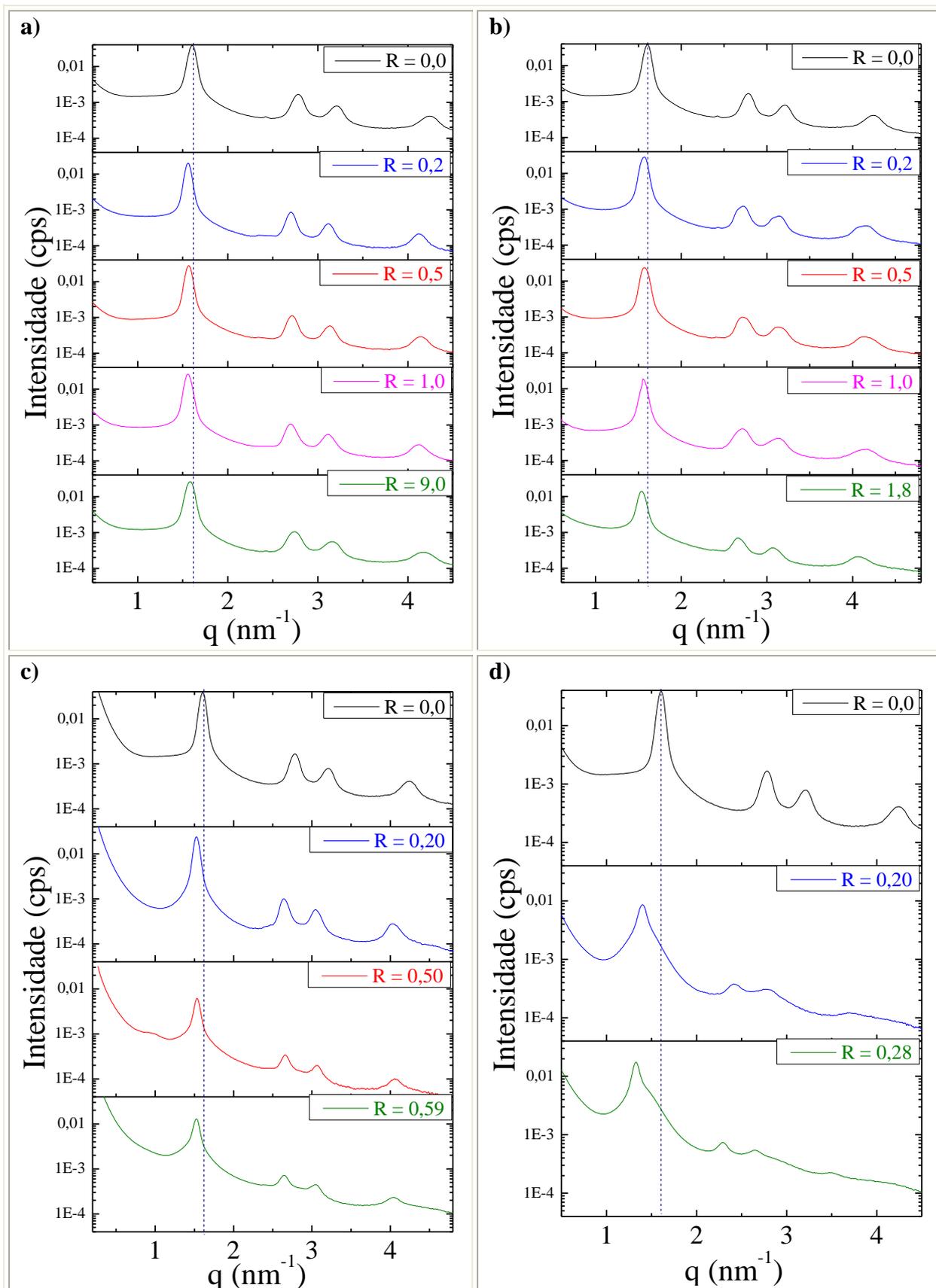


Figura 4.13. Curvas de SAXS dos sólidos modificados pelo método encapsulamento de micelas contendo polímero (EP); tem-se o poliacrilato **a)** metila; **b)** butila; **c)** octila; **d)** dodecila.

Na Figura 4.14 estão os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímeros (EP) e sintetizados após a reação de hidrólise da fonte de sílica (TEOS) na presença do poliácrlato. O parâmetro (R) representa a razão molar (Razão = $n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$) utilizada nas sínteses. Os sólidos formados apresentam as características da fase CTA-MCM-41, com os picos referentes aos planos de difração (100), (110), (200) e (210). A linha vertical localizada em $2\theta \sim 2^\circ$ mostra que, em relação ao material sem polímero, nos sólidos que contem o polímero há um deslocamento do pico (100) para ângulos menores. Esse deslocamento aumenta com a razão molar (R) adicionada à síntese e demonstra que o polímero encontra-se no interior dos canais da CTA-MCM-41. O pico em $2\theta = 7,9^\circ$ refere-se à fase zeolítica MFI que foi adicionada nas amostras como padrão interno (25% m/m) para determinação do grau organização (GO) dos sólidos sintetizados e para verificar se houve algum deslocamento dos ângulos durante a realização da análise. Conforme será visto, os demais polímeros usados neste trabalho tiveram comportamentos similares no deslocamento do pico (100) com o aumento da razão R; a saber, R = 0 representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada.

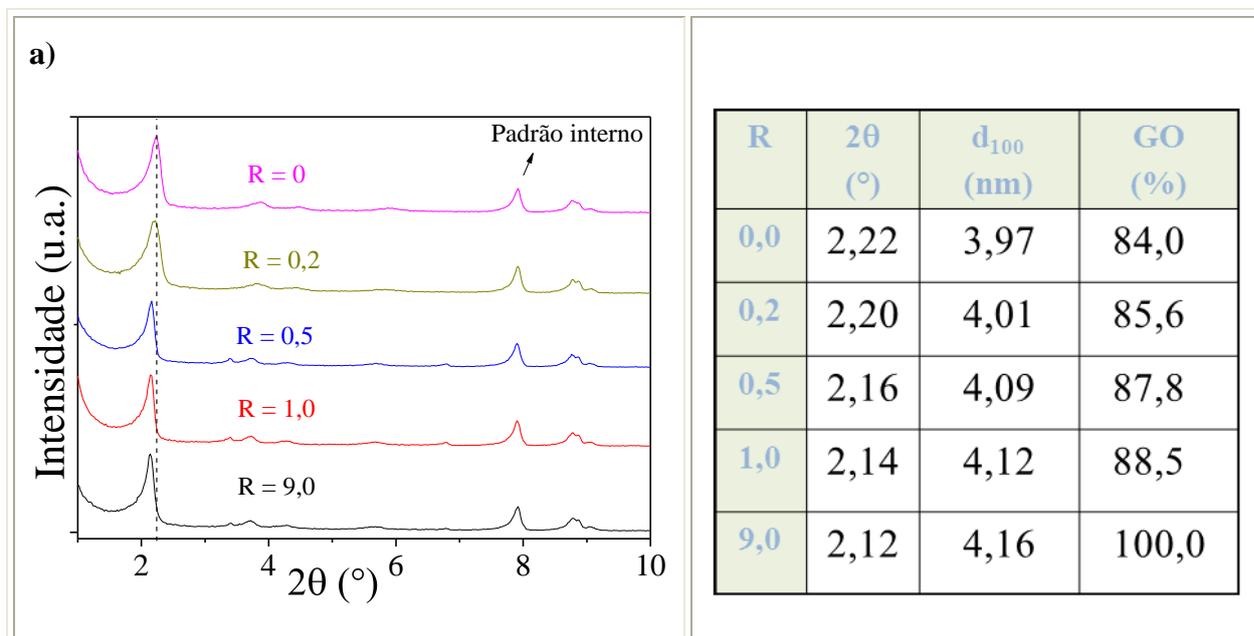


Figura 4.14. Difratograma de raios X da CTA-MCM-41 (R = 0) e dos sólidos com as respectivas razões molares contendo os poliácrlato: **a)** metila. E também ao lado do difratograma está apresentado os parâmetros estruturais das amostras sintetizadas pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero (EP) (continuação na página seguinte).

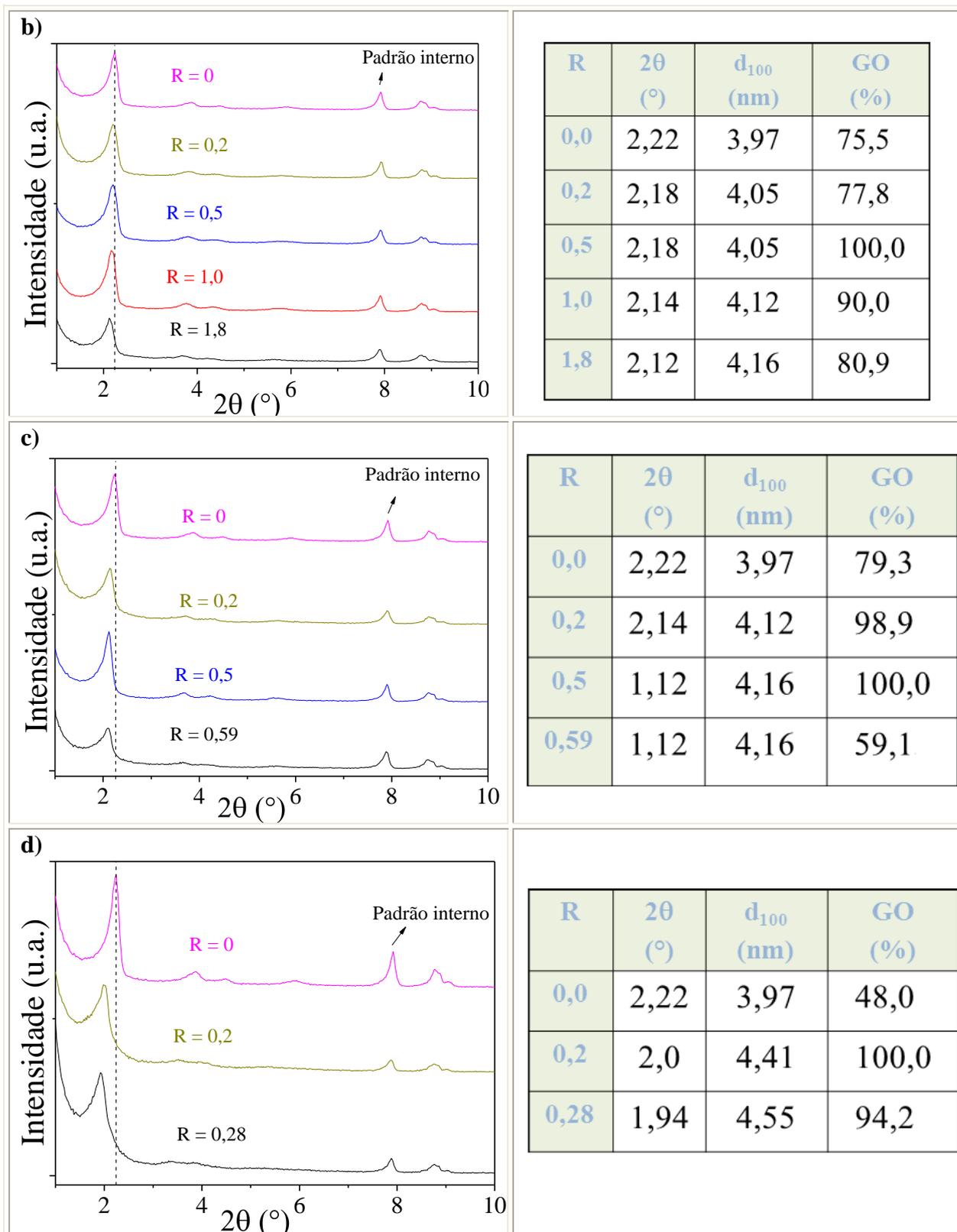


Figura 4.14 (continuação). Difratogramas de raios X da CTA-MCM-41 (R = 0) e dos sólidos com as respectivas razões molares contendo os poliacrilatos: **a)** metila; **b)** butila; **c)** octila; **d)** dodecila. E também ao lado dos difratogramas estão apresentados os parâmetros estruturais das amostras sintetizadas pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero (EP).

4.4.3 – Síntese da CTA-MCM-41 com irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS)

A irradiação após a síntese ocorreu depois da lavagem do sólido no qual prosseguiu com a submissão a radiação ultravioleta, conforme já explicado na metodologia no item 3.5.3.

As curvas de SAXS para as amostras sintetizadas pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado estão apresentadas na Figura 4.15. Interessante notar que o comportamento foi semelhante ao apresentado na Figura 4.13, ou seja, todos os perfis representam a fase da MCM-41 e não houve coexistência com outra fase ou direcionamento para a fase lamelar. Isso nos mostra o sucesso do método de síntese ao ser analisado por essa técnica.

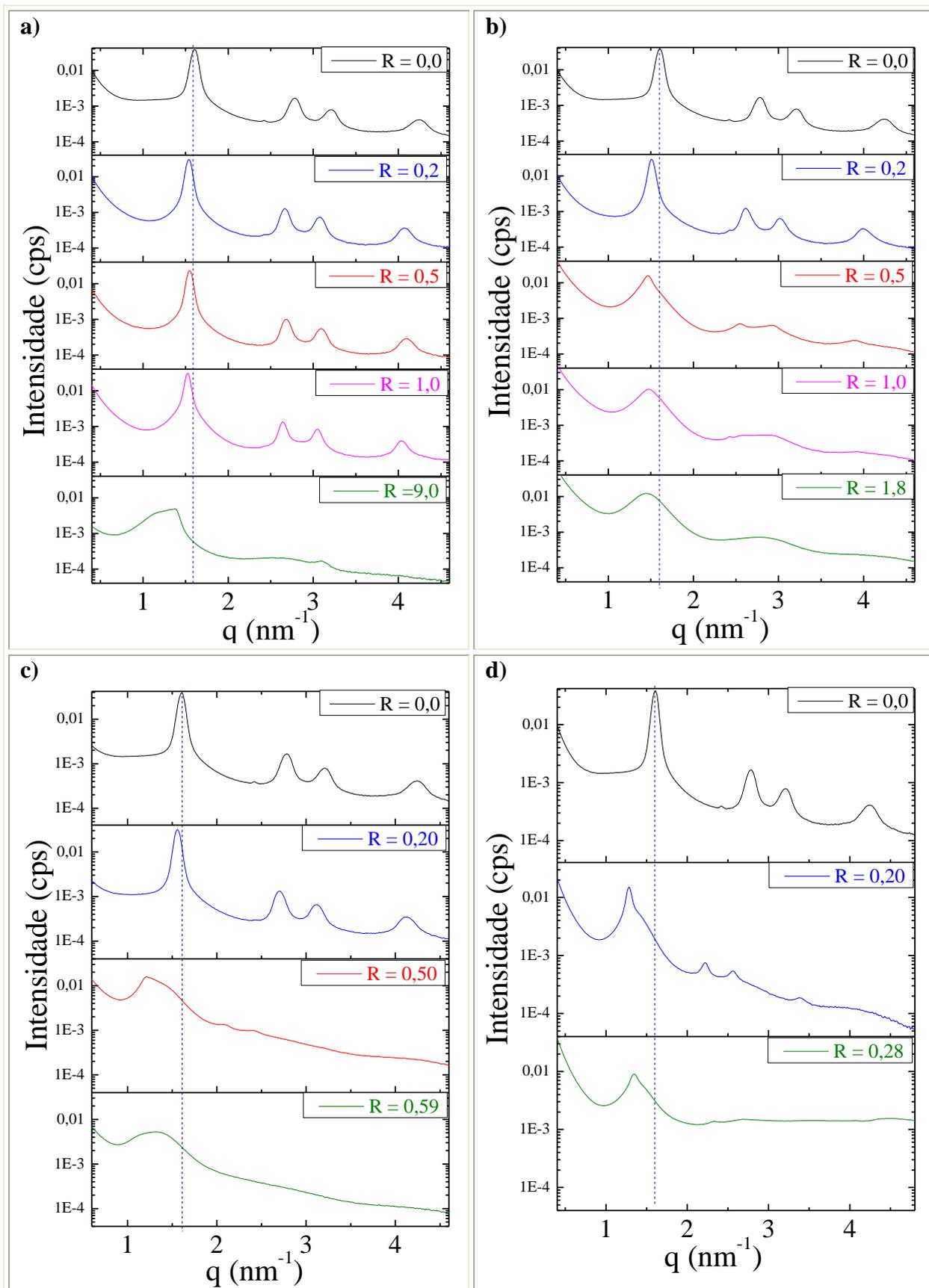
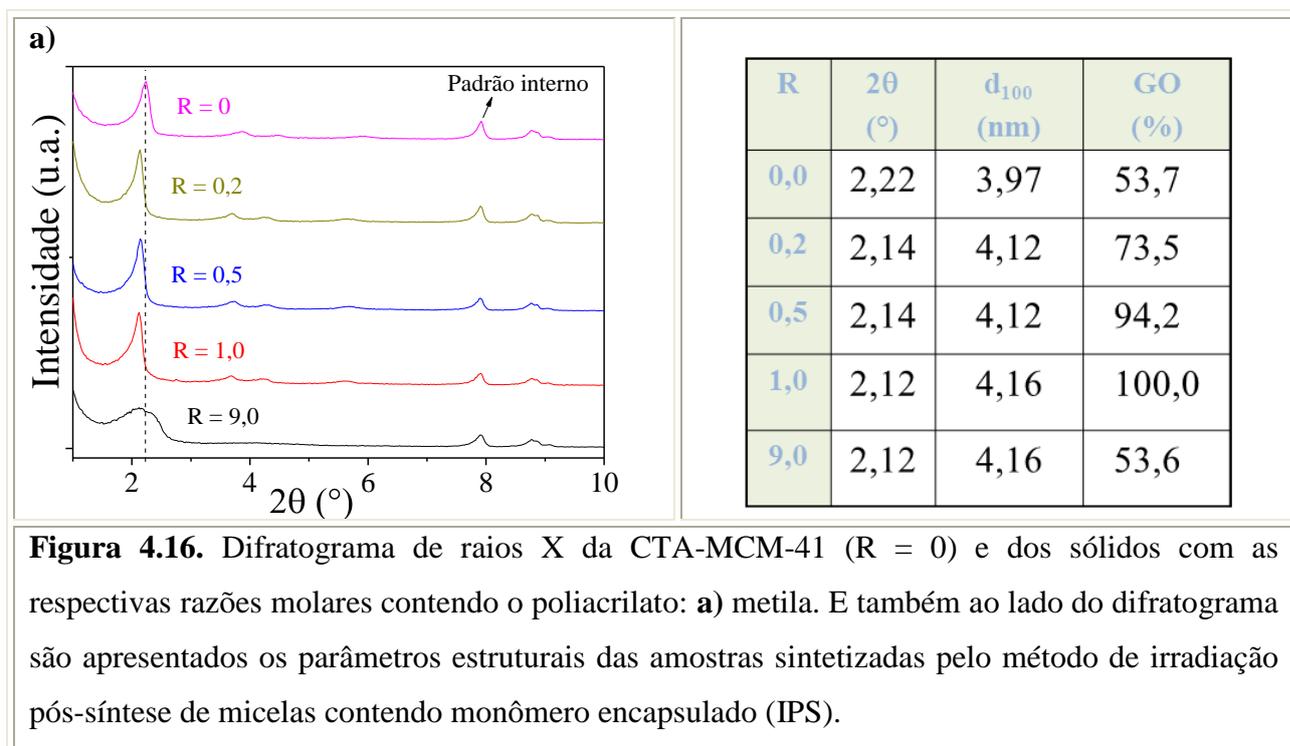


Figura 4.15. Curvas de SAXS dos sólidos modificados pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS): **a)** *poli*(acrilato de metila); **b)** *poli*(acrilato de butila); **c)** *poli*(acrilato de octila); **d)** *poli*(acrilato dodecila).

Na Figura 4.16 estão os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS) e sintetizados após a reação de hidrólise da fonte de sílica (TEOS) na presença do poliacrilato. O parâmetro (R), como já mencionado, representa a razão molar ($Razão = n_{mon}/n_{CTABr}$) utilizada nas sínteses. Os sólidos formados apresentam as características da fase CTA-MCM-41, com os picos referentes aos planos de difração (100), (110), (200) e (210). A linha vertical localizada em $2\theta \sim 2^\circ$ mostra que, em relação ao material sem polímero, nos sólidos que contem o polímero há um deslocamento do pico (100) para ângulos menores. Esse deslocamento aumenta com a razão molar (R) adicionada à síntese e demonstra que o polímero encontra-se no interior dos poros da CTA-MCM-41. O pico em $2\theta = 7,9^\circ$ refere-se à fase zeolítica MFI que foi adicionada nas amostras como padrão interno (25% m/m) e para determinação do grau organização (GO) dos sólidos sintetizados. Conforme será visto os demais polímeros usados neste trabalho tiveram comportamentos similares no deslocamento do pico (100) com o aumento da razão R; a saber, $R = 0$ representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada.



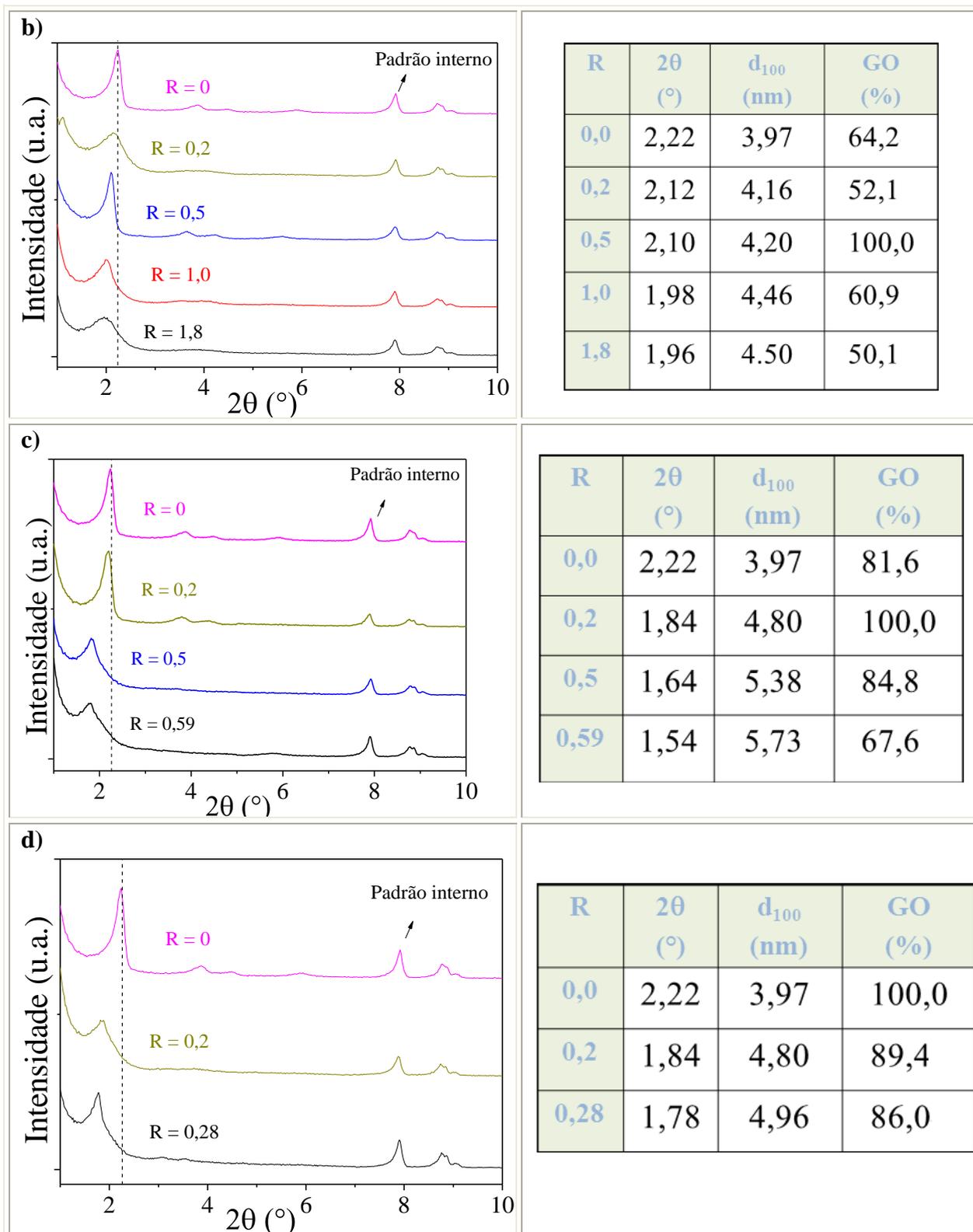


Figura 4.16 (continuação). Difratogramas de raios X da CTA-MCM-41 (R = 0) e dos sólidos com as respectivas razões molares contendo os poliácridatos: **a)** metila; **b)** butila; **c)** octila; **d)** dodecila. E também ao lado dos difratogramas são apresentados os parâmetros estruturais das amostras sintetizadas pelo método IPS.

4.5 – Influência do método de síntese na distância interplanar

As distâncias interplanares foram obtidas a partir da difratometria de raios X e utilizando a Lei de Bragg (Equação 3.2). Esse parâmetro (d_{100}) nos mostra o quanto à estrutura de sílica se expandiu.

Esses cálculos também poderiam ser feitos utilizando os dados de SAXS, para isso deve-se realizar a conversão de q para 2θ , segundo a Equação 2.1 de espalhamento de raios X.

➤ Influência do método de síntese na expansão

Foram construídas curvas de distância interplanar (d_{100}) em função da razão molar (Razão = $n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$) para os três métodos realizados: EM (encapsulamento de micelas contendo monômero), EP (encapsulamento de micelas contendo polímeros) e IPS (irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado). As curvas estão representadas na Figura 4.17.

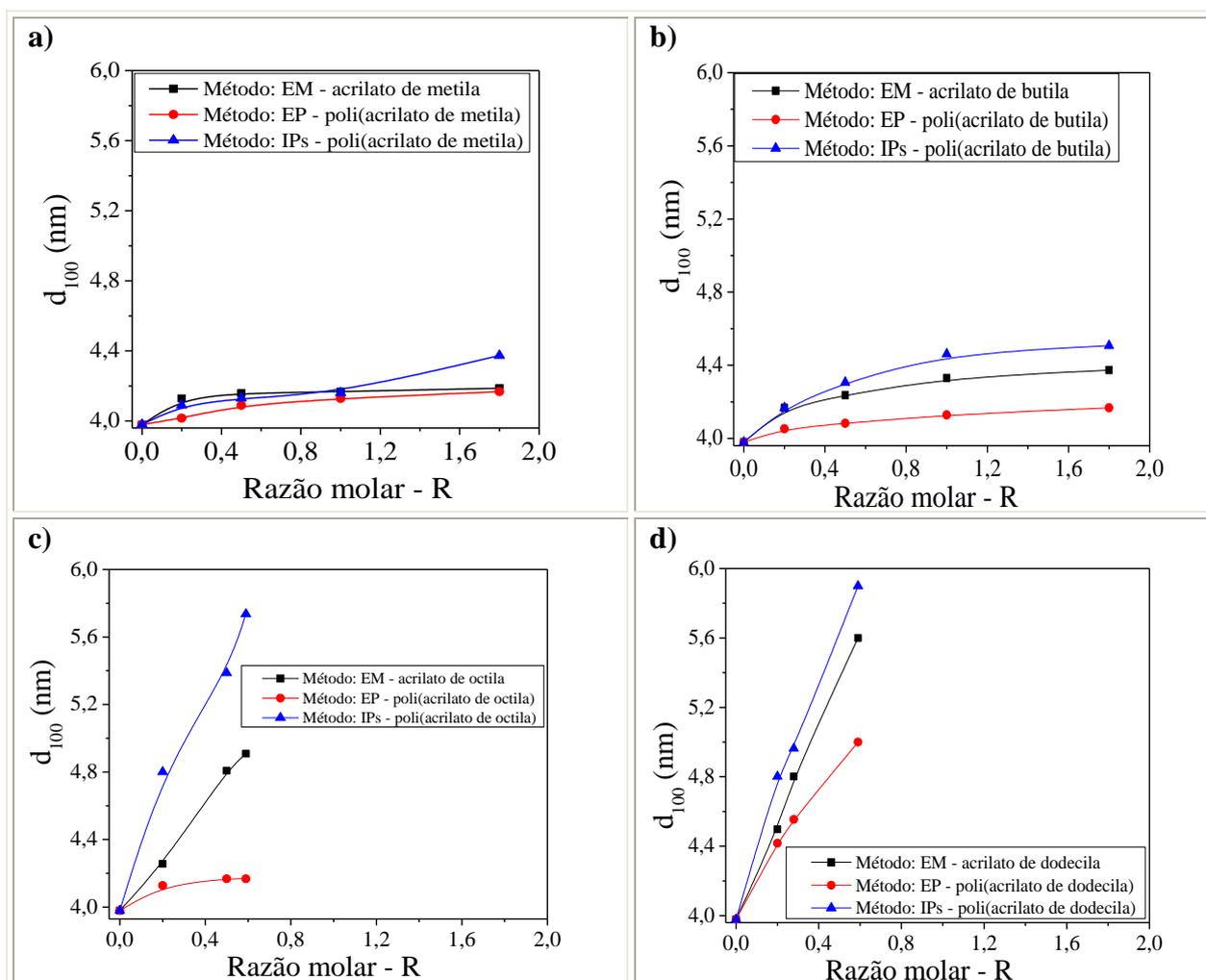


Figura 4.17. Distância interplanar em função da razão molar - R (Razão = $n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$).

Analisando a Figura 4.17, nota-se a mesma tendência para os monômeros estudados nas modificações (EM, EP, IPS) realizadas na CTA-MCM-41. Assim, a irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado foi dentre os métodos apresentados o que provocou uma maior expansão nos canais que constituem a CTA-MCM-41. Seguindo a tendência para a expansão dos canais temos o método de encapsulamento de micelas contendo monômero, o qual não ocorre a submissão de radiação e finalmente o método de encapsulamento de micelas contendo polímero que foi o método que propiciou uma menor expansão dos canais. É válido mencionar que não se encontrou dado da literatura apontando que a radiação ultravioleta pudesse expandir o sistema formado por sílica e monômero encapsulado.

4.6 – Influência da razão molar acrilato/CTABr na distância interplanar (d_{100})

A razão molar $R = 0,2$ foi utilizada como parâmetro para análise (Figura 4.18) da influência do tamanho da cadeia alquílica do monômero (acrilato) na expansão dos canais da CTA-MCM-41. Essa razão foi escolhida, pois é a única comum a todos como foi visto na Tabela 4.1.

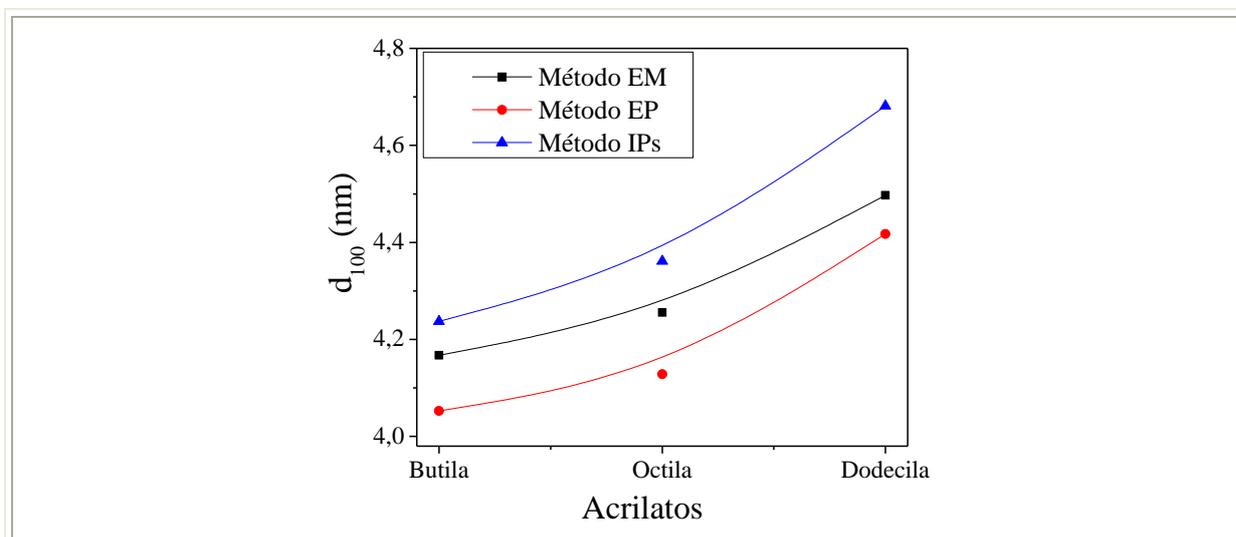


Figura 4.18. Distância interplanar em função dos monômeros acrílicos, fixando a razão molar em $R = 0,2$; $R = n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$.

Com essa comparação constatou-se que a cadeia alquílica do monômero apresentando $R = 0,2$ influenciou diretamente na expansão dos canais da CTA-MCM-41 independentemente do método utilizado. Observou-se que a maior expansão ocorreu quando se utilizou o acrilato

de dodecila para o método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado.

As técnicas de difratometria de raios X (DRX) e espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) possibilitaram comprovar a presença tanto do monômero quanto do polímero nos canais da CTA-MCM-41 e conseqüentemente a expansão das micelas nas dispersões aquosas de CTABr com monômero ou polímero analisadas pela técnica de SAXS.

4.7 – Caracterizações adicionais

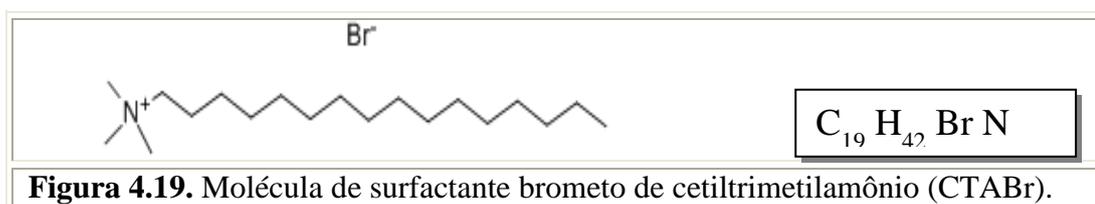
4.7.1 – Análise química elementar: CHN

Realizou-se a análise química elementar CHN para os sólidos sintetizados pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero, conforme apresenta a Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Análise química de CHN para as amostras modificadas com acrilato de butila através do método de encapsulamento de micelas contendo polímero.

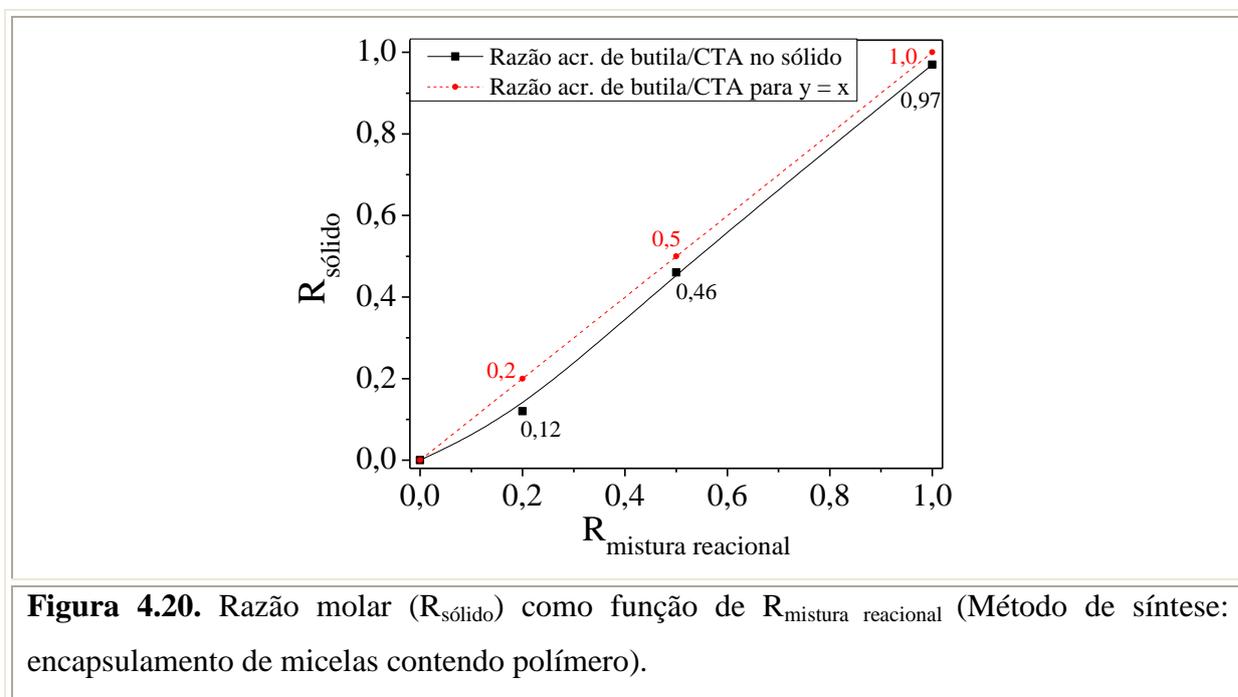
Razão molar $R = n_{\text{mon}}/n_{\text{CTA}}$	C/N (sólido) razão molar	R (mistura reacional) razão molar	R (sólido) razão molar
0,0	19,1	0,0	0,0
0,2	19,8	0,2	0,12
0,5	22,2	0,5	0,46
1,0	25,8	1,0	0,97

Como vemos na Tabela 4.5, a razão carbono/nitrogênio da amostra $R = 0$ (sintetizada sem polímero) é igual aproximadamente a 19, o que está de acordo com a composição da molécula de CTABr (Figura 4.19), que possui dezenove carbonos para cada 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 o acrilato está efetivamente contido no interior dos poros dessa sílica.



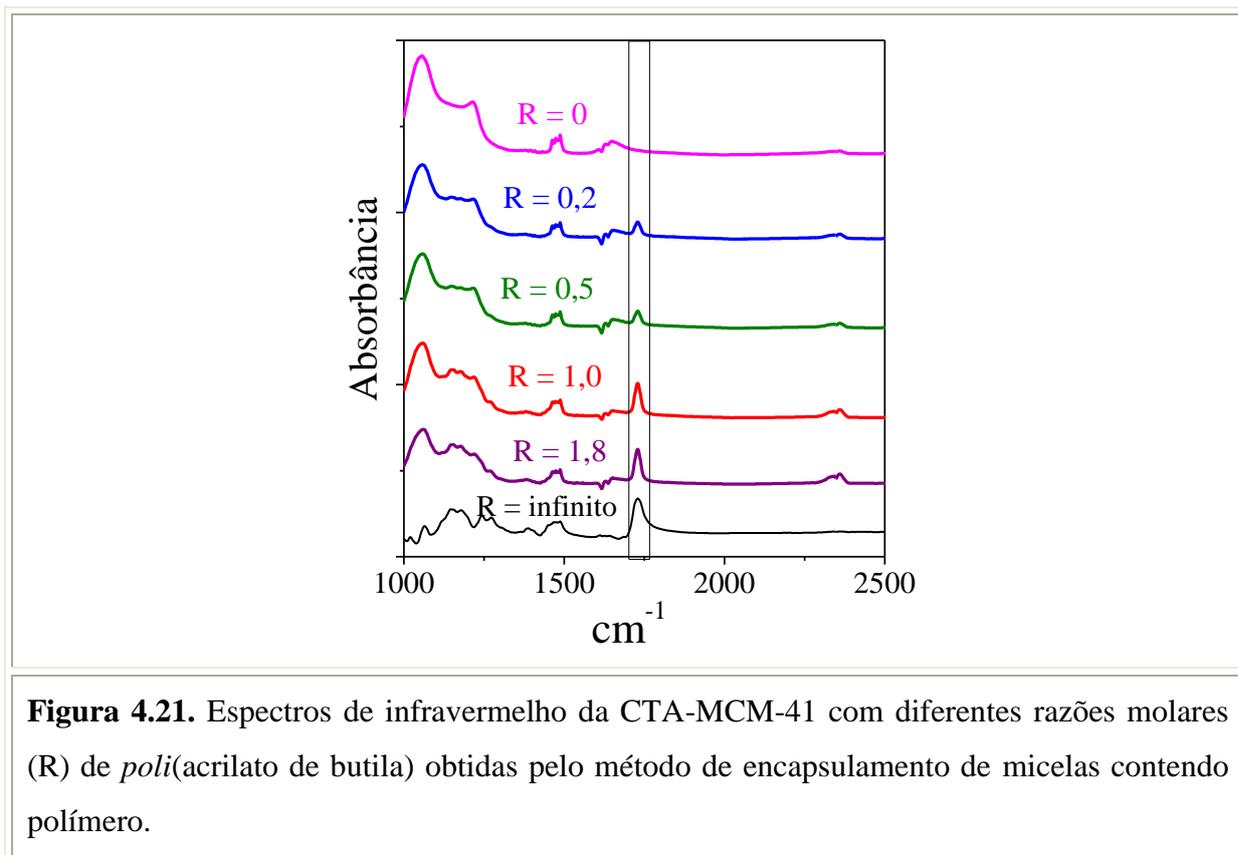
Como a molécula de acrilato de butila (Figura 3.1.b) possui 7 átomos de carbono, dividindo o excesso de carbono por 7 obtemos o número de mols de acrilato de butila por mol de CTABr presentes na micela. Esses valores estão mostrados na Tabela 4.5 como $R_{(sólido)}$.

A Figura 4.20 relaciona as razões do sólido ($R_{sólido}$) em função das razões molares da mistura reacional ($R_{mistura\ reacional}$). Nessa figura observa-se uma linearidade entre as duas razões $R_{(sólido)}$ e $R_{mistura\ reacional}$, ou seja, os teores de monômeros presentes no sólido são praticamente iguais aos que foram adicionados na mistura reacional. Como se observa, a razão $R_{(sólido)}$ do acrilato de butila é ligeiramente inferior àquela da mistura reacional, sugerindo que nem todo monômero adicionado à mistura reacional foi incorporado aos poros da sílica.



4.7.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 4.21 apresenta o espectro na região do infravermelho da CTA-MCM-41 contendo *poli*(acrilato de butila) com diferentes razões ($Razão = n_{mon}/n_{CTABr}$). Nela estão incluídos os espectros das duas condições extremas, a saber, o polímero sem a sílica ($R = \infty$) bem como a sílica sem polímero ($R = 0$).



Na Figura 4.21 está destacada a banda característica da carbonila (C=O), na frequência 1728 cm^{-1} [69], a qual está presente em todas as amostras que possuem $R > 0$, confirmando mais uma vez a presença do acrilato na matriz inorgânica. A intensidade desse sinal aumenta conforme aumenta a concentração de acrilato adicionado à mistura reacional usada na síntese das sílicas. Os resultados para os outros monômeros apresentaram o mesmo comportamento para o sinal da carbonila.

4.8 – Avaliação da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41

O reuso dos catalisadores foi importante para possível determinação da estabilidade catalítica. Isso foi feito empregando os catalisadores sintetizados pelos diferentes métodos (EM, EP, IPS) e aplicados na transesterificação metílica. Após cada ciclo de reação, foi utilizado um reator encamisado com condensador acoplado (veja a Figura 3.23), seguiram-se as seguintes etapas: (1) centrifugação da mistura reacional contendo o catalisador, (2) remoção cuidadosa da mistura reacional com uma pipeta de Pasteur, procurando manter todo o catalisador no fundo do reator e prosseguiu-se com a centrifugação da amostra, (3) a amostra contendo a mistura reacional foi injetada para análise cromatográfica, (4) adição de

acetato de metila durante a etapa de lavagem a vácuo do catalisador contido no reator, (5) deixar secar o acetato de metila a temperatura ambiente. Os resultados de reuso dos catalisadores estão descritos para cada método de síntese realizado: encapsulamento de micelas contendo monômero (EM), encapsulamento de micelas contendo polímero (EP) e irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS).

4.8.1 – Avaliação da estabilidade catalítica: Método encapsulamento de micelas contendo monômero (EM)

Foi avaliada a estabilidade catalítica dos catalisadores sintetizados pelo método de encapsulamento de micelas contendo monômero (EM) sem submissão a radiação ultravioleta, conforme mostra a Figura 4.22.

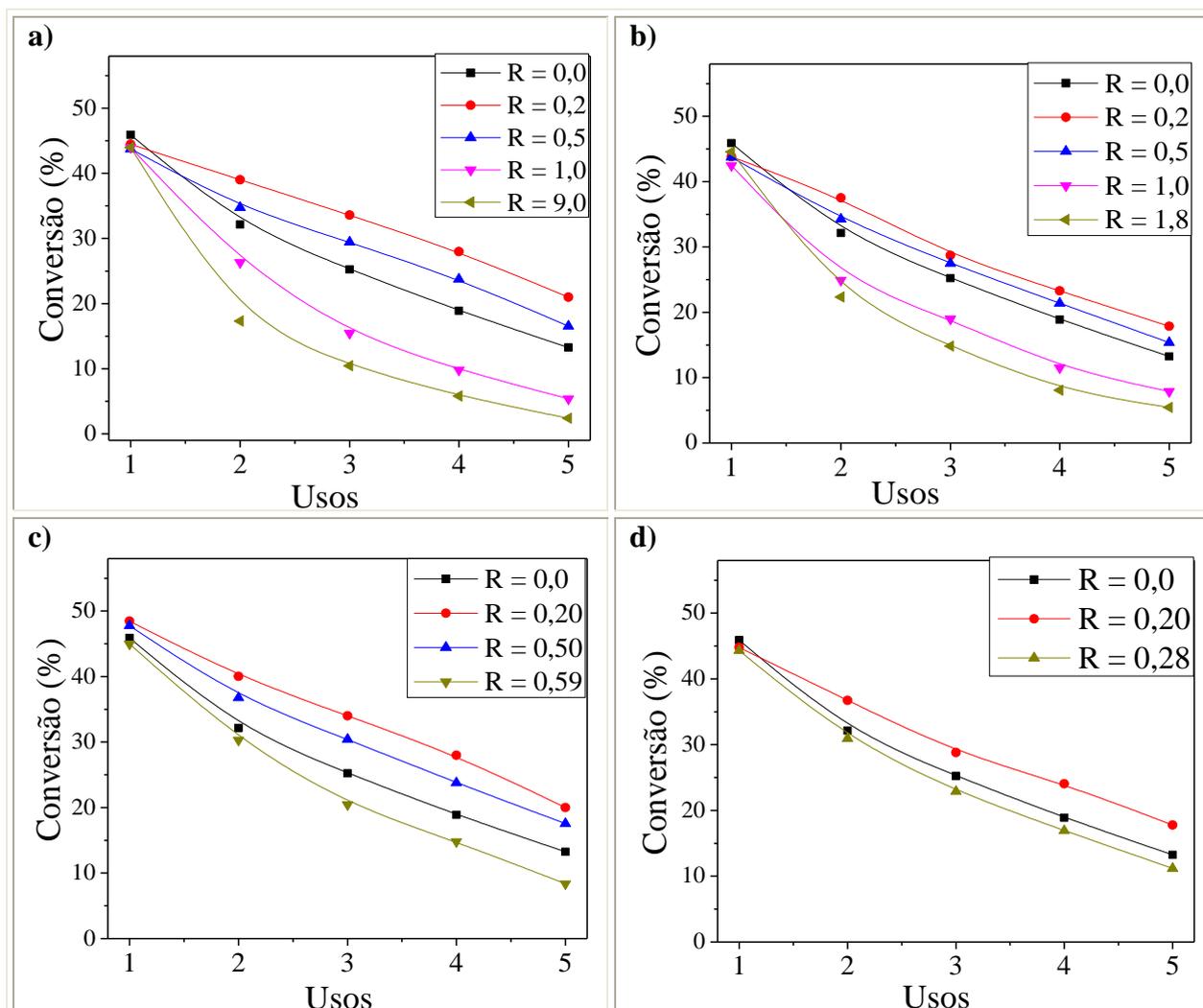


Figura 4.22. Valores de conversão em função do nº de usos na reação de transesterificação metílica com os materiais sintetizados pelo método EM: **a)** acrilato de metila; **b)** acrilato de butila; **c)** acrilato octila; **d)** acrilato de dodecila.

Observou-se que a adição do monômero (e também variando o teor adicionado) na síntese não propiciaram melhorias na estabilidade dos materiais, a atividade catalítica para a maioria dos acrilatos diminuíram conforme se realizava o reuso do catalisador, comparando com o material CTA-MCM-41 ($R = 0$).

Os monômeros ocluídos nos canais da CTA-MCM-41 proporcionaram apenas a sua expansão (conforme visto pelas técnicas de DRX e SAXS) e não refletiram em uma possível melhora na estabilidade dos catalisadores modificados. A interação estérica não foi suficiente para evitar a lixiviação do cátion CTA, perdendo acentuadamente a atividade catalítica após os seus sucessivos usos.

4.8.2 – Avaliação da estabilidade catalítica: Método de encapsulamento de micelas contendo polímero (EP)

A Figura 4.23 apresenta a avaliação da estabilidade catalítica dos materiais sintetizados pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero (EP). Todos os catalisadores foram comparados com o material sem modificação, $R = 0,0$; ou seja, a CTA-MCM-41 tal com sintetizada.

Verificou-se que todos os catalisadores continuam perdendo sua atividade catalítica nos sucessivos usos, alguns casos como o *poli*(acrilato de metila) pode-se observar a perda de modo muito significativo, e foi entre todos os que apresentou pior desempenho na avaliação da estabilidade catalítica.

Analisando a avaliação da estabilidade para o *poli*(acrilato de butila) notou-se uma pequena melhora até $R = 1,0$ em comparação com $R = 0,0$. Os valores de conversão para $0,2 \leq R \leq 1,0$ estão muito próximos impossibilitando diferenciá-los de forma notável.

O monômero que apresentou melhor propensão a estabilidade catalítica para esse método de síntese em comparação com os demais foi o *poli*(acrilato de octila) apresentando razão molar $R = 0,20$. A atividade catalítica inicial foi relevante quando comparado com as demais, mas com os reusos houve uma ligeira queda da atividade. A técnica de polimerização em emulsão favoreceu a interação do polímero formado com as caudas hidrofóbicas do surfactante, tornado de certa forma um empecilho para a lixiviação do cátion CTA.

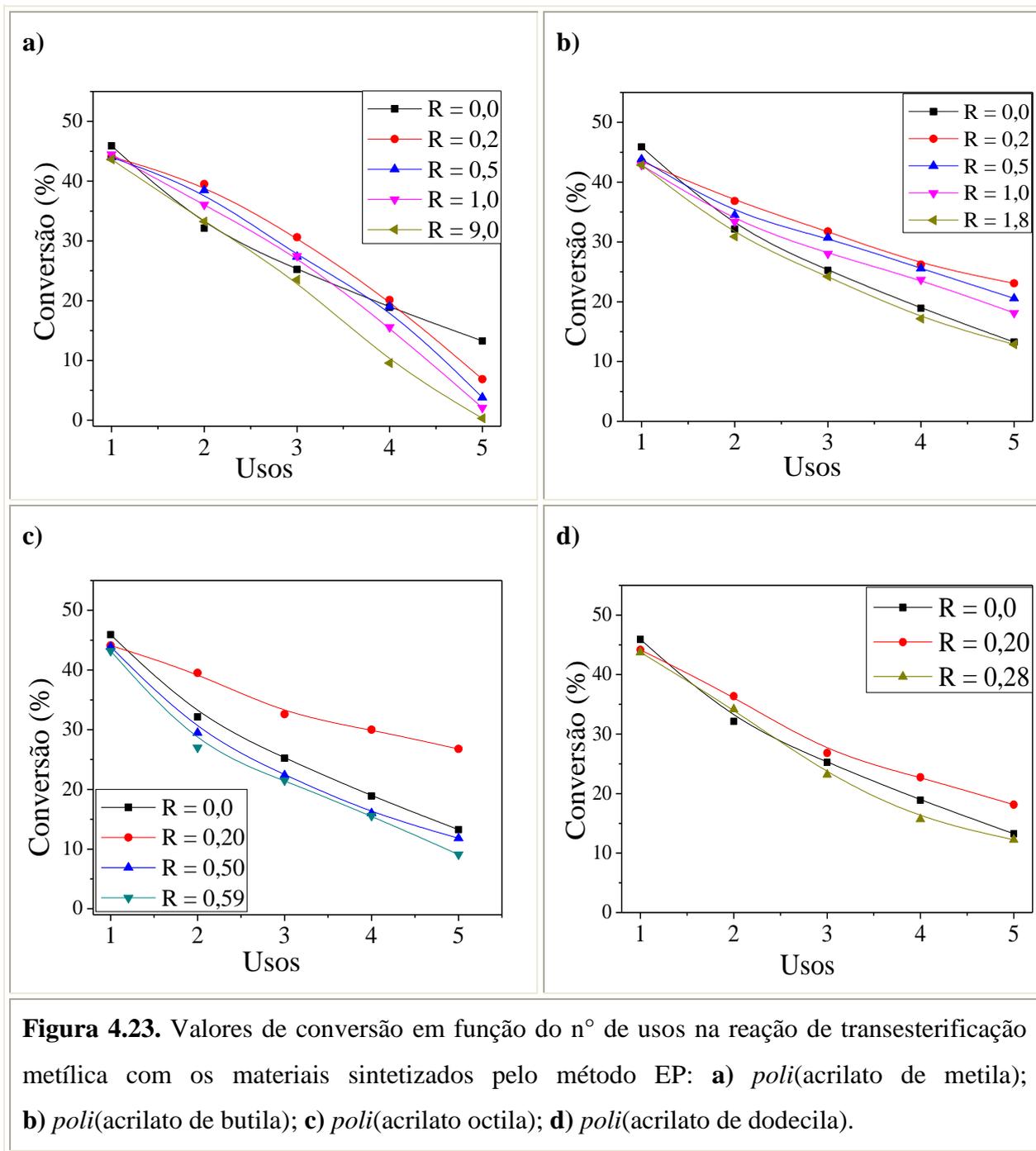


Figura 4.23. Valores de conversão em função do n° de usos na reação de transesterificação metálica com os materiais sintetizados pelo método EP: **a)** poli(acrilato de metila); **b)** poli(acrilato de butila); **c)** poli(acrilato octila); **d)** poli(acrilato de dodecila).

4.8.3 – Avaliação da estabilidade catalítica: Método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS)

Foi avaliada a estabilidade catalítica dos catalisadores sintetizados pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulamento (IPS), conforme apresenta a Figura 4.24.

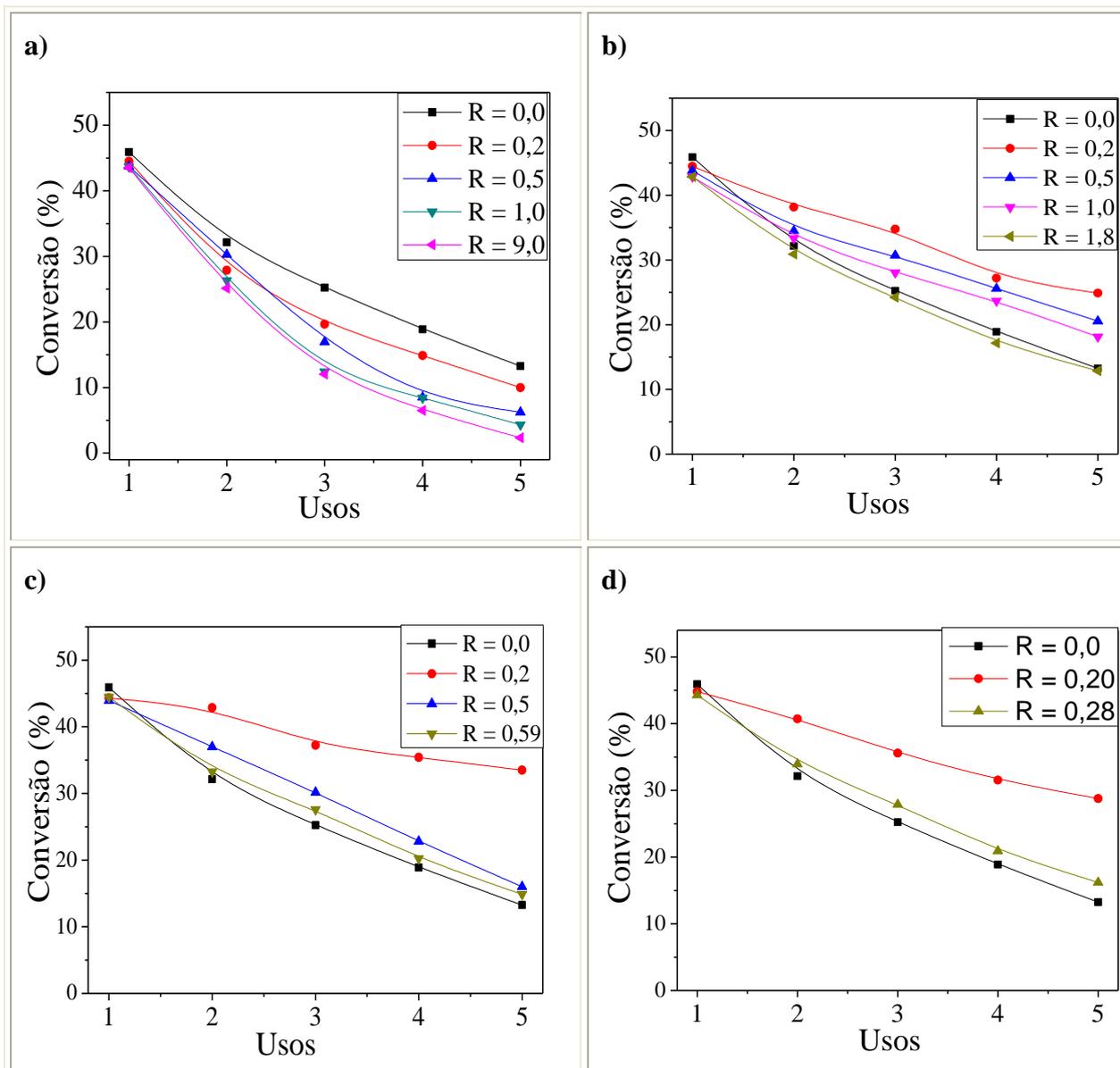


Figura 4.24. Valores de conversão em função do n° de uso na reação de transesterificação metílica com os materiais sintetizados pelo método IPS: **a)** *poli*(acrilato de metila); **b)** *poli*(acrilato de butila); **c)** *poli*(acrilato octila); **d)** *poli*(acrilato de dodecila).

Os catalisadores sintetizados pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado continuam perdendo sua atividade catalítica nos sucessivos usos, alguns casos como o *poli*(acrilato de metila) e butila notou-se uma perda na estabilidade de uma maneira muito rápida, e foram entre todos os que apresentaram menor desempenho no decorrer dos testes de estabilidade.

O monômero que apresentou melhor tendência a estabilidade catalítica para esse método de síntese em comparação com os demais foi o *poli*(acrilato de octila) contendo uma razão molar de $R = 0,20$. O *poli*(acrilato de octila)/MCM-41 mostrou-se mais ativo e estável em comparação com o dodecila, conforme apresenta a Figura 4.24.

Esse resultado sugere que a interação do polímero formado no interior das micelas do surfactante para o *poli*(acrilato de octila) foi mais intensa em comparação com o *poli*(acrilato de dodecila), uma vez que, a lixiviação dos cátions CTA foi menos pronunciada.

4.9 – Comparação entre os catalisadores com melhor estabilidade catalítica

Analisaram-se os métodos de síntese (EM, EP, IPS) e notou-se que a razão molar, (Razão = $n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$), $R = 0,20$ apresentou melhor resultado para obtenção da estabilidade catalítica. Diante desse fato, plotou-se o gráfico (Figura 4.25) no qual fixou-se a razão molar ($R = 0,20$) e variou-se os monômeros utilizados; a fim de verificar qual acrilato teria melhor estabilidade catalítica. O método de síntese encapsulamento de micelas contendo monômero (EM) não foi incluído para esta análise, uma vez que, apresentou estabilidade catalítica baixíssima, os valores dos seus sucessivos usos foram decrescendo rapidamente.

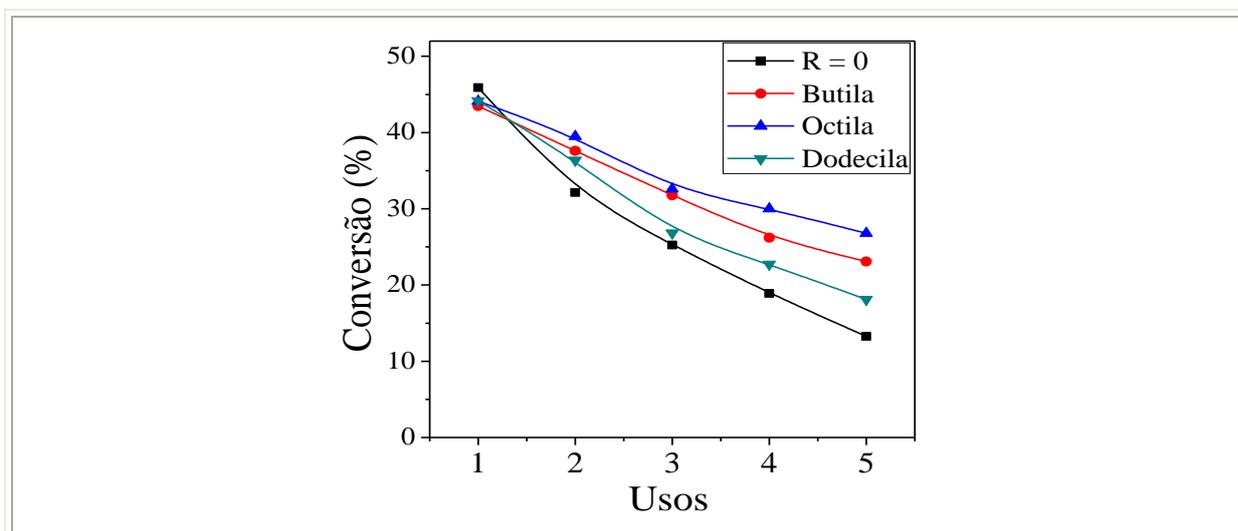


Figura 4.25. Avaliação da estabilidade catalítica para os materiais sintetizados pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero. Fixou-se a razão molar para todos os monômeros em $R = 0,20$; sendo que a razão molar $R = 0$ representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada, sem modificação.

A Figura 4.26 mostra os valores das conversões e dos reusos dos catalisadores sintetizados pelo método de irradiação após a síntese com uma razão molar de $R = 0,20$.

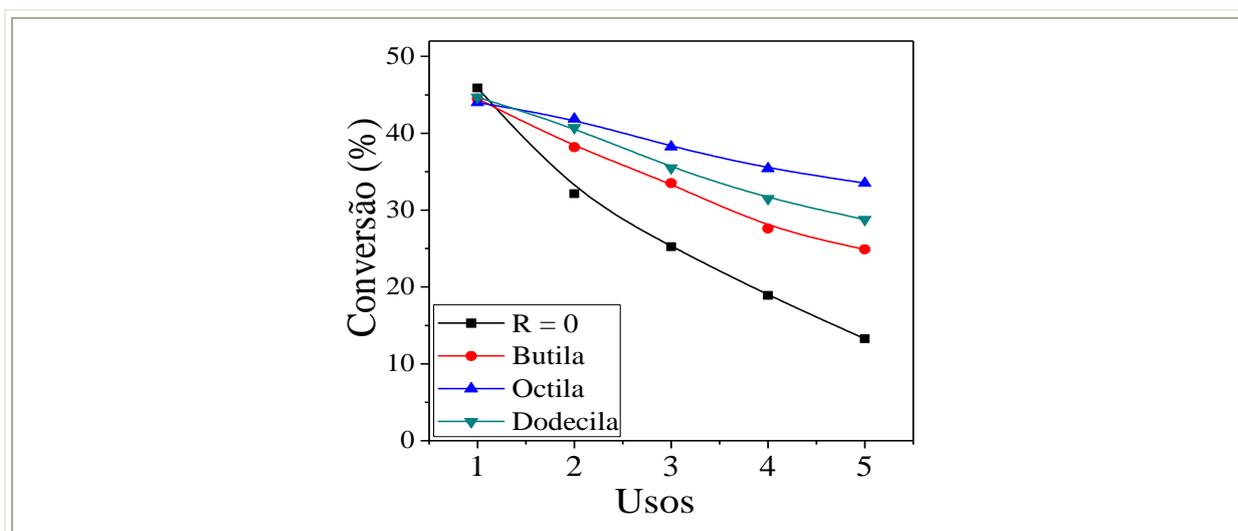


Figura 4.26. Avaliação da estabilidade catalítica para os materiais sintetizados pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado. Fixou-se a razão molar para todos os monômeros em $R = 0,20$; sendo que a razão molar $R = 0$ representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada.

Comparando os métodos de síntese (EP e IPS) e com a razão molar mais promissora à estabilidade catalítica que foi $R = 0,20$; notou-se que o método de irradiação pós-síntese apresentou-se melhor para obtenção de materiais tendendo a estabilidade catalítica. Constatou-se que a avaliação da estabilidade passa por um máximo e depois decresce. Isso foi verificado ao aumentar a cadeia carbônica do monômero; dentre eles o que alcançou melhor estabilidade foi o acrilato de octila. Posteriormente ocorreu um decréscimo observado visto para o acrilato de dodecila (Figura 4.26).

4.10 – Aumento do número de reusos dos catalisadores na transesterificação

Esses materiais foram novamente testados cataliticamente, mas agora aumentando o número de ciclos (usos). Fez-se a reação até o oitavo uso (Figura 4.27) com os catalisadores obtidos pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado e posteriormente as amostras obtidas foram caracterizados por meio da técnica de difratometria de raios-X e análise termogravimétrica (TG).

A Figura 4.27 mostra a conversão do acetato de etila em função dos números de usos para os catalisadores sintetizados pelo método de irradiação pós-síntese, contendo $R = 0,2$.

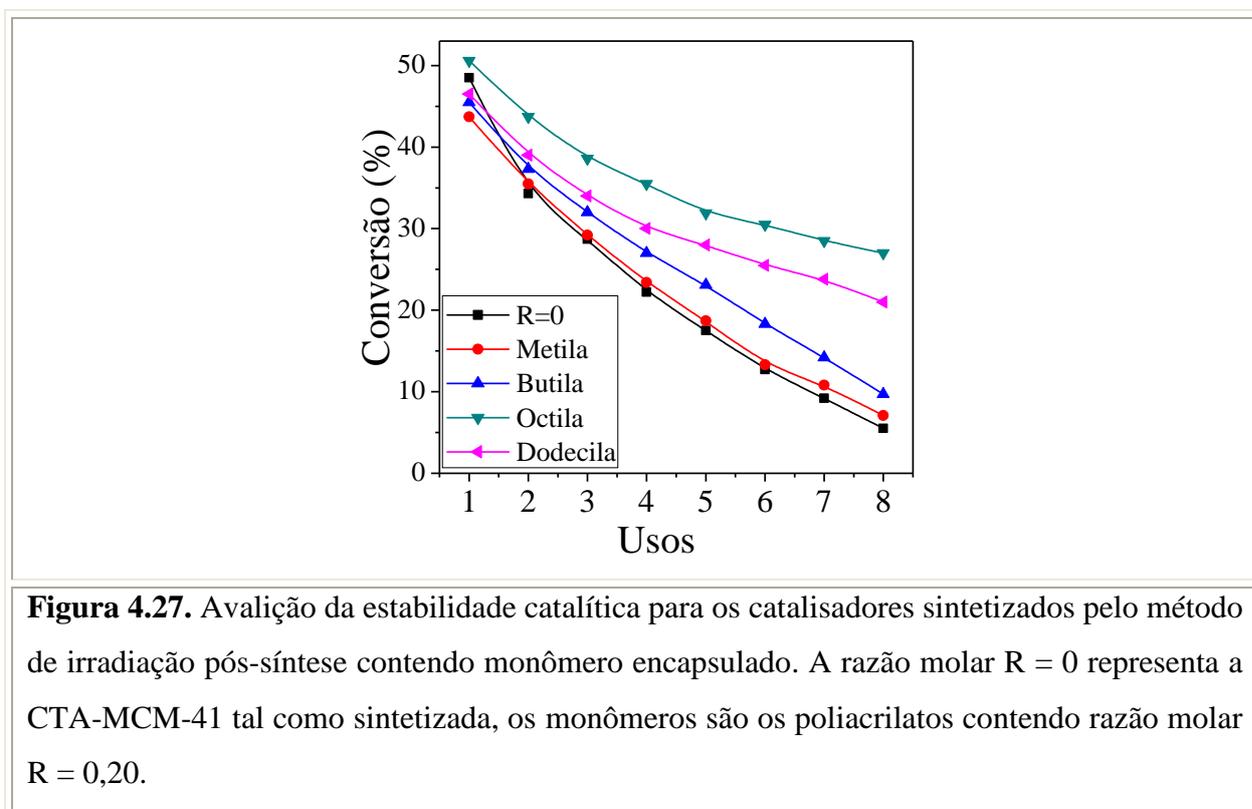


Figura 4.27. Avaliação da estabilidade catalítica para os catalisadores sintetizados pelo método de irradiação pós-síntese contendo monômero encapsulado. A razão molar $R = 0$ representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada, os monômeros são os poli(acrilatos) contendo razão molar $R = 0,20$.

Analisando os difratogramas de raios X da CTA-MCM-41 tal como sintetizada e com o *poli(acrilato)octila*/CTA-MCM41 observou-se maior contração da sílica para o material modificado. Isso foi observado ao analisar o deslocamento do ângulo referente ao plano (100) para valores maiores de R (Figura 4.28.a). Ao plotar o gráfico da distância interplanar em função do número de usos do catalisador comprovou-se o aumento da distância referente ao plano (100), conforme apresenta a Figura 4.28.b. O valor da distância interplanar (d_{100}) para o material modificado tende a cair até se estabilizar no decorrer dos usos, evidenciando a possível estabilidade do material.

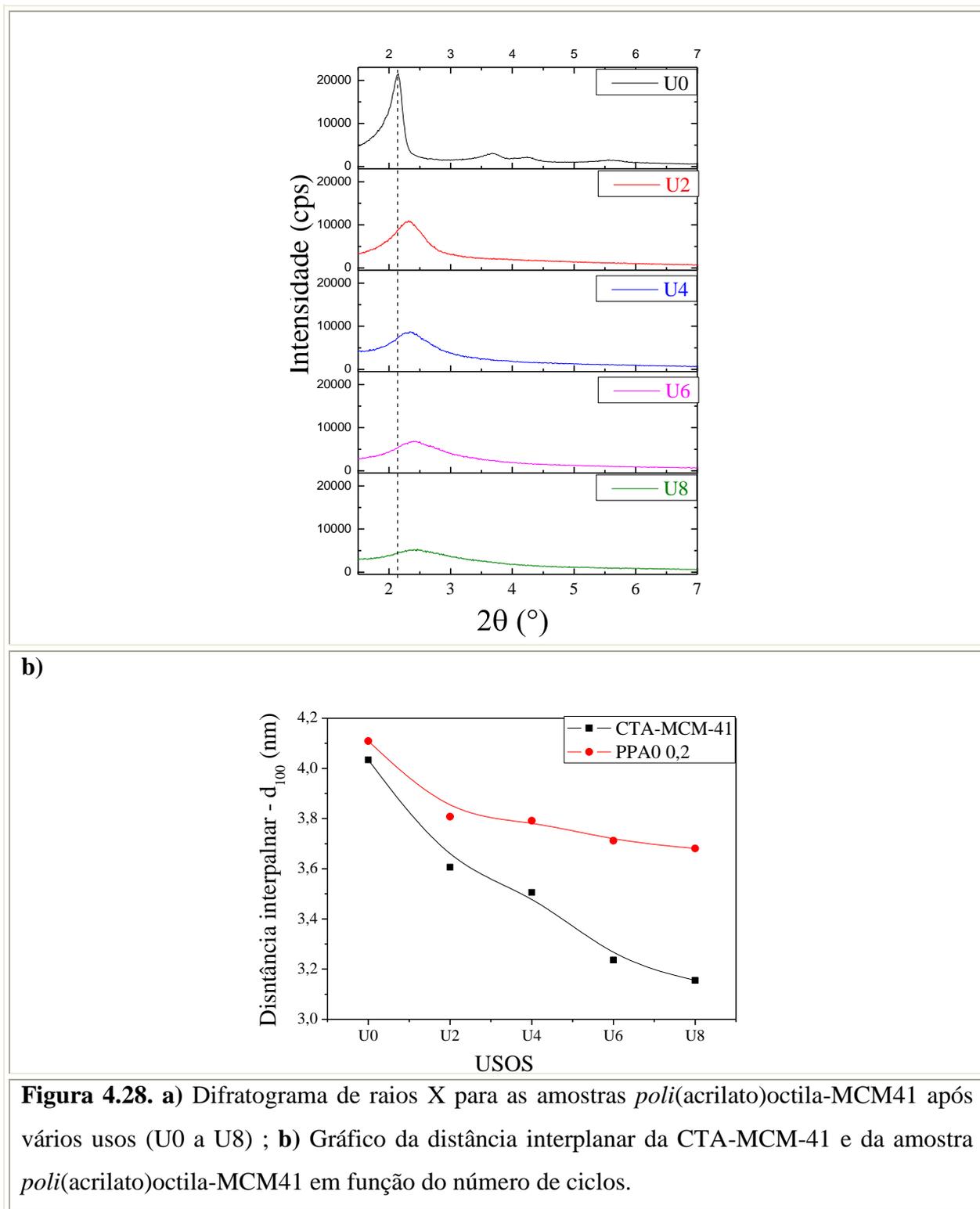


Figura 4.28. a) Difratoograma de raios X para as amostras *poli(acrilato)octila-MCM41* após vários usos (U0 a U8) ; **b)** Gráfico da distância interplanar da CTA-MCM-41 e da amostra *poli(acrilato)octila-MCM41* em função do número de ciclos.

4.11 – Termogravimetria dos catalisadores

A Tabela 4.6 apresenta o teor de material orgânico presente nos materiais em diferentes etapas do ensaio catalítico, determinado por termogravimetria. A análise termogravimétrica do catalisador CTA-MCM-41 durante o a reação de transesterificação

comprova a hipótese de que ocorre lixiviação dos cátions CTA, pois, como pode ser visto na Tabela 4.6, o teor de material orgânico presente na sílica híbrida, após sucessivos usos na transesterificação catalítica, é cada vez menor. Pode-se observar também que a sílica *poli*(acrilato de octila)/CTA-MCM-41 possui um teor maior de material orgânico que a CTA-MCM-41, certamente devido à presença do acrilato de 2-octila naquele sólido. Nota-se ainda que a sílica contendo o acrilato de octila submetido à radiação UVC (*poli*(acrilato de octila)/CTA-MCM-41) apresentou uma perda menor de material orgânico nos sucessivos reusos do catalisador (linha Δ na Tabela 4.6). Esse comportamento provavelmente é devido à presença do polímero no interior dos canais da MCM-41, dificultando a lixiviação dos cátions CTA. Este resultado explicaria a melhoria na estabilidade do catalisador.

Tabela 4.6. Teor de material orgânico presente nas sílicas determinado por termogravimetria.

Perda Massa (%)		
Usos	CTA-MCM-41	<i>poli</i> (acrilato de octila)/ CTA-MCM-41
1	50,1	53,6
4	34,0	39,3
8	28,6	35,8
Δ	21,5	17,8

A Figura 4.29 apresenta a perda de massa da sílica, contendo o acrilato de octila (R=0,2) submetido à radiação ultravioleta em função da temperatura e do número de usos como catalisador na reação de transesterificação. Conforme pode-se observar, e já mostrado na Tabela 4.6, o teor de material orgânico presente nessas sílicas diminui com o número de reusos. Esse resultado está de acordo com a atividade catalítica, pois a lixiviação tende a ser menor (Tabela 4.6) quando comparado com a sílica sem o polímero (Tabela 4.6, linha Δ).

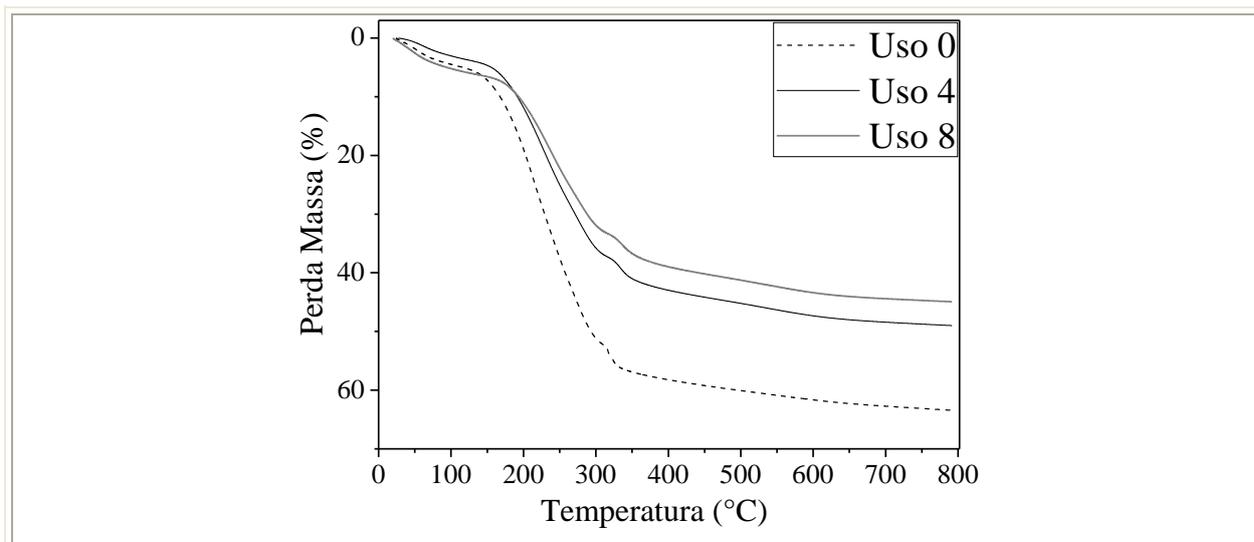


Figura 4.29. Curva dos reusos e da perda de massa da sílica contendo o acrilato de octila obtida pelo método IPS e com $R = 0,2$.

A Figura 4.30 apresenta a derivada desses resultados. Para a amostra sem uso, observa-se que há quatro temperaturas onde a velocidade de decomposição é máxima e cujos valores são similares aos obtidos por Zhao e colaboradores [70]: a perda de massa abaixo de 150 °C (região I) é atribuída à água fisissorvida entre os aglomerados de partículas. A perda de massa entre 150 e 318 °C (região II) é atribuída à decomposição dos cátions orgânicos. Entre 318 e 403 °C (região III) ocorre uma combustão de compostos orgânicos residuais. Acima de 403 °C (região IV) ocorre uma pequena perda de massa, que corresponde à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (desidroxilação). A quantidade residual de massa é atribuída à sílica.

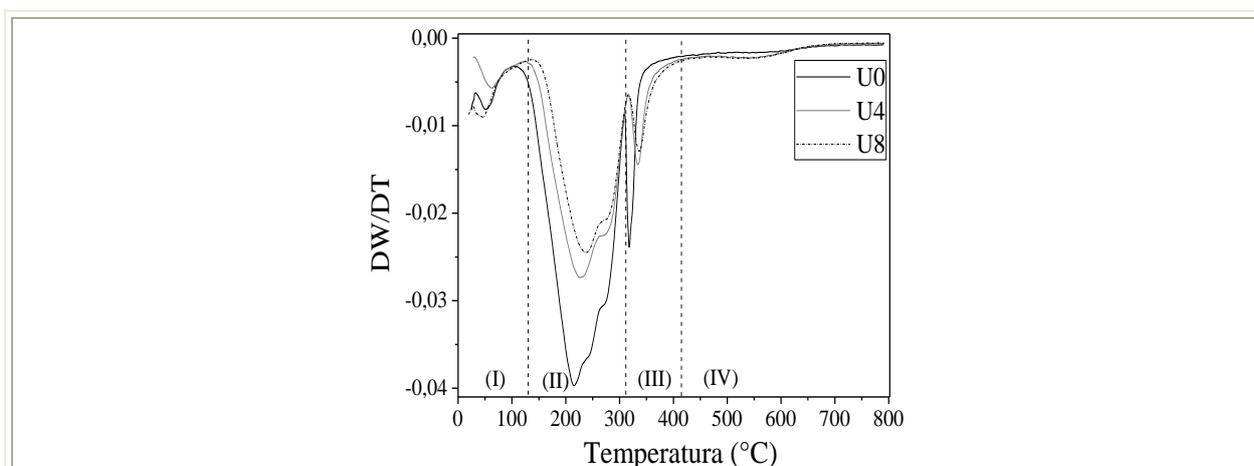


Figura 4.30. Curva dos reusos e da derivada da massa da sílica híbrida contendo o acrilato de octila obtida pelo método IPS e com $R = 0,2$.

Na Figura 4.30 pode-se observar ainda que, à medida que se aumenta o número de reusos do catalisador, há um ligeiro aumento na temperatura de máxima velocidade de decomposição nas regiões I, II e III. Esses resultados sugerem que, após o reuso do catalisador, os cátions residuais se encontram em posições mais inacessíveis ou mais estáveis. A Figura 4.30 mostra também que, durante os reusos, há uma melhor definição da região IV, sugerindo que a lixiviação provoca um aumento na quantidade de silanóis.

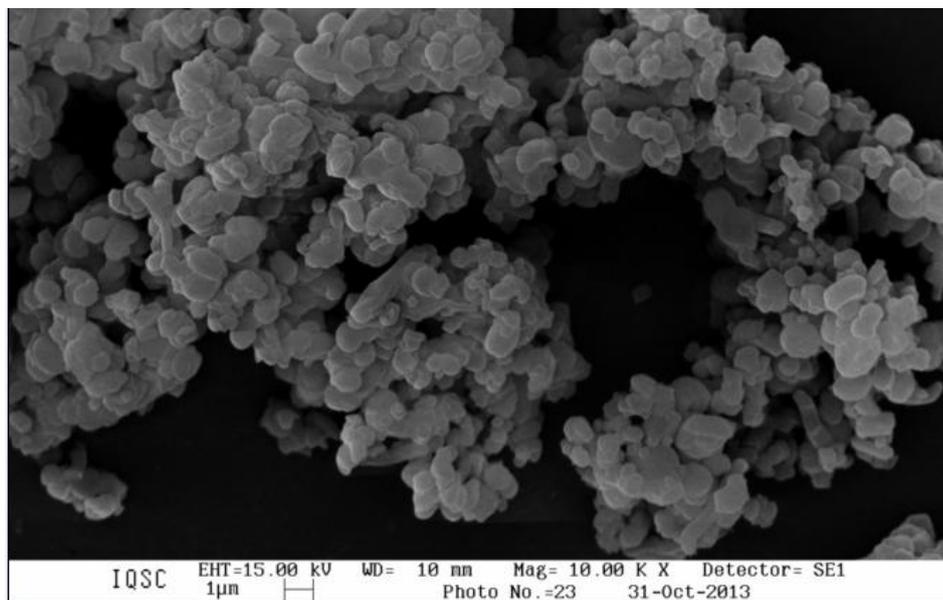
A Figura 4.30 não apresenta nenhum pico em torno de 229 °C, que é a temperatura de ebulição do monômero, sugerindo que provavelmente o acrilato de octila esteja polimerizado. Isso nos mostra que a termogravimetria foi uma valiosa ferramenta juntamente com o SAXS e outras técnicas de caracterização utilizadas. Estas proporcionaram comprovar que polimerização após a síntese propiciou a formação de um material mais ativo e possivelmente mais estável para reação de transesterificação.

4.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A seguir serão discutidas as micrografias obtidas para a CTA-MCM-41 sintetizada sem a presença de polímero ($R = 0$) e utilizada na transesterificação. Essas micrografias serão comparadas com a sílica híbrida obtida com o polímero encapsulado, apresentando uma razão molar do acrilato de butila/surfactante igual a 1. Para identificar o primeiro material utilizaremos a nomenclatura R0 e para a sílica sintetizada com o polímero denominaremos de R1.

A Figura 4.31 (b) apresenta a micrografia obtida da sílica R0 após o 4º uso, que denominaremos de R0U4. Quando comparada com a micrografia da sílica sem ter sido utilizada na transesterificação, denominada R0U0 (a), observou-se uma nítida mudança na morfologia das partículas. Nota-se que os aglomerados de partículas estão mais esponjosos na superfície devido ao desgaste provocado pelos reagentes da reação catalítica.

a)



b)

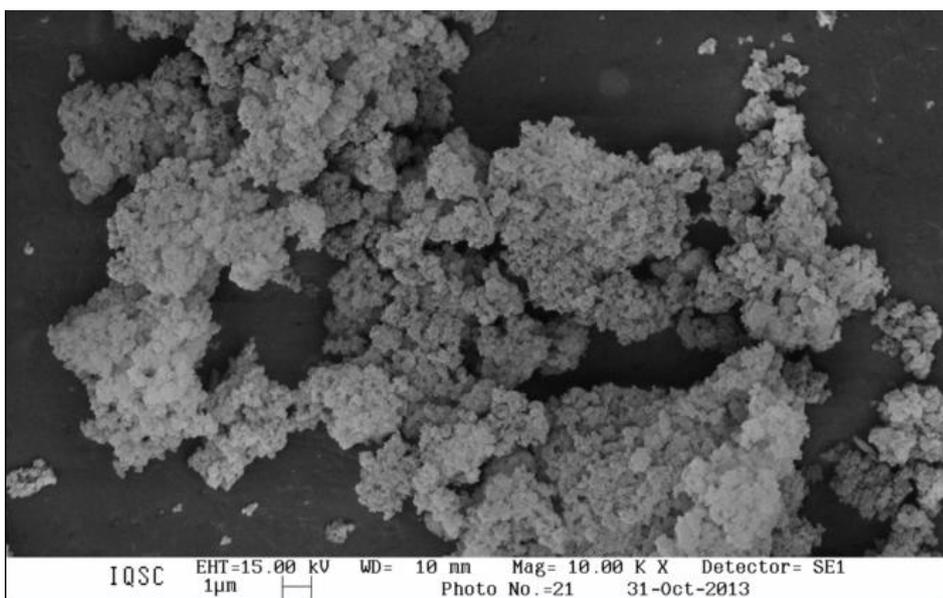
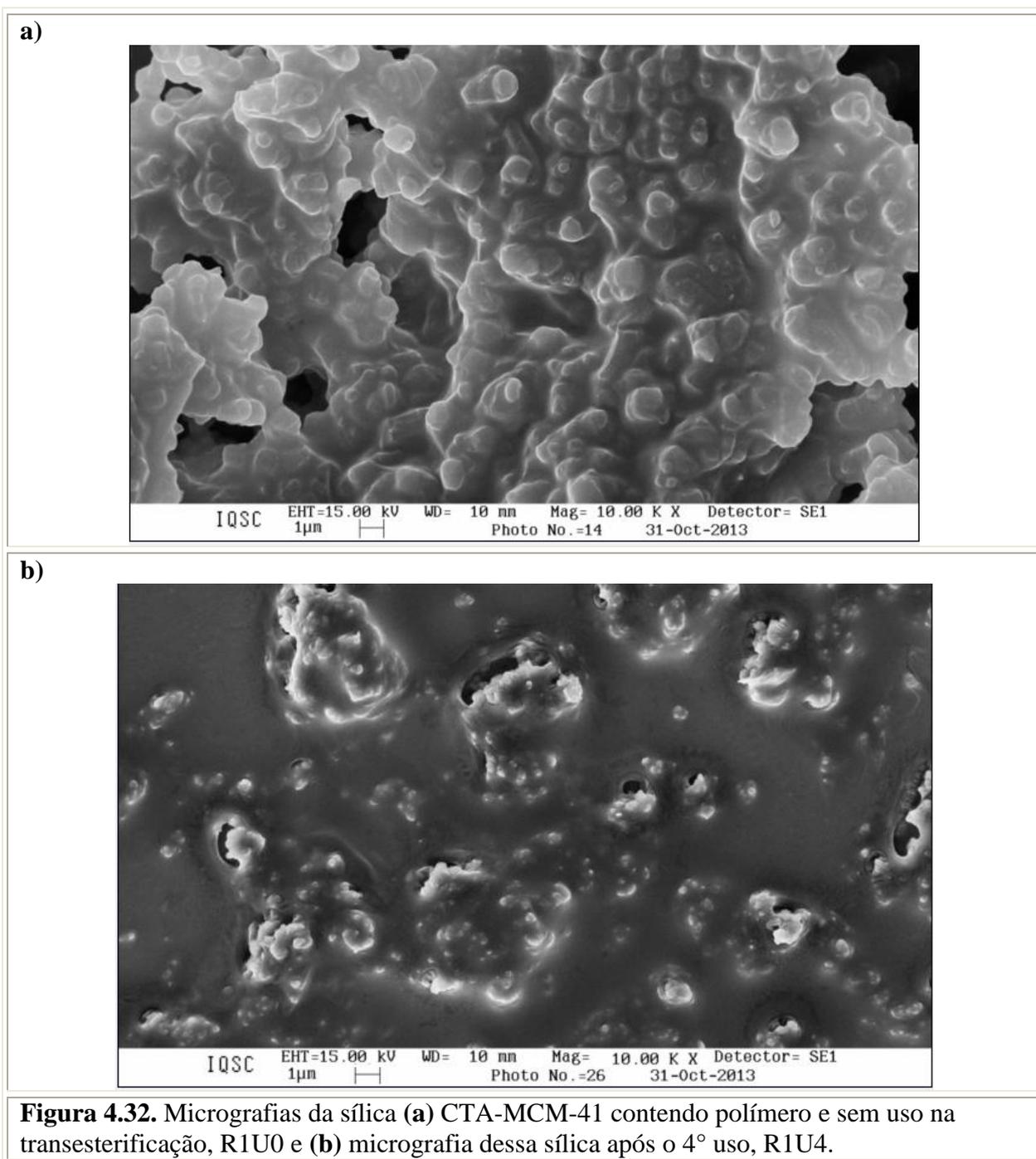


Figura 4.31. Micrografias (a) sílica CTA-MCM-41 sem uso na transesterificação, amostra ROU0 e (b) micrografia dessa sílica após o 4^o uso, amostra ROU4.

A Figura 4.32 apresenta as micrografias da sílica, (a) sintetizada na presença de polímero, denominada R1U0 e também (b) após o seu 4º uso na transesterificação – R1U4. Torna-se evidente a presença de um filme envolvendo as partículas tanto em (a) como em (b). Isso pode estar associado ao excesso de polímero presente nessas sílicas, o que provocou a enorme perda de atividade catalítica. Além disso, verifica-se o enorme desgaste ocorrido na superfície das partículas após o 4º uso na transesterificação (Figura 4.32 (b)), provocado pelo contato com os reagentes.



4.13 – Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C (RMN ^{13}C)

A Figura 4.33 apresenta os espectros de RMN ^{13}C das sílicas contendo ou não o acrilato de octila ($R = 0,2$) obtidas pelos seguintes métodos: EM, IPS.

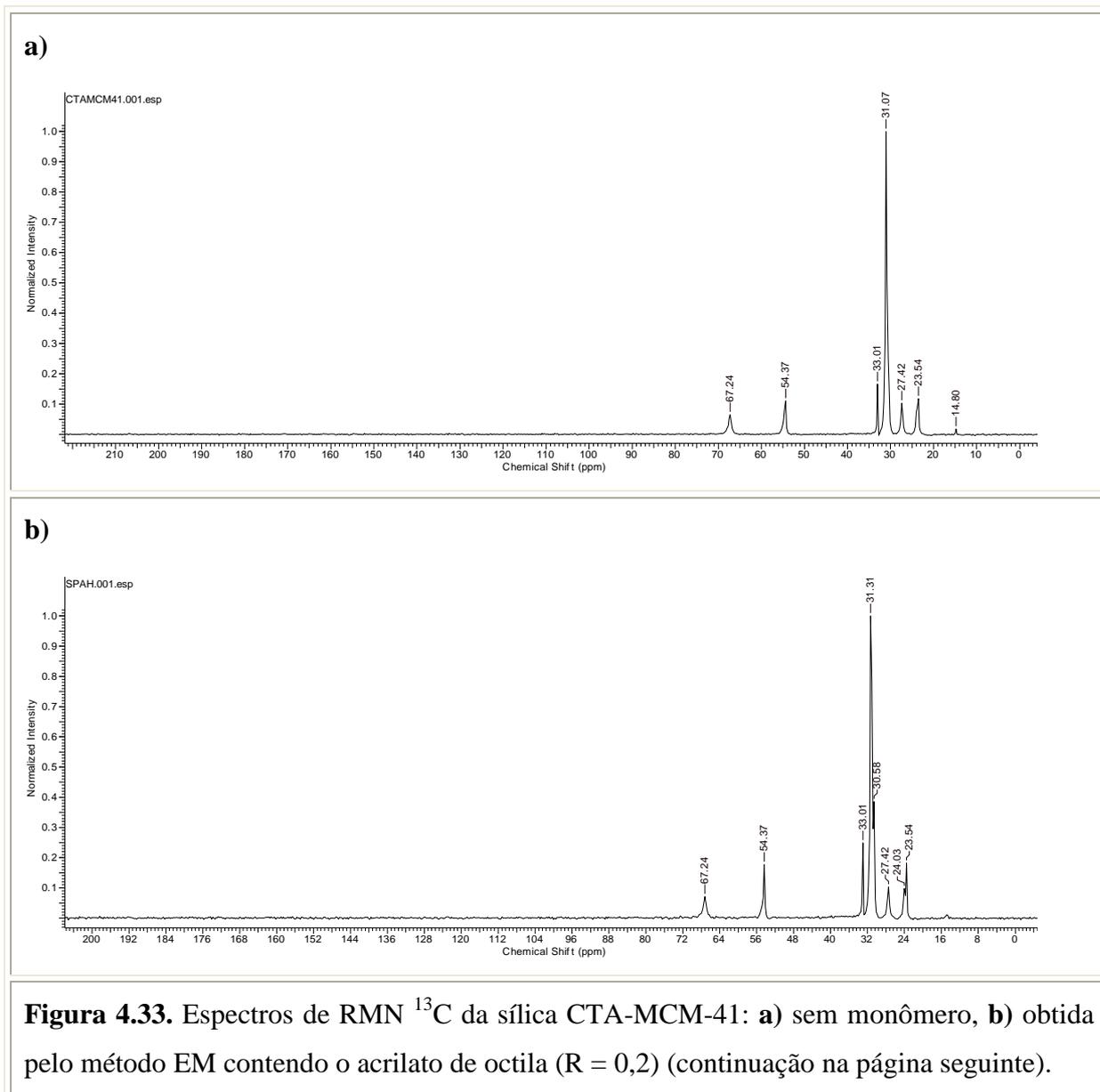


Figura 4.33. Espectros de RMN ^{13}C da sílica CTA-MCM-41: **a)** sem monômero, **b)** obtida pelo método EM contendo o acrilato de octila ($R = 0,2$) (continuação na página seguinte).

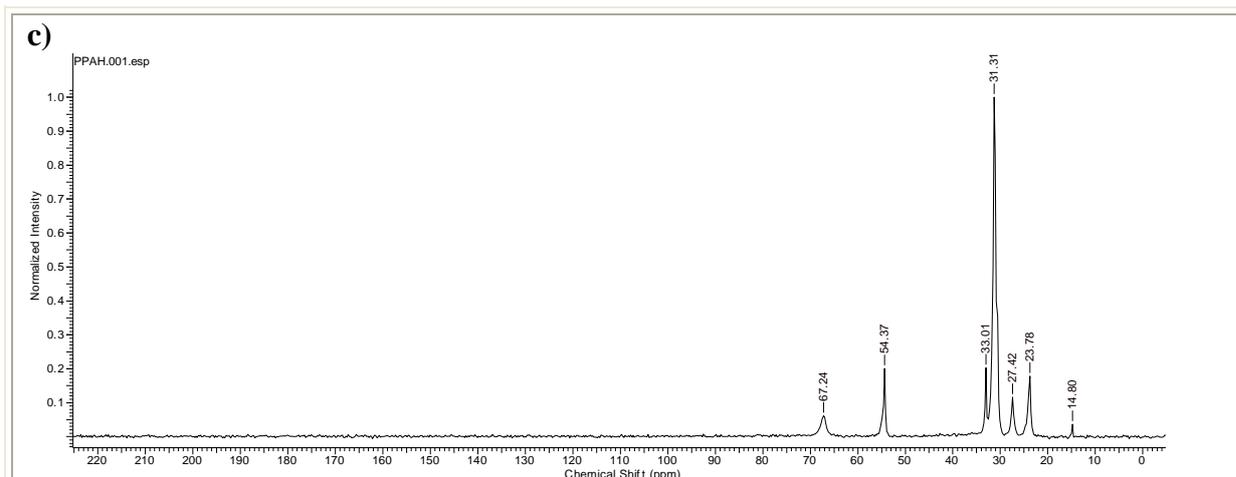


Figura 4.33 (continuação). Espectros de RMN ^{13}C da sílica CTA-MCM-41: **a)** sem monômero, **b)** obtida pelo método EM contendo o acrilato de octila ($R = 0,2$) e **c)** obtida pelo IPS contendo o acrilato de octila.

Na Figura 4.33, nota-se nos três espectros os seguintes deslocamentos químicos referentes a presença do surfactante: $\text{CH}_3\text{-NR}$ (~ 54 ppm) e $(\text{CH}_3)_3\text{-N-CH}_2\text{-}$ (~ 67 ppm), conforme apresenta a Figura 4.34.

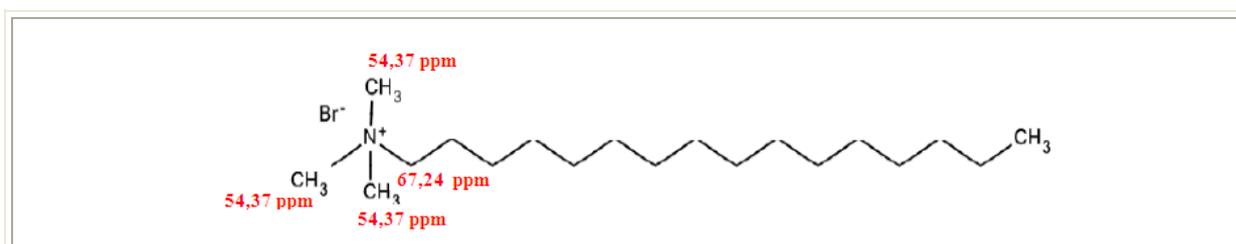


Figura 4.34. Identificação dos deslocamentos químicos do CTABr.

Verifica-se na Figura 4.33.b o espectro de RMN ^{13}C da CTA-MCM-41 obtida pelo método EM contendo o acrilato de octila na razão $R = 0,2$. Esse espectro deveria apresentar um deslocamento químico em torno de 120 ppm referente ao grupo olefínico (Figura 4.35) ou a carbonila (196 ppm), o que possibilitaria confirmar a presença do acrilato na amostra.

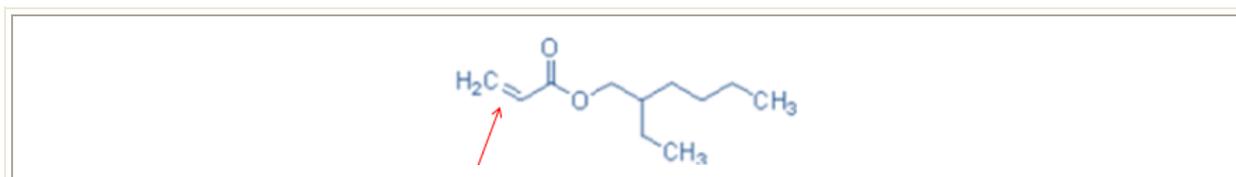


Figura 4.35. Identificação do grupo olefínico no acrilato de octila.

A Figura 4.33.c apresenta o espectro de RMN ^{13}C da CTA-MCM-41 obtida pelo método IPS contendo o acrilato de octila na razão $R = 0,2$. Assim, esse espectro não apresenta pico referente ao deslocamento do carbono olefínico. Esse fato poderia indicar que houve total polimerização do monômero, uma vez que, desapareceu o sinal característico. Assim, a ausência do deslocamento químico do carbono olefínico no espectro da Figura 4.33.b implica em anular essa hipótese.

Diante desses resultados, nota-se que a análise das amostras pela ressonância magnética nuclear de ^{13}C não foi sensível para perceber a presença do monômero ou polímero que estão recobertos pela sílica.

4.14 – Fisissorção de nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada com a sílica obtida pelo método IPS contendo o acrilato de octila com $R = 0,2$. Foram realizados 5 reusos do catalisador na transesterificação e depois procedeu-se com a análise de fisissorção desses materiais.

Observa-se uma isoterma do tipo II que é encontrada quando a adsorção ocorre em pós não porosos. Através da isoterma (Figura 4.36) nota-se que o volume de mesoporos da sílica obtida pelo método IPS se reduz devido à incorporação do acrilato nos poros. Similar resultado foi observado por Wang *et al.* [47] quando analisaram as isotermas de fisissorção dos materiais MCM, calcinados e contendo polímeros, através de técnicas de polimerização em situ.

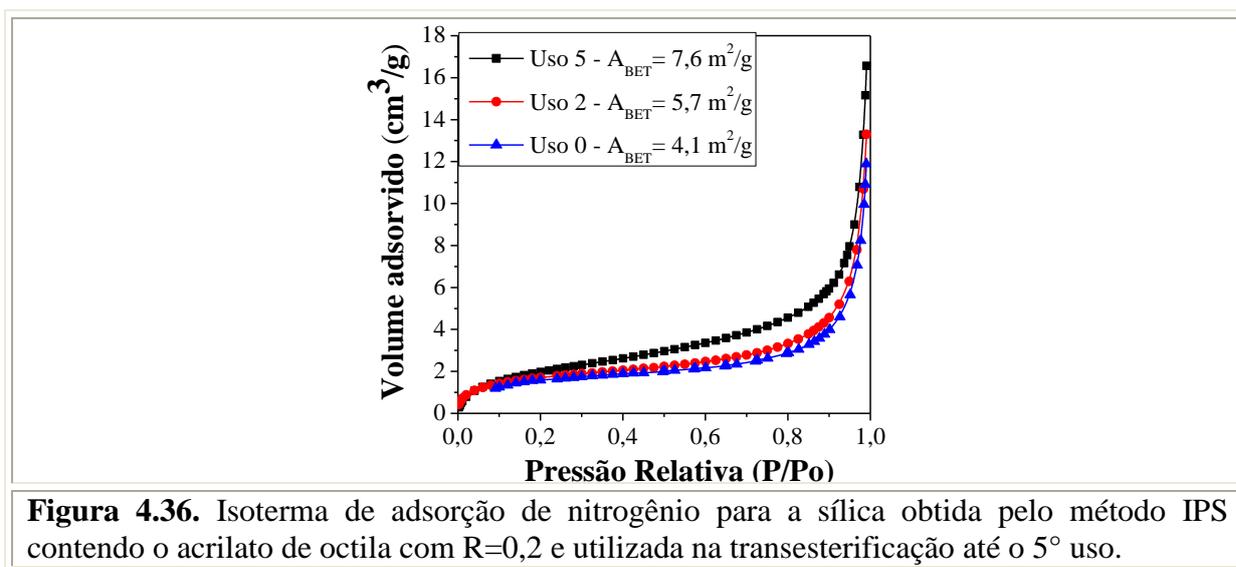


Figura 4.36. Isoterma de adsorção de nitrogênio para a sílica obtida pelo método IPS contendo o acrilato de octila com $R=0,2$ e utilizada na transesterificação até o 5º uso.

3º Parte

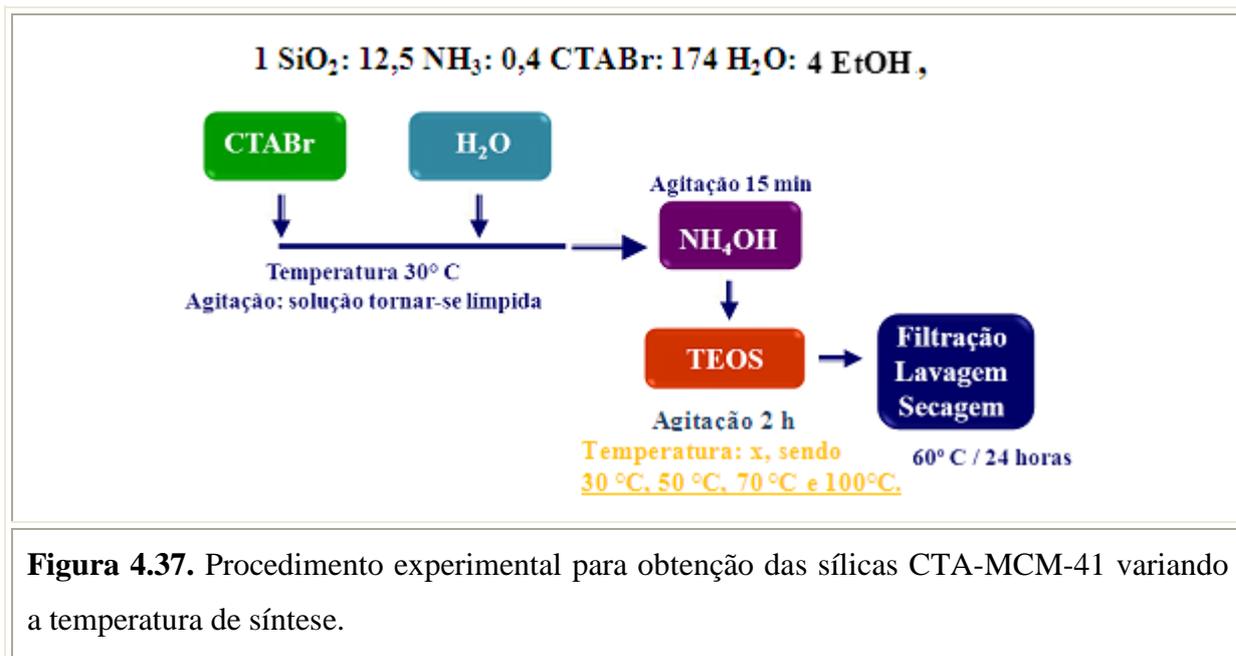
4.15 – Efeito da variação nas condições de síntese da sílica CTA-MCM-41 na estabilidade catalítica

A síntese da sílica, CTA-MCM-41, baseada na metodologia de Schumacher e colaboradores [57] mostrou-se extremamente versátil para a obtenção de materiais híbridos com estrutura MCM-41, mas não apresentou uma estabilidade catalítica promissora. Assim, procurou-se realizar um novo estudo a respeito de algumas variáveis de síntese tendo como referência as concentrações molares e condições reacionais (vide em negrito) do método reportado [57]. Realizaram-se essas modificações com o propósito de melhorar a estabilidade catalítica. As variáveis de síntese analisadas foram:

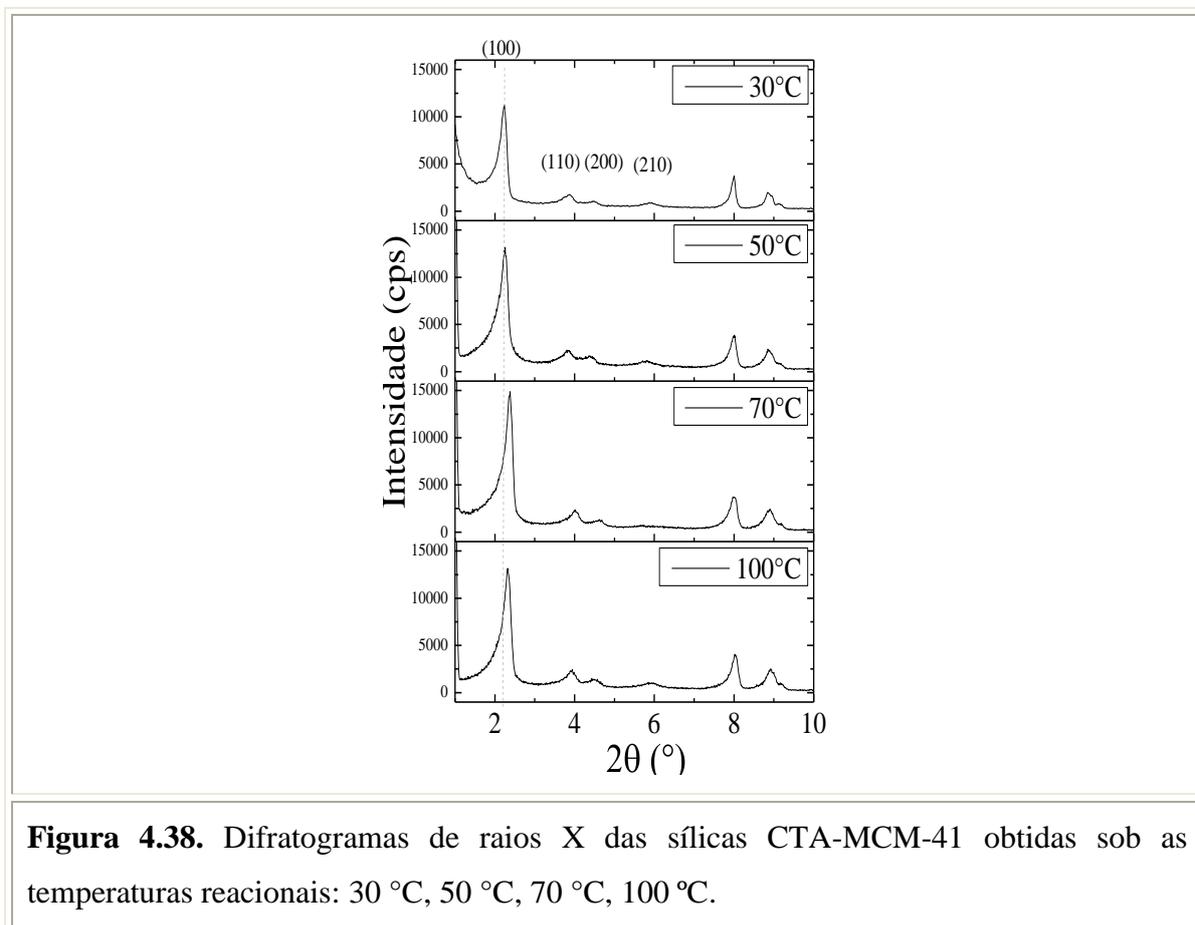
- a) Temperatura de síntese (°C): **30**, 40, 50, 70 e 100;
- b) Razão molar de sílica (ortossilicato de tetraetila – TEOS): redução de 10 e 20% de sílica, assim como, o aumento de 5,10 e 15% de sílica na composição da mistura reacional;
- c) Razão de surfactante/Si (brometo de cetiltrimetilamônio – CTABr): 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,3; **0,4** e 0,6 mol/mol

4.15.1 – Variação da temperatura na síntese da CTA-MCM-41

As sílicas CTA-MCM-41 foram obtidas a partir da composição da mistura reacional de Schumacher e colaboradores [57] e procurou-se variar as temperaturas das sínteses para 50, 70 e 100 °C, visto que a síntese tradicional ocorre a 30°C. A Figura 4.37 mostra o esquema de síntese dos materiais híbridos.



O pó obtido das sínteses em diferentes tempos reacionais foi caracterizado pela técnica difratometria de raios X. A Figura 4.38 apresenta os difratogramas de raios X a ângulos pequenos dos materiais obtidos em diferentes tempos reacionais.



Comparando-se os difratogramas da Figura 4.38 obtidos com aqueles da literatura [18], pode-se dizer que os materiais correspondem à fase MCM-41 com a presença de quatro picos bem definidos que são indexados às reflexões (100), (110), (200) e (210) associadas à simetria hexagonal. O pico a partir de $2\theta = 7,9^\circ$ refere-se a fase zeolítica MFI que foi adicionada nas amostras como padrão interno.

Verificam-se nesses difratogramas grandes intensidades e estreitos picos relacionados à difração do plano principal. Esses resultados estão relacionados a uma homogeneidade de distâncias interplanares (d_{100}), conforme apresenta a Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Influência da temperatura de síntese na distância interplanar (d_{100}) e no grau de organização das sílicas.

Temperatura de síntese (°C)	Distância interplanar (nm) - d_{100}	Grau de organização GO(%)
30	3,9	83,5
50	3,9	95,0
70	3,8	100,0
100	3,8	87,5

Esses mesmos difratogramas mostram que o aumento da temperatura de síntese praticamente não provocou deslocamento do pico principal correspondente ao plano (100) para ângulos 2θ menores ou maiores. Isso remete em uma regularidade nas distâncias interplanares (d_{100}) que foram obtidas em torno de 3,9 nm.

Um sistema bem organizado e termodinamicamente estável, segundo Stucky e colaboradores [71], resulta do crescimento da fase em um ordenamento hexagonal com máxima organização, obtida para a síntese realizada a 70 °C, pois, além de diminuir a tensão superficial do sistema em construção, é governado pelas interações entre as paredes inorgânicas do cilindro micela-silicato no processo de polimerização.

A Figura 4.39 apresenta os resultados da avaliação da estabilidade catalítica para as sílicas obtidas em diferentes temperaturas de síntese. Nessa Figura 4.39 observa-se que o aumento da temperatura de síntese da CTA-MCM-41 não favoreceu uma melhora na

estabilidade catalítica na reação de transesterificação metílica, pelo contrário, tornou-se mais desativa após o seu uso. Esses resultados contrastam com o grau de organização obtido pelos materiais híbridos, haja vista que, a sílica que apresentou melhores resultados em comparação com as demais, mostrou-se com o menor grau de organização. Assim, pode-se concluir que o aumento da temperatura de síntese proporcionou uma diminuição na avaliação da estabilidade catalítica. Imaginava-se que ao aumentar o valor dessa variável obtivéssemos uma sílica com paredes inorgânicas mais espessas, já que, a reação de condensação da fonte de sílica pode ser favorecida para maiores temperaturas de síntese, incidindo em um aumento na polimerização da fase sólida. Isso refletiria em materiais mais estáveis, fato que não ocorreu.

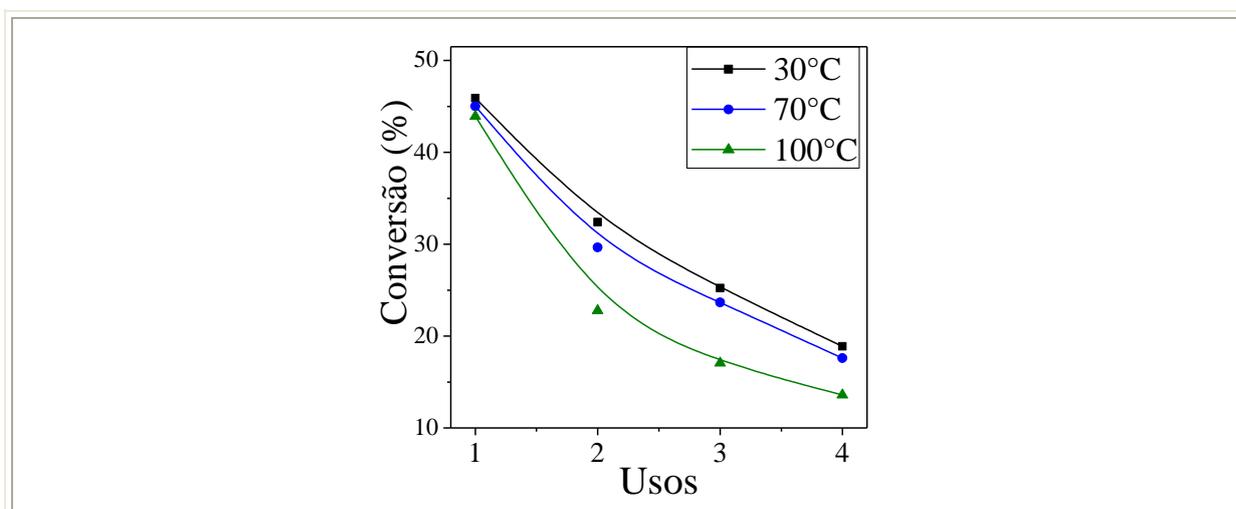


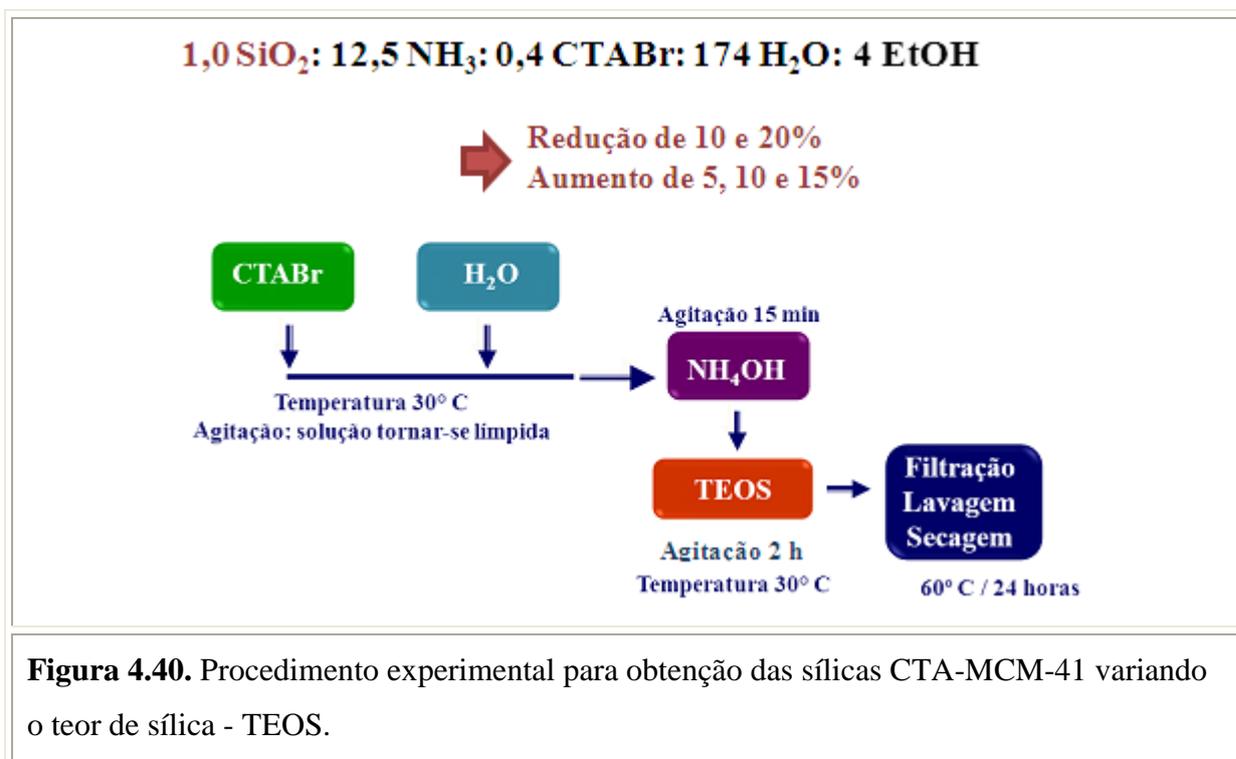
Figura 4.39. Avaliação da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41 obtida em diferentes temperaturas reacionais.

Diante dos resultados apresentados, sugere-se que a síntese da CTA-MCM-41 baseado no método de Schumacher e colaboradores [57] deve-se ser realizada a uma temperatura de 30 °C. Isso representa uma economia de energia ao realizar essa síntese e além de apresentar uma melhora na estabilidade catalítica quando comparada com as outras sílicas obtidas em temperaturas mais elevadas (50 °C, 70° C e 100 °C).

4.15.2 – Variação do teor de sílica (ortossilicato de tetraetila – TEOS)

Procurou-se variar o teor da sílica ortossilicato de tetraetila ao realizar a síntese da CTA-MCM-41 baseado no método de Schumacher e colaboradores [57]. Observa-se que, a temperatura de síntese manteve-se a 30 °C, valor obtido como ótimo, pois, proporcionou uma melhora na estabilidade catalítica quando comparada com as demais temperaturas (Figura

4.39). A Figura 4.40 apresenta o procedimento experimental para as sínteses da CTA-MCM-41 variando o teor de ortossilicato de tetraetila.



A Figura 4.41 apresenta os difratogramas de raios X das sílicas obtidas com diferentes teores de ortossilicato de tetraetila. Espera-se que as sínteses com razões molares de sílica superiores do método reportado contribuam para a formação das paredes (*t*) do material mesoporoso mais espessas (Figura 4.42), de tal forma que reflita em catalisadores mais estáveis. A análise dos difratogramas permite concluir que essas sílicas apresentam bandas características da MCM-41, com os picos referentes aos planos de difração (100), (110), (200) e (210).

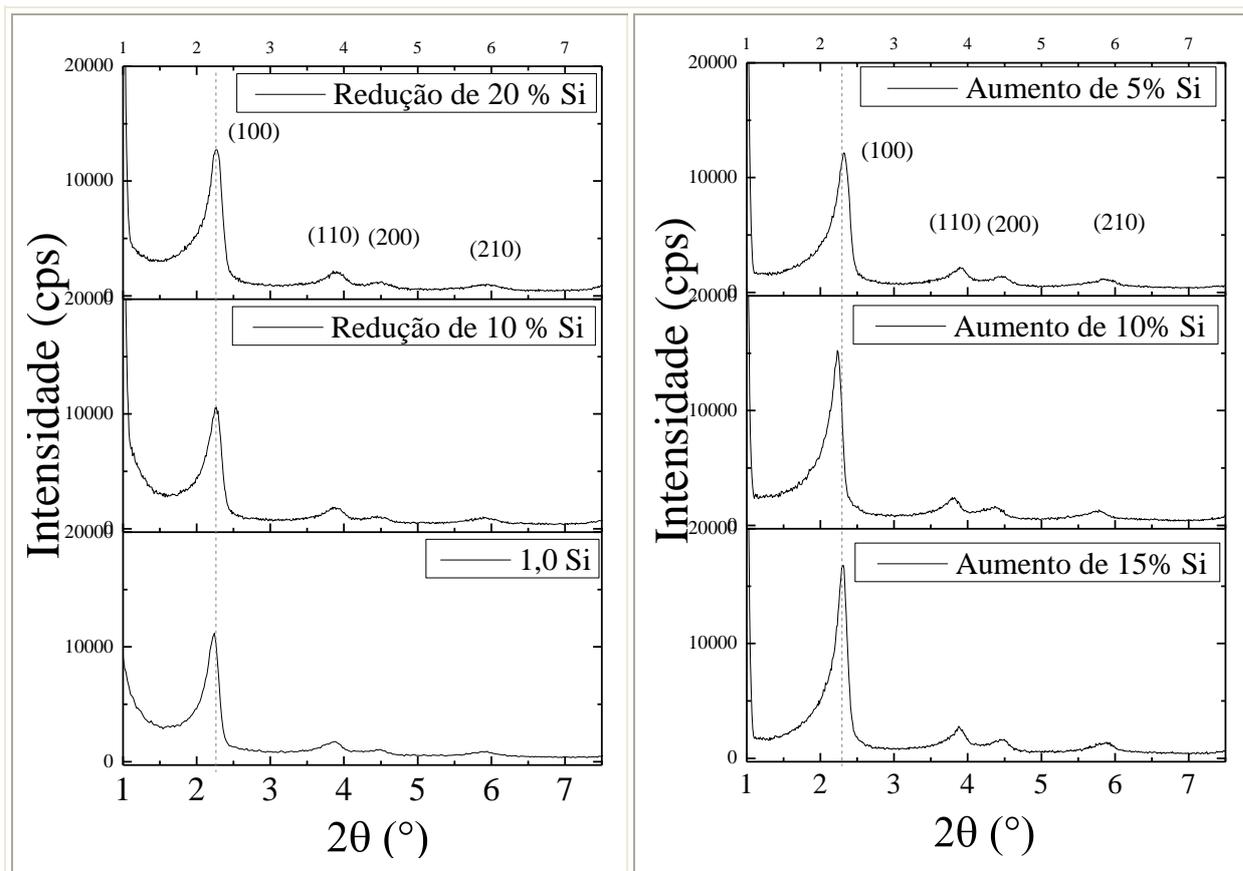


Figura 4.41. Difratogramas de raios X dos materiais CTA-MCM-41 obtidos com diferentes teores de sílica – TEOS.

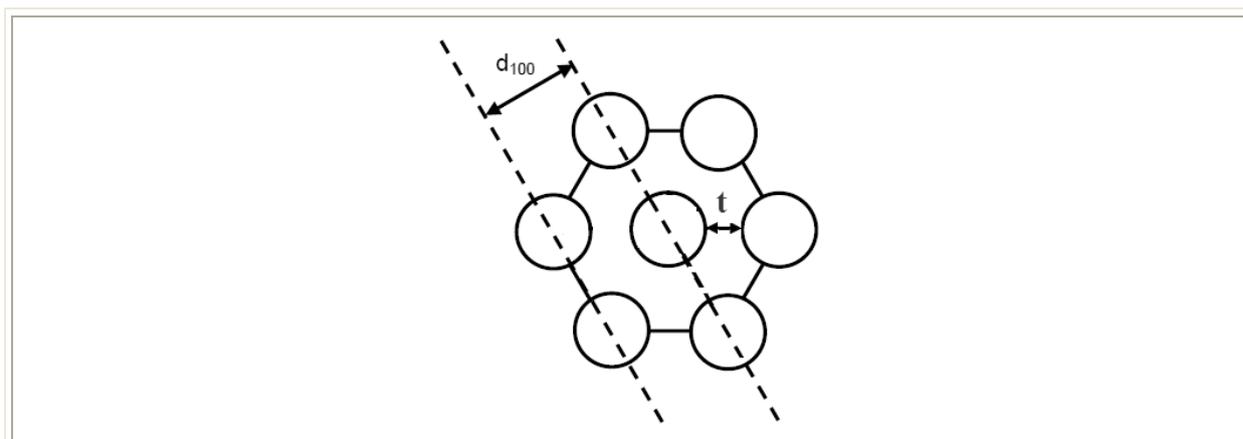


Figura 4.42. Distância interplanar d_{100} e espessura da parede t , na MCM-41 [63].

A partir da Equação de Bragg (Equação 3.2) determinou-se a influência do teor de sílica na distância interplanar (d_{100}), conforme mostra a Figura 4.43. A linha vertical localizada em $2\theta \sim 2^\circ$ mostra que, em relação ao material que foi sintetizado nas condições do

método reportado (1,0 Si), o deslocamento do pico (100) para ângulos 2θ foi mínimo, refletindo em uma constância nas distâncias interplanares que apresentou-se em torno de 3,9 nm.

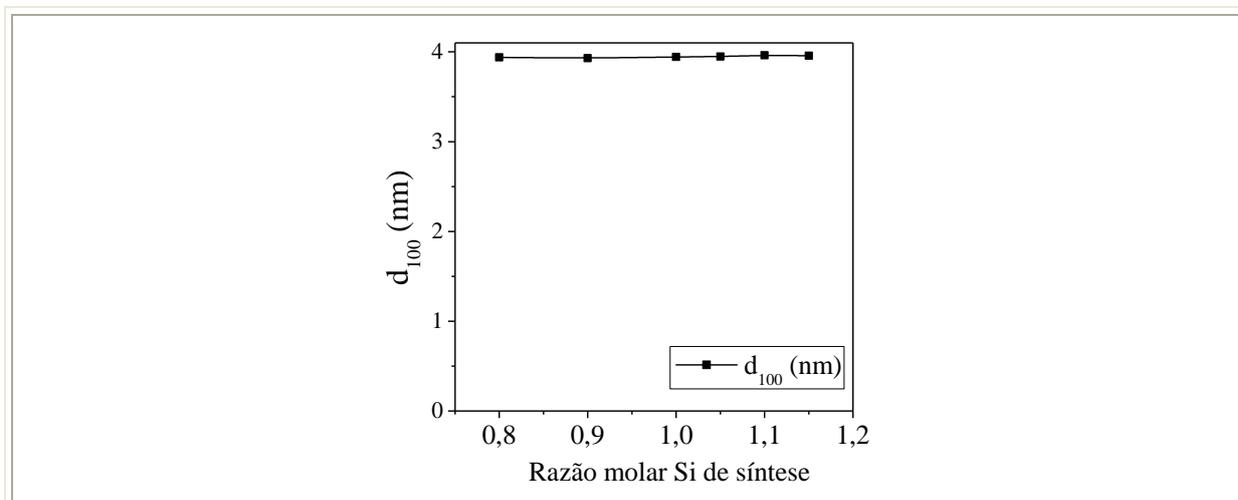


Figura 4.43. Influência do teor de sílica na distância interplanar (d_{100}).

A Figura 4.44 apresenta a atividade, na transesterificação catalítica, das sílicas CTA-MCM-41 obtidas com diferentes teores de ortossilicato de tetraetila. Observa-se que esses catalisadores apresentam desativação nos sucessivos usos, não conseguindo diferenciá-los. A variação desse parâmetro não trouxe melhora na estabilidade catalítica, sendo assim, sugere-se não alterar o teor de sílica utilizado pelo método reportado.

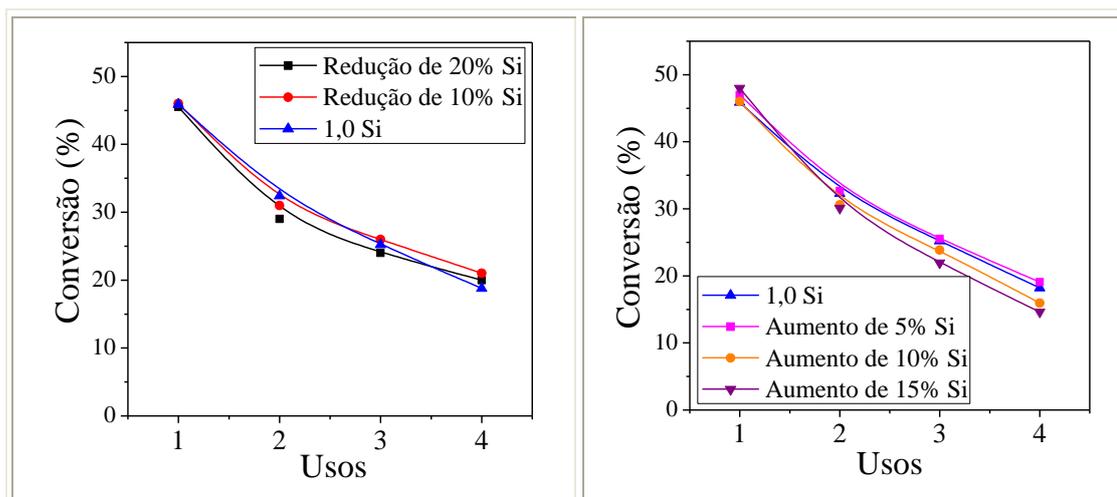
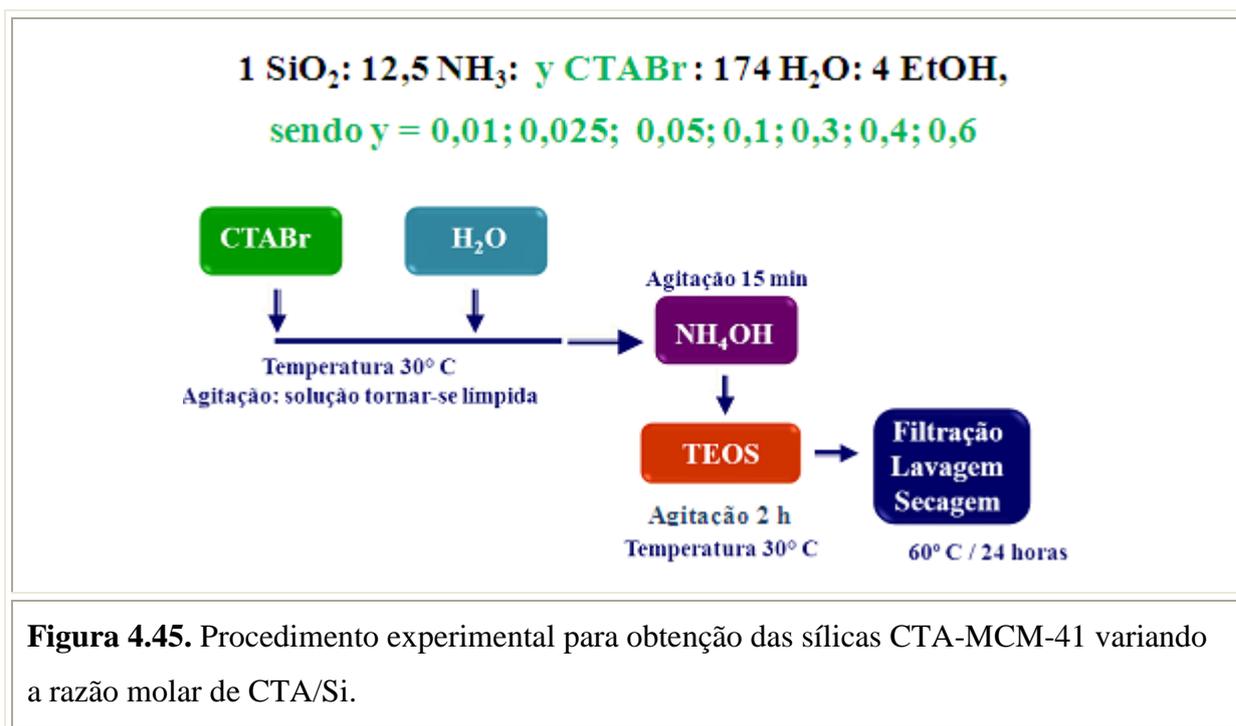


Figura 4.44. Avaliação da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41 obtida com diferentes teores de sílica, ortossilicato de tetraetila.

4.15.3 – Variação da razão molar de CTA/Si

A próxima etapa dos testes foi realizada com o objetivo de verificar a influência da razão molar CTA/Si na formação da estrutura do material à base de sílica sintetizado pelo método de Schumacher e colaboradores [57] e também avaliar a estabilidade catalítica. A razão molar CTA/Si foi variada de 0,01 a 0,40 e a temperatura reacional utilizada foi de 30 °C. A Figura 4.45 apresenta o procedimento experimental para as sínteses da CTA-MCM-41 variando a razão molar de brometo de cetiltrimetilamônio.



A Figura 5.46 representa os difratogramas de raios X a ângulos pequenos dos materiais sintetizados com diferentes razões molares CTABr/Si. Nessa figura, observam-se as características da fase MCM-41, com os picos referentes aos planos de difração (100), (110), (200) e (210). Nota-se, na linha vertical localizada $2\theta \sim 2^\circ$ que, o pico (100) permanece praticamente na mesma região para todos os materiais sintetizados. Logo, não ocorreu variação nas distâncias interplanares (d_{100}), fato esperado quando se adiciona agentes expansores ou com a utilização de surfactantes com cadeias hidrofóbicas maiores que dezesseis átomos de carbono [27]. Verifica-se que a variação desse parâmetro adquiriu valores próximos a 3,9 nm.

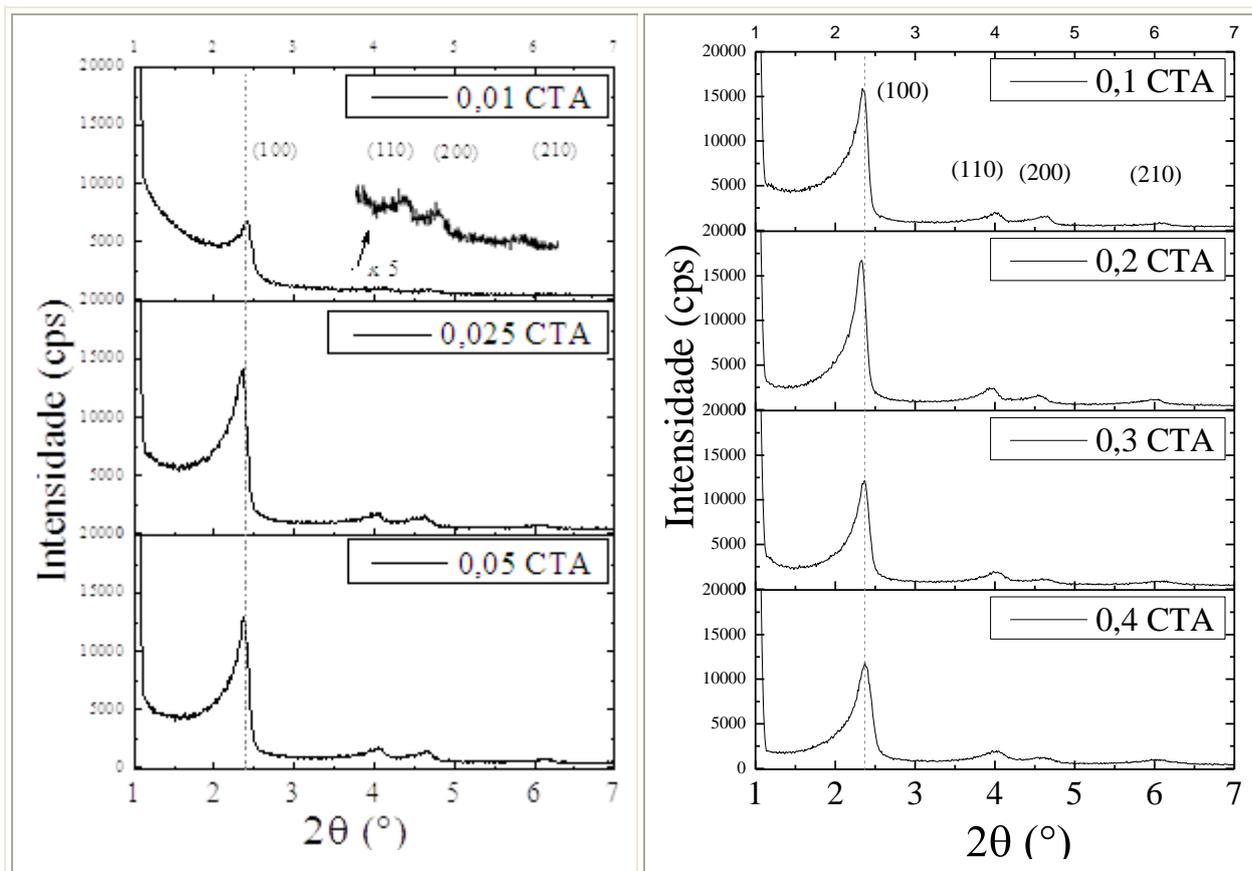


Figura 4. 46. Difratogramas de raios X das sílicas CTA-MCM-41 obtidas com diferentes razões molares de CTA/Si.

Analisando os difratogramas, observa-se que ao diminuir em 40 vezes a razão molar do tensoativo conseguiu-se obter a fase MCM-41. Isso representa um enorme ganho no custo para se realizar a síntese e comprova que, para a obtenção dos materiais não são necessários a formação de cristais líquidos pelas micelas de surfactante [18], e sim uma cooperação entre as espécies de silicato e o surfactante para haver a formação da fase hexagonal. Porém, nota-se que o rendimento da síntese decresce rapidamente com a diminuição da razão molar do surfactante, conforme mostra a Figura 4.47.

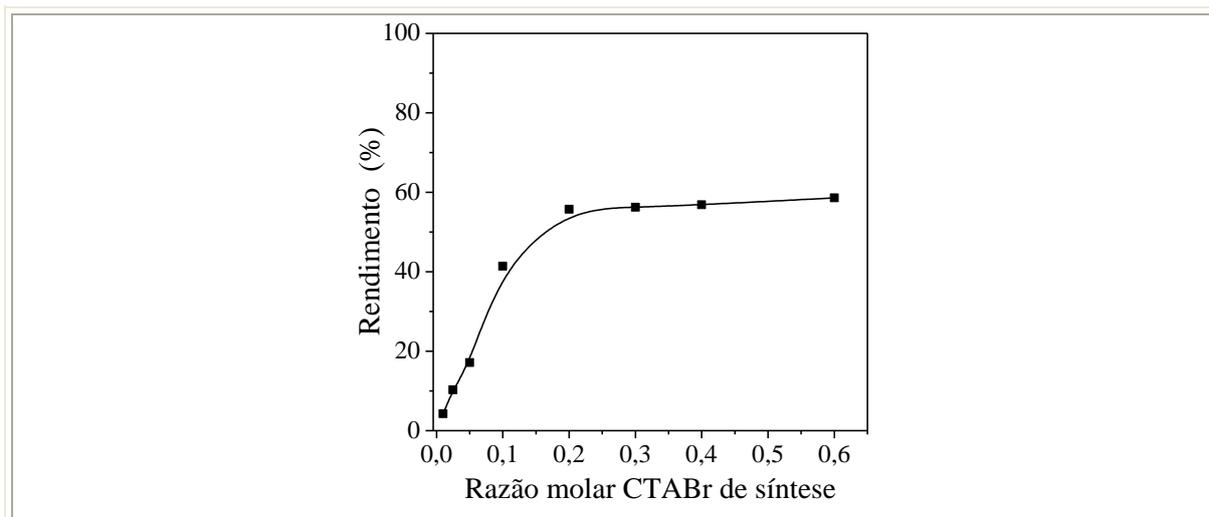


Figura 4.47. Gráfico de rendimento da síntese para obtenção da CTA-MCM-41 em função da razão molar CTA/Si.

A Figura 4.47 indica que o rendimento da síntese da CTA-MCM-41 está relacionada com a razão molar de surfactante, atingindo o valor máximo para a razão 0,2 e mantendo-se constante para razões superiores. Verifica-se que a sua ausência compromete a obtenção do material. Assim, acredita-se que para essa razão a quantidade de micelas formadas foi máxima e com a adição da fonte de sílica tem-se a precipitação dessas sobre as micelas. A título de comparação, a variação da razão molar de Si para a síntese desse material independe do seu teor, pois para as razões analisadas o seu valor permaneceu constante, em torno de 60 %.

A Figura 4.48 mostra a avaliação da estabilidade catalítica para os materiais sintetizados com diferentes razões molares de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio/Si.

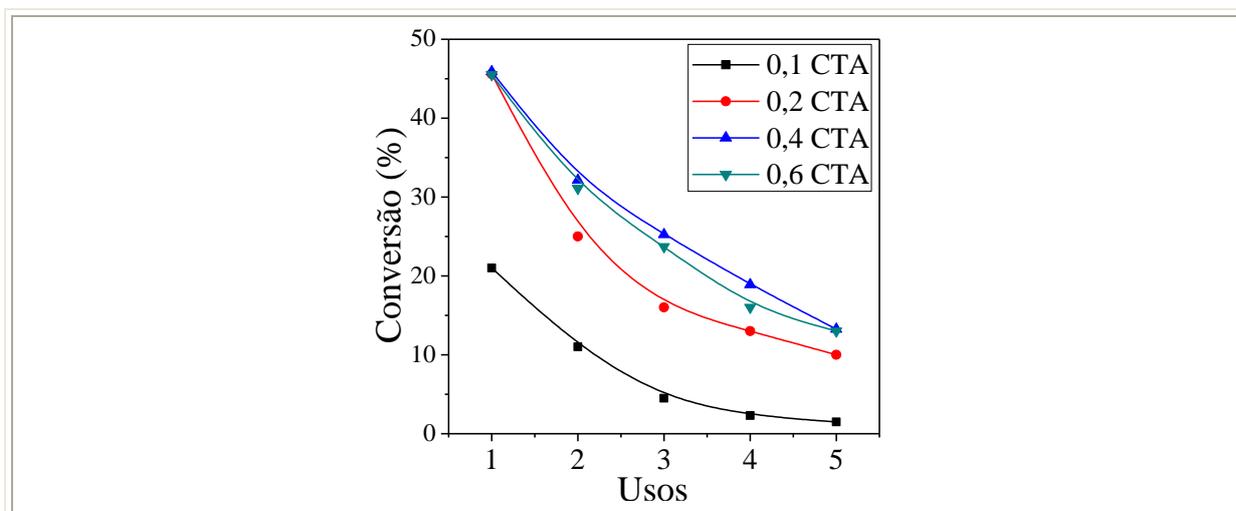


Figura 4.48. Avaliação da estabilidade catalítica para os materiais sintetizados com diferentes razões molares de surfactante.

Nessa Figura 4.48 observa-se que a avaliação da estabilidade catalítica foi realizada para os materiais sintetizados com razão molar CTABr/Si $\geq 0,1$; essas sínteses apresentaram melhores rendimentos, o que as tornam mais viáveis para realizar os ensaios de estabilidade.

Analisando os resultados, nota-se que uma forte desativação para o catalisador obtido com razão molar CTABr/Si igual a 0,1. À medida que aumentou o teor do surfactante, ocorreu uma melhora na estabilidade até alcançar a razão 0,4; e para valores superiores atividade se manteve. Sugere-se que ao adicionar surfactante até um valor ótimo, ocorre um aumento dos cátions CTA. Isso reflete no aumento do número de sítios ativos, ânions silóxi, os quais compensam a carga dos cátions.

A termogravimetria foi utilizada para determinar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos das sílicas sintetizadas com diferentes razões molares CTABr/Si. Segundo Zhao *et al.* e colaboradores [70], as regiões nas quais ocorre a perda de material orgânico na CTA-MCM-41 se encontram entre as temperaturas de 120 e 403°C, conforme apresenta a Figura 4.49.

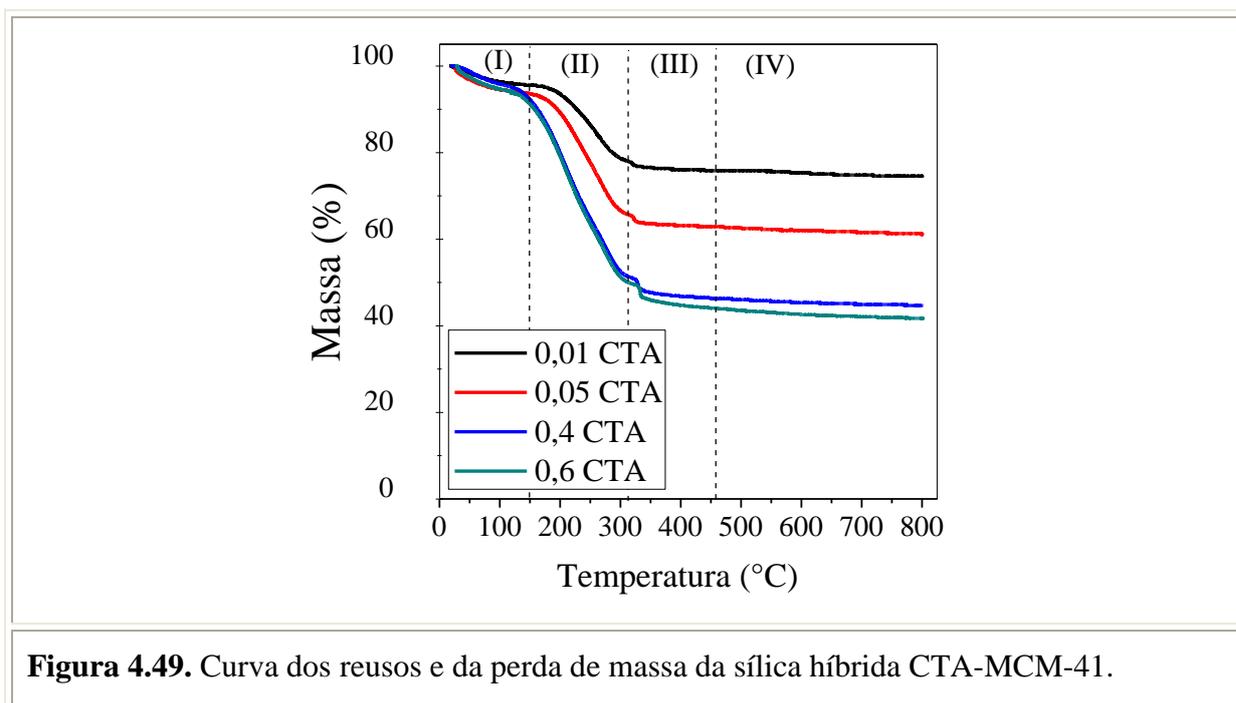


Figura 4.49. Curva dos reusos e da perda de massa da sílica híbrida CTA-MCM-41.

A Tabela 4.8 apresenta a perda de massa das sílicas obtidas com diferentes razões molares de CTABr, em função da temperatura e do número de usos como catalisador na reação de transesterificação.

Tabela 4.8. Teor de material orgânico presente nas sílicas obtidas com diferentes razões molares de CTA/Si, determinado por termogravimetria.

Massa (%)			
Razão molar de CTABr/Si	Cátion orgânico (%) Região II e III	Sílica (%)	Razão CTA/Si _{sólido}
0,01	19,5	74,6	0,26
0,05	30,4	61,3	0,50
0,4	45,6	44,6	1,02
0,6	46,4	42,7	1,08

Observa-se na Tabela 4. 8, o teor de material orgânico presente nos materiais híbridos diminui com a razão de surfactante utilizada nas sínteses. Esse resultado está de acordo com a atividade catalítica, pois a desativação tende a ser maior para as sílicas obtidas com menor razão molar de CTABr, visto que, apresentam menor teor de cátions orgânicos e consequentemente ânions silóxi que são os sítios catalíticos responsáveis pela catálise.

4.16 – Comprovação da extração do CTA⁺

Realizaram-se alguns ensaios para comprovar a formação de espécies CTA⁺CH₃O⁻ que são ativas na transesterificação, de forma que, a catálise utilizando as sílicas CTA-MCM-41 ocorre tanto na forma heterogênea quanto homogênea [15].

Avaliou-se a extração da seguinte forma:

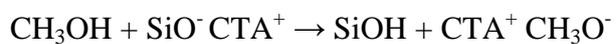
Adicionou-se 3,0 g de catalisador em 78 g de metanol em um reator encamisado no qual circula água a 50 °C (Figura 3.23). Após 30 min da reação, procedeu-se com a filtração. O catalisador foi seco para o próximo reuso e reservou-se uma parte da mistura reacional (15 mL) para avaliar sua basicidade. Pesou-se o restante da mistura reacional e adicionou-se a proporção estequiométrica referente a 4% (m/m) do catalisador que foi seco. Esse procedimento foi realizado em 4 ciclos.

À mistura reacional (incolor) reservada adicionou-se a uma solução alcoólica de fenolftaleína (indicadora de pH) e instantaneamente a mistura tornou-se rosa. Em todos os ciclos realizados evidenciou-se essa coloração, indicando a basicidade do meio, conforme apresenta a Figura 4.50.



Figura 4.50. Mistura reacional (incolor) antes da reação (a) e (b) e após a reação (rosa).

Os cátions CTA^+ lixiviados para o metanol, possivelmente formaram as espécies $\text{CTA}^+\text{CH}_3\text{O}^-$, cujo ânion é ativo na transesterificação, conforme apresenta a Equação 4.1.



Equação 4.1.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A síntese da sílica, CTA-MCM-41, baseada na metodologia de Schumacher e colaboradores mostrou-se extremamente versátil para a obtenção de materiais híbridos com estrutura MCM-41, mas que não apresentaram uma estabilidade catalítica promissora. O estudo de alguns parâmetros de síntese da sílica CTA-MCM-41 mostrou que a composição da mistura reacional desses autores encontrava-se otimizada. Desenvolveram-se novas metodologias de síntese baseadas no método reportado objetivando melhorar a estabilidade catalítica das sílicas híbridas. As técnicas de caracterizações auxiliaram para compreender e explicar as modificações ocorridas.

A técnica de difratometria de raios X (DRX) e o espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) mostraram a expansão dos canais da CTA-MCM-41 devido à presença dos monômeros (acrilatos) ou polímeros. O comprimento da cadeia carbônica do monômero também influenciou na expansão.

Calculou-se através da técnica de SAXS a distância intermicelar das dispersões em fase líquida com monômeros e também com os polímeros formados. Dessa maneira verificou-se a influência do comprimento da cadeia carbônica do monômero, assim como do polímero antes da síntese do sólido, evidenciando a presença dos mesmos nas micelas de CTABr formadas.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho pode comprovar a presença do monômero na matriz inorgânica dos materiais sintetizados. Constatou-se a banda característica da carbonila (C=O), na frequência 1728 cm^{-1} , a qual está presente em todas as amostras que possuem $R > 0$.

A análise química elementar mostrou-se mais uma técnica que acrescentou informações quantitativa a respeito da presença do acrilato submetido a radiação UVC nos canais da CTA-MCM-41.

E por fim, foi analisada a estabilidade catalítica de todos os materiais sintetizados. Os catalisadores sintetizados pelo método encapsulamento de micelas

contendo monômero não se mostraram estáveis após os seus sucessivos usos. A interação do monômero no interior dos canais da CTA-MCM-41 mostrou-se fraca, devido a forte lixiviação apresentada pelo cátion CTA.

Agora, analisando os catalisadores sintetizados pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero (EP) e irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS) constatou-se que os catalisadores que apresentaram razão molar (Razão = $n_{\text{mon}}/n_{\text{CTABr}}$) $R = 0,20$ possuem maior tendência a estabilidade catalítica. Ao realizar a avaliação da estabilidade catalítica pode-se comprovar que o catalisador sintetizado pelo método IPS e contendo o acrilato de octila apresentou melhor estabilidade. Houve possivelmente uma maior e melhor interação do *poli*(acrilato de octila) com os canais da CTA-MCM-41, dessa maneira as cadeias hidrofóbicas do surfactante CTA interagiram melhor com o monômero e depois com a irradiação ultravioleta a lixiviação tornou-se difícil.

A termogravimetria nos sugere a possibilidade para comprovar a estabilidade catalítica ao quantificar o teor de material orgânico dos materiais ao serem reutilizados. O material modificado apresentou em todos os usos maior quantidade de material orgânico em comparação com a CTA-MCM-41 sem modificação, indicando uma menor lixiviação.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao estudo da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41 sugere-se:

1 – Realizar a espectroscopia de raios X (XPS) dos materiais com diferentes teores de encapsulamento para avaliar a basicidade, objetivando comprovar que não ocorre modificação.

2 – Avaliar o catalisador mais promissor na transesterificação com ésteres que apresentam maior comprimento na cadeia, por exemplo; propionato de etila, butirato de etila ou pentanoato de etila.

3 – Realizar análise química de CHN das sílicas utilizadas nos reusos da transesterificação e que foram sintetizadas pelo método de irradiação pós-síntese (IPS). Pretende-se quantificar o teor de polímero ou monômero que ficou retido nos canais da sílica.

4 – Realizar a análise de fisissorção de nitrogênio para as sílicas obtidas com diferentes teores de Si. Pretende-se, juntamente com a difratometria, calcular a espessura da parede (t) e correlacioná-la com a estabilidade catalítica.

4 – Realizar sínteses e avaliação da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41 contendo o acrilato de hexila linear. Pretende-se verificar se esse acrilato apresenta a mesma propriedade que o ramificado, acrilato de 2-etilhexila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GUISNET, M. e RAMÔA, F. R. Zeólitos: um nanomundo de catálise. ED. FCG, Lisboa, 1-215, 2004.
- [2] WEITKAMP, J.; HUNGER, M.; RYMSA, U. Base catalysis on microporous and mesoporous materials: Recent progress and perspectives". *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 48, n. 1-3, 255-270, 2001.
- [3] GIL, B.; MIERZYNSKA, K.; SZCZERBINSKA, M. e JERZY, D. Basic sites in zeolites followed by IR studies of NO⁺. *Applied Catalysis A: General*, v. 319, p. 64–71, 2007.
- [4] PARK, Ji-Yeon; WANG, Zhon-Ming; KIM, Deog-Keun; LEE, Jin-Suk. Effects of water on the esterification of free fatty acid catalysts, *Renewable Energy*, v. 35, p. 614-618, 2010.
- [5] SCHUMACHER, L. G.; BORGELT, S. C.; FOSSEEN, D.; GOETS, W.; HIRES, W. G. Heavy-duty Engine Exhaust Emission Tests Using Methyl Ester Sobebean Oil/Diesel Fuel Blends, *Bioresource Technology*, v. 57, p.31-36, 1996.
- [6] DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 3009-3014, 2006.
- [7] VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297-305, 2004.
- [8] BRAY, R. G. Biodiesel Production, SRI Consulting, 2004.
- [9] CORMA, A.; IBORA, S. Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions, *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 49, p. 239 – 302, 2006.
- [10] PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO,

- N. M.; TORRES, W. A.; LOPES; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1313-1330, 2005.
- [11] CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173-301, 1991.
- [12] LOPÈS-GRANADOS, M.; ZAFRAS POVES, M. D.; MARTIN, A. D.; MARISCAL, R.; CABELO, G. F. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, p. 317-326, 2007.
- [13] 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.
- [14] 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, 2010.
- [15] CRUZ, H. I. Avaliação do híbrido CTA-MCM-41, modificado por poliestireno, na transesterificação catalítica de monoéster. *Tese de doutorado* – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [16] ARAÚJO, J. A. Propriedades da sílica CTA-MCM-41 contendo metacrilatos e seu emprego na transesterificação de monoéster. *Tese de doutorado* – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [17] KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH; W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. *Nature*, v. 359, p. 710-712, 1992.
- [18] 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. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- [19] MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, p. 358-364, 2006.
- [20] 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.
- [21] BRINKER, C. J. Porous inorganic materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science.*, v. 1, p. 798 – 805, 1996.
- [22] SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: A historical perspective – the role of reagents and its basic characterization. *Perspectiva, Erechim.*, v. 36, n. 135, p. 113-125, 2012.
- [23] CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. *Journal of the American Oil Chemists' Society, Faraday Transactions*, v. 93, p. 193-197, 1997.
- [24] MEYNEN, V., COOL, P., VANSANT, E.F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 125, p. 170-223, 2009.
- [25] HUO, Q.; MARGOLESE, D.L.; CIESLA, U.; LEONOWICZ, M.E.; FENG, P.; GIER, T.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHEMELKA, B.F.; SCHÜTH, F.; STUCKY, G.D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.*, v. 6, p. 1176 – 1191, 1994.
- [26] MOKAYA, R. Hydrothermally-induced morphological transformation of mesoporous MCM-41 silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44 – 45, p. 119 – 127, 2001.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y., Organic-silicate Hybrid Catalysts Based on Various Defined Structures for the Knoevenagel Condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 70, p. 135-149, 2004.
- [30] MARTINS, L., Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica. *Tese de doutorado* - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- [31] MARTINS, L.; CARDOSO, D., Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 106, p. 8–16, 2007.
- [32] 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, 2010.
- [33] DEMIRBAS, A. Production of biofuels with special emphasis on biodiesel. In: PANDEY, A. *Handbook of plant-based biofuels*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, Cap. 4, p. 45 – 53, 2009
- [34] BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. Transesterification processes for biodiesel from oils and fats. In: - . *Biodiesel science and technology: from soil to oil*. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, Cap. 7, p. 285-321, 2010.
- [35] STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. *Fuel*, v. 90, p. 3141-3155, 2011.
- [36] 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.
- [37] LANDFESTER, K; Polyreaction in Miniemulsion Macromolecular, *Rapid Communication*, v. 22, p. 896-936, 2001.

- [38] 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.
- [39] ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v. 22, p. 1283-1346, 2002.
- [40] HARKINS, W. D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. *Journal of American Chemical Society*, v. 69, p. 1428, 1947.
- [41] LOVELL, P. A.; AASSER, M. S. Emulsion Polymerization and Emulsion. *Polymers*, John Wiley & Sons, p. 801, 1997.
- [42] 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.
- [43] CANDAU, F.; PABON, M.; ANQUETIL, J-Y. Polymerizable microemulsions: some criteria to achieve an optimal formulation. *Colloids and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 153, p. 47-59, 1999.
- [44] 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.
- [45] ARAÚJO, P. H. H.; GIUDICI, R. Optimization of semicontinuous emulsion polymerization reactions by IDP procedure with variable time intervals. *Computes & Chemical Engineering*, v. 27, p. 1345-1360, 2003.
- [46] 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.
- [47] WANG, N.; LI, M.; ZHANG, J. *Mater. Lett.*, v. 59, p. 2685-2688, 2005.
- [48] 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-41. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 3698-3708, 2001.

- [49] RUN, M.T.; WU, S. Z.; ZHANG, D. Y. *Mater. Chem. Phys.*, v. 105, p. 341-347, 2007.
- [50] 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.
- [51] LEHMUS, P.; RIEGER, B. Nanoscale polymerization reactors for polymer fibers. *Science*, v. 285, p. 2081-2082, 1999.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] MA, F.; HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- [57] SCHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K.K. Novel synthesis of spherical MCM-48. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 27, p. 201-206, 1999.
- [58] HERK. A. van. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation. Blackwell Publishing Ltd, p. 328, 2005.
- [59] FISCHER, H. Estudos estruturais de xerogéis de óxido de níquel. *Dissertação de mestrado*. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [60] LARS, R.; ADEL, A. I.; DETLEF, W. B.; JOSEF-CHRISTIAN, B. Influence of the interdependency between matrix material and pore system on the small

- angle X-ray scattering in ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 143, p. 277-283, 2011.
- [61] Disponível em: http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/liquid_crystal/LC05.htm. Acesso em 10-08-2012.
- [62] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2. ed. EUA: Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., p.55, ISBN 0-201-01174-3, 1967.
- [63] ARAÚJO, J. A.; CRUZ, F. T.; CRUZ, I. H.; Cardoso, D. Encapsulation of polymers in CTA-MCM 41 via microemulsion *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 180, p. 14-17, 2013.
- [64] LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, p. 885-892, 2001.
- [65] MEIER, W.M.; OLSON, D.H. Atlas of zeolite structure types. 3ª Ed. Revis., Ed. Butterworth-Heinemann (Reed Publishing – USA, Inc.), ISBN 0-7506-9331-2, p. 201, 1992.
- [66] SHAFFIE, K. A.; MOUSTAFA, A. B.; SALEH, N. H.; NASR, H. E. *Journal of American Science*, v. 6, p. 1202-1212, 2010.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] KAWASAKI, A.; FURUKAMA, J.; TSURUTA, T.; WASAI, G.; MAKIMOTO, T. *Macromol Chem.*, v. 49, p. 76-111, 2009.
- [70] ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K.; MILLAR, G.J.; ZHU, H.Y. *Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 33, p. 6525-6531, 1997.
- [71] STUCKY, G.D.; HUO, Q.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHACHT, S.; VOIGTMARTIN, I.G.; SCHÜTH, F. Directed synthesis of organic / inorganic composite structures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 105, p. 3 – 28, 1997.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Planilha de síntese da CTA-MCM-41.

Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável indep.			
Massa do gel (g) =	100					
Solução de NH ₃ =	28	%				
Reagentes	Proporção	MM (g.mol ⁻¹)	Massa (g)	% mássica	M. no meio reacional (g)	
TEOS	1	208,29	208,29	0,056	5,63	100
CTABr	0,4	364,45	145,78	0,039	3,94	100
NH ₃ (28%)	12,5	17,02	212,75	0,058	5,75	100
Etanol*	54	0,00	0,00	0,000	0,00	100
H ₂ O	174	18,01	3133,04	0,847	84,68	100
		Soma =	3699,87		100,00	100

Massas que devem ser pesadas	
TEOS	5,63 g
CTABr	3,94 g
NH ₃ - solução 28%	20,54 g
Etanol	0,00 g
H ₂ O	69,89 g**

** Obs.: 72% (m/m) da solução de NH₄OH é água.

APÊNDICE B – Reagentes utilizados

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

APÊNDICE C – Cromatograma dos componentes da transesterificação

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

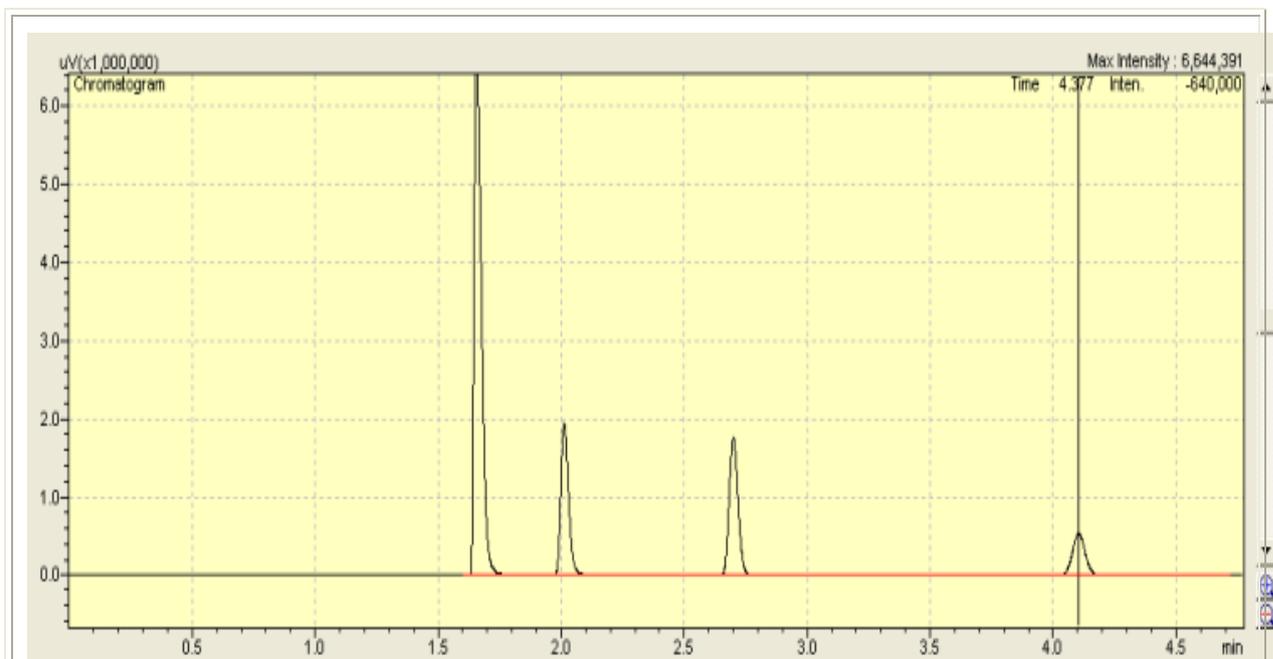


Figura 1. Cromatograma típico (tempos de retenção apresentados na Tabela 1).

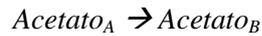
Tabela 1 - Tempo de retenção dos compostos durante a análise cromatográfica.

Nº	Composto	t _{ret.} (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 D – Conversão

➤ CÁLCULO DA CONVERSÃO DO ACETATO DE ETILA EM ACETATO DE METILA

Consideremos 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.

Se considerarmos que o Acetato *A* seja convertido apenas a Acetato *B* (ou seja, não haja reações paralelas), podemos 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:

$$\Delta N_{A,B} = N_B - N_{B_0} = N_B$$

Assim,

$$R_B = \frac{N_B}{N_{A_0}}$$

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

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

Para obtermos 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:

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Parâmetro do arranjo hexagonal da sílica em função da razão estireno/CTABr [15].....	4
Figura 1.2 – Avaliação da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41 e modificada por metacrilato de dodecila (EPMD) [16]..	4
Figura 2.1 – Esquema representativo da MCM-41 e seu respectivo difratograma de raios X, com os índices de Miller [14].	6
Figura 2.2 - Esquema representativo da MCM-48 e seu respectivo difratograma de raios X, com os índices de Miller [14]	7
Figura 2.3 – Esquema representativo da MCM-50 e seu respectivo difratograma de raios X, com os índices de Miller [14].	7
Figura 2.4 – Estrutura porosa da peneira mesoporosa MCM-41 calcinada [20].	9
Figura 2.5 – Difratograma típico da MCM-41 comparado a um difratograma com os canais desordenados [21- adaptado].	9
Figura 2.6 – Representação esquemática do cátion de uma molécula de surfactante de cetiltrimetilamônio (CTA).	11
Figura 2.7 – Micela de surfactante.....	12
Figura 2.8 – Representação esquemática dos valores do fator de empacotamento, g [24]..	13
Figura 2.9 – Fator de empacotamento g, modelo proposto por Israelachvili [25].....	14
Figura 2.10 – Difratogramas dos sólidos mesoporosos com razão molar alceno/surfactante =1: a) sem agente expensor; b-d) com agente expensor, sendo n o número de átomos de carbono [27]	16
Figura 2.11 – Configuração das micelas: a) sem agente expensor; b-c) usando alcanos como agente expensor [17].....	17
Figura 2.12 – Sílica mesoporosa CTA-MCM-41 com os poros ocluídos pelo direcionador molecular CTA [19].....	17
Figura 2.13 – Conversão do benzaldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador CTA-MCM-41 [13].	18

Figura 2.14 – Conversão do butiraldeído na condensação de Knoevenagel com o catalisador contendo diferentes tensoativo C _n TA-MCM-41, n = 10, 12, 14 e 16 [30].	19
Figura 2.15 – Organização de uma sílica mesoporosa (a) CTA-MCM-41 (b) material com baixa organização [31].	19
Figura 2.17 – (a) Conversão de acetato de etila empregando 2 % (m/m) para razões metanol/acetato de etila igual a 6 a 50 °C e com 1 h de reação (b) difratogramas de raios X dos catalisador C _n TA-MCM-41 (n = 10, 12, 14 e 16) [32].	20
Figura 2.18 – Transesterificação de um triglicerídeo (éster) com um monoálcool.	21
Figura 2.19 – Reuso da CTA-MCM-48. Evolução da conversão e teor de cátions CTA ao longo dos sucessivos usos [14].	23
Figura 2.20 – Esquema do processo de síntese para encapsulamento da enzima [36].	23
Figura 2.21 – Reuso da MCM-41 com lípase encapsulada [36].	23
Figura 2.22 – Iniciadores: a) térmico; b) fotoquímico.	25
Figura 2.23 – Etapas de polimerização em emulsão aquosa [42].	26
Figura 2.24 – Etapas de polimerização em emulsão aquosa [45].	28
Figura 2.25 – Polimerização <i>in situ</i> na estrutura da MCM-48 [49].	28
Figuras 2.26 – Isotermas de adsorção de nitrogênio da MCM-48 e MCM-48 com polímero inserido nos mesoporos [49].	29
Figura 2.27 – a) Polimerização <i>in situ</i> ; b) interior dos canais da MCM-41 [51].	30
Figura 2.28 – Possíveis mecanismos para formação da MCM-41: (1) Mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido e (2) Mecanismo iniciado pelo ânion silicato [18].	30
Figura 2.29 – Diagrama de fases T (°C) x Concentração de surfactante (% massa) [21].	31
Figura 2.30 – Curva de espalhamento de raios X de uma solução de CTABr [55].	32
Figura 2.31 – Etapas envolvidas na reação de transesterificação com álcoois na presença de catalisadores básicos [56].	33
Figuras 3.1 – Monômeros acrílicos usados nesta tese.	34
Figuras 3.2 – Vidrarias e reagentes necessários para determinação da dispersibilidade dos monômeros.	35

Figuras 3.3 – Formação de radical da Benzoína após exposição à radiação UV.....	35
Figuras 3.4 - Ensaio de solubilidade do fotoiniciador..	36
Figura 3.5 – Aparato experimental para ensaios de polimerização.....	36
Figura 3.6 – Procedimento experimental para síntese da CTA-MCM-41 tal como sintetizada [57]..	38
Figura 3.7 – Método de síntese denominado encapsulamento de micelas contendo monômero (EM).....	39
Figura 3.8 – Método de síntese denominado encapsulamento de micelas contendo polímero (EP)..	39
Figura 3.9 – Método de síntese denominado de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS)..	40
Figura 3.10 – Esquema experimental para a síntese da CTA-MCM-41 utilizando o método de encapsulamento de micelas contendo monômero (EM)..	41
Figura 3.11 – Esquema experimental para a síntese da CTA-MCM-41 utilizando o método de encapsulamento de micelas contendo polímero (EP).....	42
Figura 3.12 – Esquema experimental para CTA-MCM-41 sintetizada utilizando método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS)..	42
Figuras 3.13 – Esquema de espalhamento em uma amostra.....	44
Figura 3.14 – Espalhamento de raios X em arranjos esféricos.....	44
Figura 3.15 – Gráfico da intensidade em função do ângulo de espalhamento [59]	45
Figura 3.16 – Cristais líquidos: a) Sistema hexagonal; b) sistema cúbico; c) sistema lamelar [61]..	46
Figura 3.17 – Esquema de montagem para análise de amostras líquidas (Síncronon, LNLS)..	47
Figura 3.18 – Esquema de montagem para análise de amostras sólidas..	47
Figura 3.19 – Distância interplanar d_{100} e espessura da parede t , na MCM-41[63].	49
Figura 3.20 – Difratoograma simulado de uma zeólita MFI [65]	50
Figura 3.21 – Difratoograma da CTA-MCM-41 com indicação das alturas	50

Figura 3.22 – Reação de transesterificação de um monoéster etílico em metanol.....	54
Figura 3.23 – Reator utilizado nos testes de estabilidade catalítica [30]	54
Figura 3.24 – Reator utilizado para a avaliação da estabilidade dos catalisadores na transesterificação de monoésteres. Componentes do sistema reacional e (b) reator encamisado com o condensador acoplado [30]..	55
Figura 3.25 – Representação esquemática a) componentes do cromatógrafo e b) cromatógrafo Shimadzu GC 2010 utilizado para as análises..	57
Figura 4.1 - Dispersão dos acrilatos (monômeros) fase aquosa de CTABr.....	60
Figura 4.2 - Solubilidade da benzoína em acrilato (monômero)..	61
Figura 4.3 - Amostras com diferentes níveis de turbidez.....	62
Figura 4.4 - Curvas das cinéticas de polimerização: a) acrilato de metila; b)acrilato de butila; c) acrilato de octila; d) acrilato de dodecila..	63
Figura 4.5 - Curva cinética de polimerização dos acrilatos em estudo.....	63
Figura 4.6 - Absorbância das dispersões aquosas de <i>poli</i> (acrilato de octila)/ CTABr.... ..	65
Figura 4.7 – Curvas de SAXS das dispersões aquosas de CTABr com monômero encapsulados sem submissão a radiação UV: a) acrilato de metila; b) acrilato de butila; c) acrilato de octila e d) acrilato de dodecila..	66
Figura 4.8 - Concentração e diâmetro da micela em função do teor de monômero [68] ...	68
Figura 4.9 - C Curvas de SAXS dos sólidos modificados pelo método de encapsulamento de micelas contendo acrilatos: a) metila; b) butila; c) octila; d) dodecila.....	69
Figura 4.10 - Difrátogramas de raios X da CTA-MCM-41 (R = 0) e dos sólidos com as respectivas razões molares contendo os acrilatos: a) metila; b) butila; c) octila; d) dodecila. E também ao lado dos difratogramas estão apresentados os parâmetros estruturais das amostras sintetizadas pelo método EM.	71
Figura 4.11 - Curvas de SAXS das dispersões líquidas de CTABr com polímero emulsificado: a) <i>poli</i> (acrilato de metila); b) <i>poli</i> (acrilato de butila); c) <i>poli</i> (acrilato de octila) e d) <i>poli</i> (acrilato de dodecila)..	73
Figura 4.12 - Distância intermicelar das dispersões aquosas de acrilato de octila (Δ); <i>poli</i> (acrilato de octila) (∇); acrilato de butila (\blacksquare); <i>poli</i> (acrilato de butila) (\bullet)..	75

- Figura 4.13 - **Curvas de SAXS dos sólidos modificados pelo método encapsulamento de micelas contendo polímero (EP); tem-se o poliacrilato a) metila; b) butila; c) octila; d) dodecila.....76**
- Figura 4.14 – **Difratogramas de raios X da CTA-MCM-41 ($R = 0$) e dos sólidos com as respectivas razões molares contendo os poliacrilatos: a) metila; b) butila; c) octila; d) dodecila. E também ao lado dos difratogramas estão apresentados os parâmetros estruturais das amostras sintetizadas pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero (EP)..77**
- Figura 4.15 – **Curvas de SAXS dos sólidos modificados pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS): a) *poli*(acrilato de metila); b) *poli*(acrilato de butila); c) *poli*(acrilato de octila); d) *poli*(acrilato dodecila).....80**
- Figura 4.16 – **Difratogramas de raios X da CTA-MCM-41 ($R = 0$) e dos sólidos com as respectivas razões molares contendo os poliacrilatos: a) metila; b) butila; c) octila; d) dodecila. E também ao lado dos difratogramas são apresentados os parâmetros estruturais das amostras sintetizadas pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado (IPS).....81**
- Figura 4.17 – **Distância interplanar em função da razão molar ($Razão = n_{mon}/n_{CTABr}$).....83**
- Figura 4.18 – **Distância interplanar em função dos monômeros acrílicos, fixando a razão molar em $R = 0,2$; $R = n_{mon}/n_{CTABr}$84**
- Figura 4.19 – **Molécula de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr).....85**
- Figura 4.20 – **Razão molar ($R_{sólido}$) como função de $R_{mistura\ reacional}$ (Método de síntese: encapsulamento de micelas contendo polímero).....86**
- Figura 4.21 – **Espectros de infravermelho da CTA-MCM-41 com diferentes razões molares (R) de *poli*(acrilato de butila) obtidas pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero.....87**
- Figura 4.22 – **Valores de conversão em função do n° de usos na reação de transesterificação metílica com os materiais sintetizados pelo método EM: a) acrilato de metila; b) acrilato de butila; c) acrilato octila; d) acrilato de dodecila.....88**
- Figura 4.23 – **Valores de conversão em função do n° de usos na reação de transesterificação metílica com os materiais sintetizados pelo método EP: a) *poli*(acrilato**

- de metila); b) *poli*(acrilato de butila); c) *poli*(acrilato octila); d) *poli*(acrilato de dodecila).....90
- Figura 4.24 – Valores de conversão em função do n° de uso na reação de transesterificação metílica com os materiais sintetizados pelo método IPS: a) *poli*(acrilato de metila); b) *poli*(acrilato de butila); c) *poli*(acrilato octila); d) *poli*(acrilato de dodecila).....91
- Figura 4.25 – Avaliação da estabilidade catalítica para os materiais sintetizados pelo método de encapsulamento de micelas contendo polímero. Fixou-se a razão molar para todos os monômeros em $R = 0,20$; sendo que a razão molar $R = 0$ representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada, sem modificação.....92
- Figura 4.26 – Avaliação da estabilidade catalítica para os materiais sintetizados pelo método de irradiação pós-síntese de micelas contendo monômero encapsulado. Fixou-se a razão molar para todos os monômeros em $R = 0,20$; sendo que a razão molar $R = 0$ representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada.....93
- Figura 4.27 – Avaliação da estabilidade catalítica para os catalisadores sintetizados pelo método de irradiação pós-síntese contendo monômero encapsulado. A razão molar $R = 0$ representa a CTA-MCM-41 tal como sintetizada, os monômeros são os poliácridatos contendo razão molar $R = 0,20$94
- Figura 4.28 – a) Difratoograma de raios X para as amostras *poli*(acrilato)octila-MCM41 após vários usos (U0 a U8) ; b) Gráfico da distância interplanar da CTA-MCM-41 e da amostra *poli*(acrilato)octila-MCM41 em função do número de ciclos.....95
- Figura 4.29 – Curva dos reusos e da perda de massa da sílica contendo o acrilato de octila obtida pelo método IPS e com $R = 0,2$97
- Figura 4.30 – Curva dos reusos e da derivada da massa da sílica híbrida contendo o acrilato de octila obtida pelo método IPS e com $R = 0,2$97
- Figura 4.31 – Micrografias (a) sílica CTA-MCM-41 sem uso na transesterificação, R0U0 e (b) micrografia dessa sílica após o 4° uso, R0U4.....99
- Figura 4.32 – Micrografias da sílica (a) CTA-MCM-41 contendo polímero e sem uso na transesterificação, R1U0 e (b) micrografia dessa sílica após o 4° uso, R1U4.....100

Figura 4.33 – Espectros de RMN ^{13}C da sílica CTA-MCM-41: a) sem monômero, b) obtida pelo método EM contendo o acrilato de octila ($R = 0,2$) e c) obtida pelo IPS contendo o acrilato de octila.....	101
Figura 4.34 – Identificação dos deslocamentos químicos do CTABr.....	102
Figura 4.35 – Identificação do grupo olefínico no acrilato de octila.....	102
Figura 4.36 – Isoterma de adsorção de nitrogênio para a sílica obtida pelo método IPS contendo o acrilato de octila com $R=0,2$ e utilizada na transesterificação até o 5° uso.....	103
Figura 4.37 – Procedimento experimental para obtenção das sílicas CTA-MCM-41 variando a temperatura de síntese.....	105
Figura 4.38 – Difractogramas de raios X das sílicas CTA-MCM-41 obtidas sob as temperaturas reacionais: a) 30 °C; b) 50 °C; c) 70 °C; d) 100 °C.....	105
Figura 4.39 – Avaliação da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41 obtida em diferentes temperaturas reacionais.....	107
Figura 4.40 – Procedimento experimental para obtenção das sílicas CTA-MCM-41 variando a razão molar de sílica - TEOS.....	108
Figura 4.41 – Difractogramas de raios X dos materiais CTA-MCM-41 obtidos com diferentes razões molares de sílica – TEOS.....	109
Figura 4.42 – Distância interplanar d_{100} e espessura da parede t , na MCM-41 [63].....	109
Figura 4.43 – Influência do teor de sílica ortossilicato de tetraetila na distância interplanar (d_{100}).....	110
Figura 4.44 – Avaliação da estabilidade catalítica da CTA-MCM-41 obtida com diferentes teores de sílica, ortossilicato de tetraetila.....	110
Figura 4.45 – Procedimento experimental para obtenção das sílicas CTA-MCM-41 variando a razão molar CTA/Si.....	111
Figura 4.46 – Difractogramas de raios X das sílicas CTA-MCM-41 obtidas com diferentes razões molares de CTA/Si.....	112
Figura 4.47 – Gráfico de rendimento da síntese para obtenção da CTA-MCM-41 em função da razão molar CTA/Si.....	113

Figura 4.48 – Avaliação da estabilidade catalítica para os materiais sintetizados com diferentes razões molares de surfactante.....	113
Figura 4.49 – Curva dos reusos e da perda de massa da sílica híbrida CTA-MCM-41.....	114
Figura 4.50 – Mistura reacional (incolor) antes da reação (a) e (b) e após a reação (rosa).....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Surfactantes empregados para a síntese da MCM-41 [18].	10
Tabela 2.2 - Valores do fator de empacotamento em função da fase mesoporosa [24].	13
Tabela 2.3 – Efeito do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante nos parâmetros d_{100} [18].	15
Tabela 2.4 - Transesterificação do óleo com etanol [14].	22
Tabela 2.5 - Propriedades físicas da MCM-48 e MCM-48 com polímero inserido [49]	29
Tabela 3.1 – Configuração do cromatógrafo para reação de transesterificação	54
Tabela 4.1 – Razão molar: $R = n_{\text{Monômero}} / n_{\text{surfactante}}$.....	59
Tabela 4.2 – Solubilidade do monômero em dispersão de CTABr, solubilidade da benzoína no monômero (FB), tempo de polimerização (TP); absorbância final, e solubilidade do monômero em H_2O.	62
Tabela 4.3 – Distância intermicelar em função da razão monômero/surfactante (R)..	65
Tabela 4.4 – Distância intermicelar em função da razão polímero/surfactante	72
Tabela 4.5 - Análise química de CHN para as amostras modificadas com acrilato de butila através do método de encapsulamento de micelas contendo polímero.	83
Tabela 4.6 - Teor de material orgânico presente nas sílicas determinado por termogravimetria.	94
Tabela 4.7 - Influência da temperatura de síntese na distância interplanar (d_{100}) e no grau de organização das sílicas.	102
Tabela 4.8 - Teor de material orgânico presente nas sílicas obtidas com diferentes razões molares de CTA/Si, determinado por termogravimetria.	111
