

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

SÍNTESE DA SÍLICA MCM-41 USANDO UM SURFACTANTE
CATIÔNICO POLIMERIZÁVEL E AVALIAÇÃO NA
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA

Laura Lorena da Silva

São Carlos - SP

2014

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

SÍNTESE DA SÍLICA MCM-41 USANDO UM SURFACTANTE
CATIÔNICO POLIMERIZÁVEL E AVALIAÇÃO NA
TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA

Laura Lorena da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos, na área de Reatores
Químicos Heterogêneos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos - SP

2014

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

S586ss

Silva, Laura Lorena da.

Síntese da sílica MCM-41 usando um surfactante catiônico polimerizável e avaliação na transesterificação catalítica / Laura Lorena da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
132 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Catálise. 2. Transesterificação. 3. CADMA-MCM-41. 4. Polimerização. I. Título.

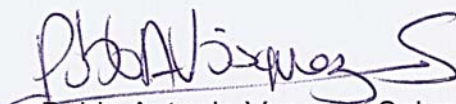
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LAURA LORENA DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 20 DE FEVEREIRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



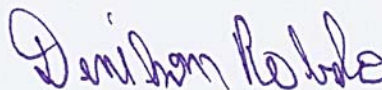
Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



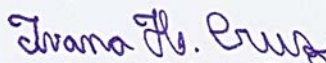
Pablo Antonio Vasquez Salvador
USP



Cíntia Soares de Castro
UNIFAL



Denilson Rabelo
UFG



Ivana Helena Cruz
PETROBRAS

Aos meus pais com todo amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me acompanhar durante toda a minha vida. Aos meus pais e irmãos que mesmo distantes foram presentes em todos os momentos, apoiando em minhas escolhas e aconselhando em tudo.

Agradecimento especial ao Prof. Dr. Dilson Cardoso, meu orientador e conselheiro, pelo tema desafiador, ótima orientação e oportunidade de crescimento profissional e pessoal dentro do LabCat.

A CNPq pela bolsa de mestrado e ao professor Dr. Tiago Venâncio pela contribuição na elaboração de testes de RMN de ^{13}C . Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/UFSCar), Instituto de Química de São Carlos (IQ/UFSCar), Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/Campinas-SP) e Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/UFAL) pela caracterização dos materiais estudados e Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN/USP) pela contribuição na polimerização do material.

Ao Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar), em particular aos funcionários: Francisco (Espanhol), Hérica, Oscar, Rômulo e Raquel; E ao Ademir, vidreiro do Departamento de Química (DQ/UFSCar), por fazer as ampolas utilizadas.

Aos companheiros de Pós-Graduação e amigos do LabCat, pelo apoio dentro e fora do laboratório;

Aos amigos de Uberlândia e Catalão que mesmo longe torcem pelo meu sucesso;

Ao João por todo amor e companheirismo, mesmo precisando ficar horas me esperando no laboratório nos finais de semana;

Ao Dr. Jailson Araujo e a doutoranda Fernanda Cruz que gentilmente aceitaram participar da banca de qualificação. Agradeço também a banca de defesa, Dr. Pablo Antonio Vasquez Salvador, Prof. Dr. Denilson Rabelo, Prof.^a Dra. Cíntia Soares de Castro e a Dra. Ivana Helena Cruz pela atenção e avaliação do trabalho.

Obrigada a todos!

O pessimista se queixa do vento, o otimista espera
que ele mude e o realista ajusta as velas.

William George Ward

SUMÁRIO

SOBRE A AUTORA	ix
ATIVIDADES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Biodiesel	4
3.1.1 <i>Transesterificação</i>	5
3.2 Peneiras Moleculares	7
3.2.1 <i>Peneiras Moleculares mesoporosas da Família M41S</i>	7
3.2.2 <i>MCM-41</i>	10
3.2.3 <i>MCM-48</i>	15
3.3 Surfactantes	17
3.3.1 <i>Polimerização</i>	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Síntese do surfactante CADMABr	28
4.2 Síntese das sílicas mesoporosas	30
4.2.1 <i>Método modificado de Schumacher</i>	30
4.2.2 <i>Método modificado de Candeias</i>	32
4.2.3 <i>Método modificado de Doyle</i>	33
4.3 Testes de polimerização	34
4.3.1 <i>Solubilidade dos iniciadores</i>	34
4.3.2 <i>Polimerização usando fotoiniciador</i>	35
4.3.3 <i>Polimerização usando termoiniciadores</i>	35
4.3.4 <i>Polimerização usando radiação gama</i>	36
4.4 Técnicas de Caracterização	39
4.4.1 <i>Análise Química Elementar (CHN)</i>	39
4.4.2 <i>Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)</i>	39
4.4.3 <i>Difratometria de raios X(DRX)</i>	40
4.4.4 <i>Termogravimetria (ATG)</i>	43
4.4.5 <i>Fisissorção de nitrogênio</i>	43
4.4.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	44
4.4.7 <i>Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (RMN ¹³C)</i>	44
4.5 Avaliação Catalítica	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Síntese do surfactante CADMABr	49
5.1.1 <i>Análise Química Elementar (CHN)</i>	51
5.1.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (RMN ¹³C)</i>	52
5.1.3 <i>Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)</i>	54

5.2	Síntese das sílicas mesoporosas	56
5.2.1	<i>Método modificado de Schumacher</i>	56
5.2.1.1	<i>Avaliação Catalítica</i>	61
5.2.2	<i>Método modificado de Candeias</i>	68
5.2.2.1	<i>Avaliação Catalítica</i>	72
5.2.3	<i>Método modificado de Doyle</i>	78
5.3	Testes de polimerização.....	80
5.3.1	<i>Solubilidade dos iniciadores em dispersões coloidais de CADMABr.....</i>	80
5.3.2	<i>Testes preliminares de polimerização</i>	81
5.3.3	<i>Polimerização usando radiação gama</i>	82
5.3.3.1	<i>Avaliação Catalítica</i>	91
6.	CONCLUSÕES	108
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
	APÊNDICE A – Reagentes utilizados.....	118
	APÊNDICE B – Planilhas utilizadas para a síntese das sílicas.....	119
	APÊNDICE C – Cálculo da conversão do acetato de etila	122
	APÊNDICE D – Irradiador Multipropósito de ⁶⁰ Co	126
	LISTA DE TABELAS	128
	LISTA DE FIGURAS	129

SOBRE A AUTORA

LAURA LORENA DA SILVA nasceu dia 02 de dezembro de 1988, na cidade de Catalão, interior do Estado de Goiás, filha de Vânia Aparecida da Silva e Milton Roberto da Silva.

Realizou o ensino fundamental e a maior parte do ensino médio no Colégio Agostiniano Nossa Senhora Mãe de Deus e final do ensino médio em 2006 no Colégio Anglo, na cidade de Catalão.

Ingressou, em março de 2007, no curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), concluindo-o em dezembro de 2011. Durante a graduação realizou Iniciação Científica na Faculdade de Engenharia de Química (FEQ/UFU), durante dois anos sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, contribuindo para o desenvolvimento de catalisadores para reforma de glicerol.

Em março de 2012 ingressou no Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPG-EQ/UFSCar) com bolsa concedida pelo CNPq, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso e defesa da dissertação em 20 de fevereiro de 2014.

ATIVIDADES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO

1. PEDIDO DE PATENTE

1.1. Cardoso, D., Silva, L. L., Araujo, J. A., Cruz, I. H. *Processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas e uso das peneiras moleculares mesoporosas obtidas*, Patente (BR 1020140024301), 2014.

2. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

2.1 “Workshop on Heterogeneous Catalysis: current research and future directions.” São Carlos-SP. Maio, 2012.

2.2 “IV International Workshop on Layered Materials e School in Advanced Characterization Techniques of Layered Materials”. Campinas-SP. Novembro, 2012.

2.3 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul. Gramado-SC. Setembro, 2013.

Pôster: Síntese da CTA-MCM-41 modificada por polimetacrilatos e sua avaliação na transesterificação de monoéster.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ADABr- brometo de Dodecilalildimetilamônio;
ADDABr - brometo de Dodecilalildimetilamônio;
AIBN- 2,2'-azo-bis-isobutironitrila;
ATG - Análise Termogravimétrica;
BET - método de Brunauer, Emmett e Teller – para determinar a área específica;
CADMA⁺ - cátion Cetilalildimetilamônio;
CADMABr - brometo de Cetilalildimetilamônio;
CHN- Análise Química Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio;
CTA⁺ - cátion Cetiltrimetilamônio;
CTABr – brometo de Cetiltrimetilamônio;
⁶⁰Co- cobalto 60;
d₁₀₀ – distância interplanar do plano 100;
d_{int} – distância intermicelar;
d_p - diâmetro de poros;
GO (%) – grau de organização das sílicas;
CADMA-MCM-41 – sílica CADMA-MCM-41, sintetizada com CADMABr;
CTA-MCM-41 – sílica CTA-MCM-41, sintetizada com CTABr;
CTA-MCM-48 – sílica CTA-MCM-48, sintetizada com CTABr;
DRX- Difractometria de Raios X;
M41S - Família de materiais mesoporosos (MCM-41,48 e 50);
MCM-n - Mobil Composition Matter de número n;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
RMN de ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C;
SAXS - Small angle X-ray scattering (Espalhamento de raios X a ângulos pequenos);
S_{BET} – área específica;
TEOS - ortossilicato de tetraetila;
PMs - peneiras moleculares.

RESUMO

O trabalho de mestrado apresentado é resultado de um grande esforço proporcionado pelo grupo, que tem trabalhado com modificações na síntese da CTA-MCM-41. A síntese da família M41S (composta pelas sílicas mesoporosas MCM-41, MCM-48 e MCM-50) foi divulgada pela Mobil Oil Corporation em 1992 devido à necessidade de processamento de moléculas maiores que 0,75 nm, que é o diâmetro dos poros da zeólita Y. Entre as sílicas, a mais estudada é a MCM-41. Quando a MCM-41 contém cátions CTA em seus poros, possui sítios catalíticos com caráter básico devido à presença dos ânions siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) associados. Ao avaliar o caráter básico da CTA-MCM-41 em reações de transesterificação de monoésteres, obteve-se conversões satisfatórias, porém à medida que o catalisador foi reutilizado houve perda de atividade catalítica devido à lixiviação dos cátions de CTA. Com o objetivo de proporcionar maior estabilidade catalítica nas reações de transesterificação de monoéster, modificaram-se as rotas de síntese por meio da utilização de monômeros do tipo ésteres acrilatos, metacrilatos e estireno. Para esta pesquisa em particular, surge à proposta inovadora de substituir o surfactante CTABr (Brometo de Cetiltrimetilamônio) utilizado na síntese das sílicas mesoporosas pelo surfactante sintetizado, CADMABr (Brometo de Cetilalildimetilamônio), que se distingue do CTABr pela substituição de um grupo metil da cabeça hidrofílica por um grupo alila polimerizável. Para comprovar a formação do surfactante e sua conversão na polimerização em solução, realizou-se análise química elementar (CHN) e ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C), realizou-se também espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) de dispersões coloidais com diferentes concentrações de CTABr e CADMABr para comparação do comportamento micelar. Para caracterização dos catalisadores sintetizados com esse novo surfactante polimerizável (“*Surfmer*”) efetuou-se difratometria de raios X para identificação da fase característica das sílicas, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. Os resultados mostraram-se promissores, embora a estabilidade catalítica ainda não tenha sido alcançada de modo significativo. No entanto, a pesquisa desenvolvida abre um leque de possibilidades para continuação desse tema, pois a substituição do CTABr pelo CADMABr torna possível a polimerização sem a inserção de monômeros no interior das micelas.

Palavras-chave: Transesterificação, CADMA-MCM-41, Polimerização.

ABSTRACT

The masters work presented is result of a great effort provided by the group, which has worked with changes in the synthesis of CTA-MCM-41. The synthesis of the M41S family (composed of mesoporous silica MCM-41, MCM-48 and MCM-50) was developed by Mobil Oil Corporation in 1992 due to necessity to processing of molecules larger than 0.75 nm, which is the pore diameter of zeolite Y. Among the silica, the most studied is the MCM-41. When the MCM-41 containing cations CTA in your pores, has catalytic sites with basic character because of the presence of anions siloxy ($\equiv\text{SiO}^-$) associated. In evaluating the basic character of the CTA-MCM-41 in transesterification reactions of monoesters, we obtained satisfactory conversions, but when catalyst was reused, there was loss of catalytic activity due to leaching of cations CTA. With the objective of providing more stability in catalytic transesterification reactions of monoester, have changed the routes of synthesis through the use of monomers like acrylate, methacrylate esters and styrene. For this particular research, arises the innovative proposal to replace the CTABr surfactant (Cetyltrimethylammonium bromide) used in the synthesis of mesoporous silica by the surfactant synthesized, CADMABr (Cetylallyldimethylammonium bromide), which differs from CTABr by the substitution of a methyl group of the hydrophilic head group by the polymerizable allyl group. To check the formation of the surfactant and the degree of polymerization solution was held elementary chemical analysis (CHN) and nuclear magnetic resonance of ^{13}C (NMR ^{13}C), it was done also the small angles X-ray scattering (SAXS) of dispersions of different concentrations of CTABr and CADMABr to compared the micellar behavior. For characterization of the catalysts synthesized with this new polymerizable surfactant (Surfmer) was held X-ray diffraction for phase identification characteristic of silica, electron microscopy and thermogravimetry. The results were promising, although the catalytic stability was not achieved in significant way yet. However, the study conducted opens up a range of possibilities for continuation of this theme, as the replacement CTABr by CADMABr makes possible the polymerization without inserting of monomers inside the micelles.

Keywords: Transesterification, CADMA-MCM-41, Polymerization.

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

O petróleo surge na década de 60 como a principal fonte energética mundial. No entanto, o seu uso vem acompanhado de uma grande problemática, como diversos danos ao meio ambiente em decorrência da liberação de gases de motores movidos a combustíveis fósseis e impurezas presentes nesses combustíveis (KODOAMA, 2003), além de ser uma fonte de energia não renovável e estar sujeito a grandes oscilações de preços no mercado.

Com a intensificação da preocupação com o meio ambiente em diminuir as causas do efeito estufa e diminuir a poluição mundial como um todo, surge à necessidade de buscar e utilizar fontes de energia alternativas. Nesse contexto, destacam-se os combustíveis considerados limpos e oriundos da biomassa, como por exemplo, o bioetanol e o biodiesel.

Como vantagens na utilização desses biocombustíveis estão o decréscimo na emissão de dióxido de carbono, dióxido de enxofre, hidrocarbonetos não queimados e particulados (ANTOLIN et al., 2002).

O biodiesel pode ser oriundo de reações de transesterificação de gordura animal e óleos derivados de soja, canola, milho entre outros, sendo convertidos a ésteres por meio da reação com um álcool de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneos básicos ou ácidos, gerando como subproduto o glicerol. Apesar da produção de biodiesel geralmente ter rendimentos elevados através de catálise homogênea, esse processo também oferece desvantagens, como por exemplo, não reutilização dos catalisadores e necessidade de processos em paralelo para separação e neutralização do produto. Para resolver os problemas descritos anteriormente, os catalisadores heterogêneos são promissores, pois possibilitam a simplificação do processo (GEORGIANNI et al., 2009).

Países pertencentes à União Europeia, Estados Unidos, Japão, China, Brasil, entre outros, destacam-se como maiores produtores de biodiesel e incentivadores da sua utilização.

Nessa linha de pesquisa, as peneiras moleculares (PMs) são promissoras. As PMs ácidas como catalisadores têm inúmeras aplicações e pesquisas, principalmente porque as reações químicas envolvidas nos processos petroquímicos são tipicamente catalisadas por ácidos, já as com propriedades básicas, objetivo desse trabalho, tem sido pouco exploradas (WEITKAMP; HUNGER; RYMSA, 2001).

Como as aplicações das PMs microporosas são limitadas pela difusão de moléculas volumosas em seus microporos e a crescente necessidade de processamento de moléculas volumosas, superior ao diâmetro máximo das zeólitas (0,75nm), para melhorar o desempenho dos processos industriais, a Mobil Oil Corporation em 1992 publicou a síntese de um novo material mesoporoso chamado de família M41S, composta pela MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (BECK et al., 1992; VARTULI et al., 1994). As principais sínteses desses materiais ocorrem em meio aquoso e necessitam de uma fonte de sílica, um surfactante e uma fonte de OH.

A CTA-MCM-41 apresenta características básicas devido aos ânions siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presentes na boca dos poros e na superfície externa do material. Kubota et al. (2004) foram os primeiros a detectar essa característica e testar na reação de condensação de Knoevenagel, mas não aprofundaram seus estudos. Anos depois, Martins et al. (2006) publicaram um estudo mais completo com esse material na reação de condensação de Knoevenagel, que mostrou-se ativo mesmo em testes realizados a 10 °C. Testes da CTA-MCM-41 na reação de transesterificação de monoésteres e óleos vegetais também apresentaram bons resultados (FABIANO, 2010a; FABIANO et al., 2010b). No entanto, esse catalisador apresenta perdas sucessivas de atividade ao ser reutilizado. Martins et al. (2006) sugeriram que essa perda estava relacionada à lixiviação dos cátions CTA do interior dos poros da CTA-MCM-41.

A motivação geral do trabalho é obter um catalisador heterogêneo ativo e estável para a produção de biodiesel e para isso estudos vêm sendo realizados com o propósito de melhorar a estabilidade catalítica dos materiais da família M41S, como a modificação das rotas de síntese por meio da utilização de monômeros do tipo acrilatos, metacrilatos e estireno (CRUZ, 2012; ARAUJO et al., 2013; CRUZ; CARDOSO, 2014). Estes trabalhos realizados no grupo apresentaram bons resultados, pois a presença do polímero dificultou a remoção dos cátions dos poros e resultou em melhorias na atividade catalítica nos sucessivos usos. Nesse contexto, o trabalho tem uma proposta inovadora, ainda não relatada na literatura, de substituir o CTABr da síntese de sílicas mesoporosas (MCM-41 e MCM-48) pelo CADMABr (Brometo de Cetilalildimetilamônio). Esse é um surfactante catiônico polimerizável sintetizado e viável economicamente, cuja utilização na síntese da MCM-41 e MCM-48 substitui a necessidade de adição de um monômero para reação de polimerização.

2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi melhorar a estabilidade catalítica das sílicas mesoporosas (MCM-41 e MCM-48) avaliadas na reação modelo de transesterificação de monoéster. Para isso, substituiu-se pela primeira vez o surfactante CTABr da síntese dessas sílicas por um novo surfactante polimerizável (CADMABr), a fim de reduzir a lixiviação dos cátions ocluídos nos poros desses catalisadores.

2.1 Objetivos Específicos:

- Identificar e avaliar a viabilidade das sínteses dos possíveis surfactantes;
- Sintetizar, aperfeiçoar e comprovar a síntese do surfactante mais viável economicamente;
- Polimerizar dispersões coloidais contendo o novo surfactante e caracterizá-las;
- Utilizar as metodologias modificadas de Schumacher, Candeias; e Doyle para a síntese dos catalisadores;
- Caracterizar os novos catalisadores obtidos;
- Avaliar a atividade e estabilidade catalítica usando a reação modelo;
- Comparar resultados obtidos com o novo surfactante e com o surfactante mais utilizado (CTABr - Brometo de Cetiltrimetilamônio);
- Polimerizar sólidos contendo o novo surfactante e caracterizá-los;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção serão apresentados referenciais teóricos dos principais temas que auxiliaram no desenvolvimento do trabalho.

3.1 Biodiesel

Os fatores ambientais junto à oscilação do preço do petróleo impulsionam o mercado dos combustíveis derivados de biomassa no mundo todo, com predomínio do etanol para veículos leves e o biodiesel para veículos pesados, além de motores estacionários para produção de energia elétrica, nos quais o diesel é mais utilizado (SEBRAE, 2007).

A ideia de utilizar óleos vegetais como matéria prima para combustíveis não é recente, em 1900 um motor de combustão por compressão desenvolvido por Rudolph Diesel foi apresentado na Exposição Universal de Paris, sendo acionado por óleo de amendoim (cultura muito difundida nas colônias francesas na África). No entanto, a alta oferta de petróleo aliado ao custo benefício, direcionou a utilização de óleos vegetais para outros usos (MORAES, 1981). A denominação biodiesel para esses combustíveis foi utilizada pela primeira vez por pesquisadores chineses em 1988 (KNOTHE, 2001).

O biodiesel é um combustível oriundo de reações de transesterificação de fontes renováveis como gorduras animais ou óleos vegetais, extraídos de um grande número de espécies vegetais existentes no Brasil, como: soja, canola, milho, dendê, girassol, amendoim, pinhão manso, babaçu, dentre outras.

Esse biocombustível vem sendo produzido e consumido por boa parte do mundo, com destaque aos países da comunidade europeia (Alemanha, Itália, França, Reino Unido e Espanha), Estados Unidos e Brasil. A partir da década de 90, os EUA começaram a diversificar a matriz de biocombustíveis, antes concentrada no álcool etílico extraído do milho, passando a produzir biodiesel a partir de soja e canola (PARENTE, 2003).

Nesse contexto, o Brasil teve suas primeiras experiências na década de 70, em estudos realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia, ganhando destaque em 1970 com a criação do plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos (Pró-óleo), motivado pela primeira crise do petróleo. A primeira patente no mundo para um processo de produção de biodiesel em escala industrial foi do engenheiro químico brasileiro Expedito José de Sá Parente em 1980, tendo seu registro oficializado em 1983 PI8007957 "Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas" (PARENTE, 2003).

Outro marco importante foi a aprovação da Lei nº 11.097/2005 que introduz o biodiesel na matriz energética brasileira, onde foram estabelecidos prazos para cumprimento de adição de percentuais mínimos de biodiesel no óleo diesel comercial. A partir desta Lei, surgiram dispositivos legais declarando a obrigatoriedade da inserção de 2% de biodiesel no diesel e aumentando para 5% em Janeiro de 2010, por meio da resolução CNPE Nº 6, de 16 de Outubro de 2009. Estas porcentagens tendem a aumentar, a próxima meta é atingir a adição de 7% de biodiesel, assim que houver a garantia do atendimento desta demanda pelos produtores.

3.1.1 Transesterificação

O biodiesel é geralmente oriundo de reações de transesterificação dos óleos e/ou gorduras, convertidos a ésteres por meio da reação com um álcool de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneos básicos (hidróxidos de sódio ou potássio, metóxidos ou alcóxidos), gerando como subproduto o glicerol (ZHANG, 2003). A Figura 3.1 representa a reação de transesterificação para produção de biodiesel.

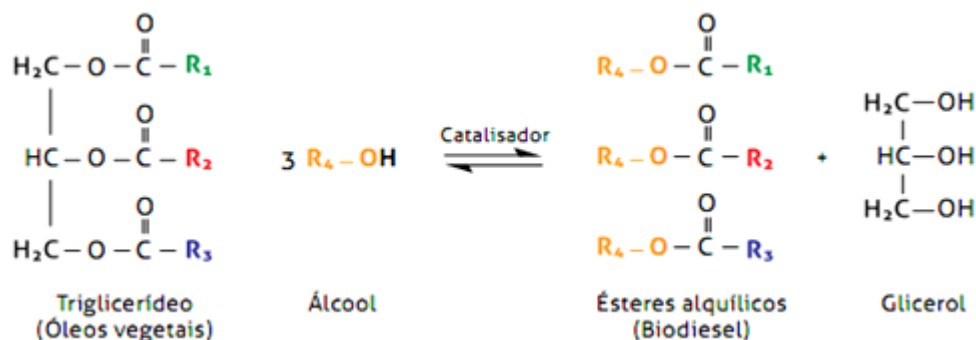


Figura 3.1. Representação da reação de transesterificação para produção do biodiesel.

Os alcoóis de cadeia curta mais utilizados são: o metanol, devido seu baixo custo e maior atividade; e o etanol anidro, uma vez que a água atuaria na hidrólise do triglicerídeo e consequentemente na formação de sabões. Geralmente, utiliza-se álcool em excesso ou simplesmente retira-se o glicerol formado, para favorecer a produção de biodiesel pelo deslocamento do equilíbrio da reação (CORMA; IBORA, 2006).

A reação de transesterificação mais explorada para produção de biodiesel é a catalisada por sítios básicos em meio homogêneo (MA; HANNA, 1999). Apesar da reação em fase homogênea ser rápida e apresentar alta conversão, há diversos pontos negativos que

motivam a busca por alternativas viáveis. Entre esses pontos estão: (I) a dificuldade de separação do catalisador após a reação, que encarece o produto final por necessitar de etapas de neutralização e lavagem do biodiesel para retirar eventuais resíduos, além de impossibilitar a reutilização do catalisador nas reações subsequentes; (II) produção de grande quantidade de água residual e emulsificação (principalmente quando etanol é utilizado como reagente) (LOTTERO et al., 2005). Neste caso, os catalisadores heterogêneos aparecem como alternativa para simplificação do processo, redução dos custos e da quantidade de resíduos, por serem menos corrosivos, fáceis de manusear e separar, podendo ser reutilizados (LIU et al., 2008; ANTUNE; VELOSO; HENRIQUES, 2008). Processos para produção de biodiesel em meio heterogêneo ainda estão em desenvolvimento e em fase de pesquisa.

O mecanismo reacional proposto para a reação de transesterificação quando se utiliza um catalisador heterogêneo básico (I), está representado na Figura 3.2. Na primeira etapa ocorre uma interação entre o sítio básico do catalisador com uma molécula de álcool (II). Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila ao carbono da carbonila do éster (III), com a consequente formação de um intermediário tetraédrico (IV) que dará origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido (V). O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador (VI), com a formação de outra molécula de álcool (VII), regenerando assim o sítio básico do catalisador (VIII) para participar de um novo ciclo (CORDEIRO et al., 2011).

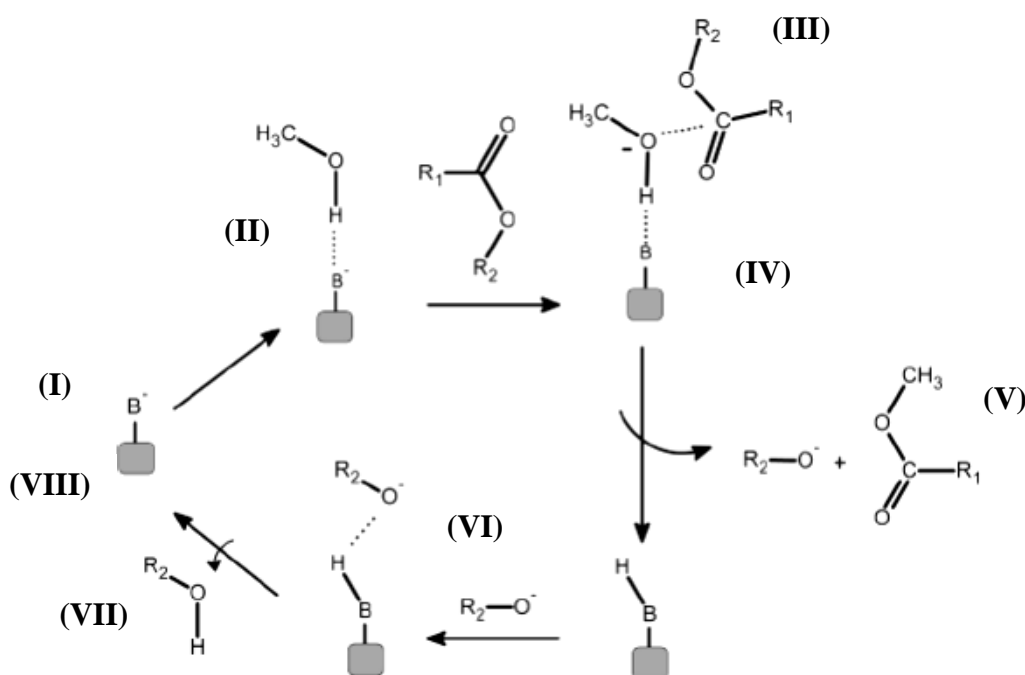


Figura 3.2. Mecanismo para catálise básica heterogênea. Adaptado: (CORDEIRO et al., 2011).

3.2 Peneiras moleculares

Em 1932, McBain introduziu o termo “Peneira Molecular” pela primeira vez e segundo Luna e Schuchardt (2001) esse termo aplica-se aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. Atualmente, o termo peneira molecular é utilizado para denominar os sólidos microporosos, como por exemplo, a classe das zeólitas com arranjo regular de microporos e dimensões bem definidas, e também uma variedade de sólidos mesoporosos.

Para a classificação das peneiras moleculares segundo o diâmetro de poros (d_p) é necessário conhecer a definição da IUPAC (1978), nela os sólidos porosos são classificados em:

- Microporosos: $d_p \leq 2$ nm
- Mesoporosos: 2 nm $< d_p < 50$ nm
- Macroporosos: $d_p > 50$ nm

As zeólitas são peneiras moleculares microporosas de grande importância e já em 1953 estudos foram realizados para utilização dos seus sítios ácidos no craqueamento de hidrocarbonetos pesados, substituindo os catalisadores convencionais à base de sílica/alumina amorfas (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). Entre as peneiras moleculares existentes, as mais utilizadas no desenvolvimento desse trabalho são as peneiras moleculares mesoporosas da Família M41S, que terão maior ênfase nessa seção.

3.2.1 Peneiras moleculares mesoporosas da Família M41S

Como as aplicações das peneiras moleculares microporosas são limitadas pela difusão de moléculas volumosas em seus microporos e houve a crescente necessidade de processamento de moléculas maiores, superior ao diâmetro máximo das zeólitas (0,75nm), para melhorar o desempenho dos processos, pesquisas foram realizadas para obter peneiras moleculares com maior diâmetro de poros. Nesse contexto, em 1992 cientistas da “*Mobil Oil Corporation*” publicaram a síntese de uma família de materiais mesoporosos chamada de Família M41S (BECK et al., 1992; VARTULI et al., 1994). Essa família é composta por três membros: MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

A MCM-41 (“*Mobil Composition of Matter number 41*”) possui um arranjo mesoporoso hexagonal, com sistema de poros unidimensional, a MCM-48 possui um arranjo

mesoporoso cúbico com sistema de poros tridimensional e a MCM-50 possui um arranjo mesoporoso lamelar constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica, como apresentado na Figura 3.3 juntamente com os difratogramas de raios X característicos de cada material.

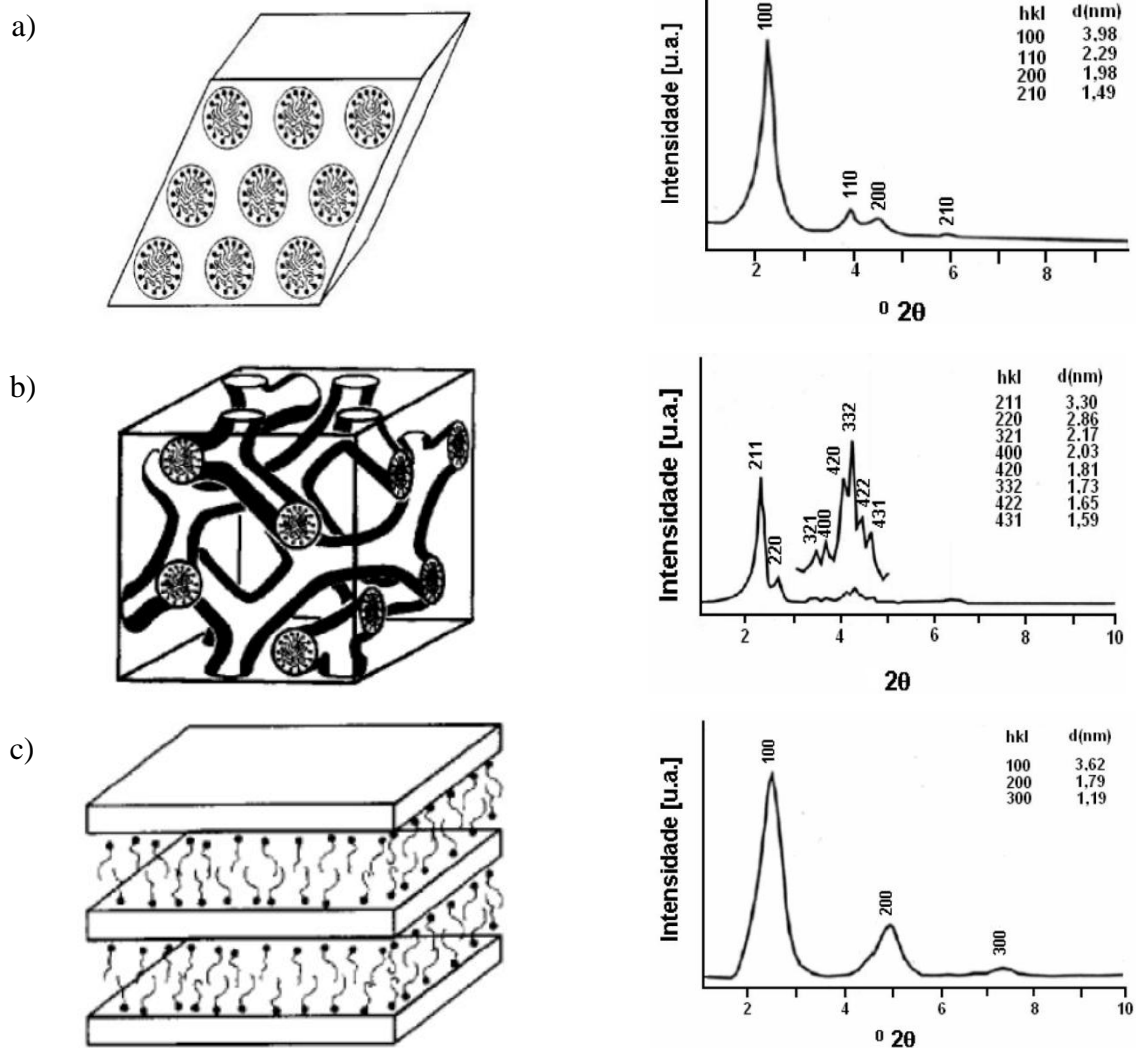


Figura 3.3. Esquema representativo das estruturas que compõem a família M41S e seus respectivos difratogramas de raios X característicos: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50. Adaptado de: (BEHRENS et al., 1997; KRESGE et al, 1992).

Os materiais da Família M41S possuem ordenação devido ao arranjo dos poros (ØYE; SJOBLÖM; STOCKER, 2001). Porém, diferentemente das zeólitas, possuem as paredes amorfas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica não possuem uma distribuição regular no espaço.

A MCM-41 e a MCM-48, quando calcinadas, possui mesoporos com diâmetros na faixa de 2 e 20 nm (SELVAM; BHATIA; SONWANE, 2001) e a MCM-50 não forma um composto mesoporoso, pois devido ao arranjo lamelar a estrutura colapsa (BEHRENS et al., 1997). Além disso, apresentam elevada área específica (maior que 1000 m²/g), volume de poros em torno de 1,3 mL/g e possuem alta estabilidade térmica (800 °C) (GRÜN et al., 1999). Esses materiais tem ampla aplicação, podem ser utilizados como adsorventes, suportes de catalisadores, trocadores iônicos, entre outras aplicações (SELVAM; BHATIA; SONWANE, 2001).

As composições e condições para obtenção das peneiras moleculares mesoporosas da Família M41S são amplas e apresentam parâmetros de síntese flexíveis para obter o controle da morfologia e do tamanho do poro através da variação nas seguintes condições: tamanho da cadeia do direcionador variando entre 6 e 20 carbonos (BLIN; SU, 2002), tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico variados (CHENG; PARK; KLINOWSKI, 1997; YAMAKAWA, 2006), e sem necessidade de tratamento hidrotérmico (SCHUMACHER; GRÜN; UNGER, 1999).

Independente do método realizado, a síntese dos materiais M41S em meio aquoso necessita de uma fonte de silício, uma fonte de hidroxilas, e um surfactante. A fonte de silício serve como unidade de construção das paredes do material mesoporoso, entre as principais destacam-se a sílica pirolisada (Aerosil), ortossilicato de tetraetila (TEOS), silicato de sódio (27% SiO₂ em 14% NaOH), CaboSil, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, entre outras. A adição da fonte de hidroxila está diretamente ligada ao controle de pH, responsável pela solubilização da sílica e do comportamento das espécies em solução (KRUK; JARONIEC; SAYARI, 1999). As fontes de hidroxila podem ser várias bases orgânicas ou inorgânicas, como por exemplo, o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG; PARK; KLINOWSKI, 1997), NaOH (DOYLE; AHMED; HODNETT, 2006) e NH₄OH (SCHUMACHER; GRÜN; UNGER, 1999; CAI et al., 1999). O Surfactante tem como função direcionar a formação da estrutura dos mesoporosos, sendo que o mais citado na literatura é o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e variações desse com diferentes quantidades de carbonos na cadeia hidrofóbica (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009). Existem mais variações para as fontes de silício e hidroxila do que para o surfactante na síntese das sílicas. Dessa forma, há nesse trabalho de mestrado uma inovação frente à substituição do CTABr

pelo CADMABr (Brometo de Cetilalildimetilamônio), pois não há na literatura relato de sínteses das sílicas da Família M41S com esse surfactante catiônico polimerizável.

3.2.2 MCM-41

Encontra-se disponível na literatura uma grande quantidade de métodos de síntese e como mencionado anteriormente à obtenção da MCM-41 pode ser realizada com (CHENG; PARK; KLINOWSKI, 1997) e sem tratamento térmico (SCHUMACHER; GRÜN; UNGER, 1999). A grande maioria dos artigos reporta a síntese com uma etapa final de calcinação, para a retirada dos cátions orgânicos, obtendo a MCM-41 e não a CTA-MCM-41 (com os CTA⁺ ocluídos nos poros e na superfície do material). Abaixo algumas metodologias são citadas.

Beck et al. (1992) sintetizaram a MCM-41 diferentemente dos artigos mais recentes. Utilizou várias fontes de silício: o silicato de sódio (27,8% de sílica), silicato de tetrametilamônio (0,5 TMA/SiO₂, 10% em peso de sílica) e tetraetilortosilicato. E os surfactantes quaternários de amônio conforme a variação C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NX, onde X poderia ser Cl ou Br. A solução C₁₆H₃₃(CH₃)₃NOH/Cl foi preparada por troca iônica de solução aquosa com a resina de troca (troca efetiva = 30). Outra diferença foi a adição de fontes de alumínio (aluminato de sódio, sulfato de alumínio, e alumina Catapal) e ácido sulfúrico (96%) no início de algumas sínteses. As condições de síntese nesse artigo variaram de 100 °C a 150 °C em autoclave estática por 48 até 144 horas. O produto tal como sintetizado foi então calcinado a 540 °C durante 1 hora em N₂, seguido de 6 horas numa corrente de ar, e depois caracterizado.

Schumacher, Grün e Unger (1999) relatam a síntese da MCM- 48 com adição de etanol na mistura reacional, utilizando a composição molar: 1 SiO₂: 12,5 NH₃: 0,4 CTABr: 174 H₂O: 58 EtOH. Os matérias usados para essa síntese foram ortossilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de silício, brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como surfactante, e hidróxido de amônio (NH₄OH) como fonte de hidroxila. A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas a 30 °C e obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 12. Após essa etapa o precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada, seco a temperatura ambiente e calcinado a 550 °C por 6 horas. Após a calcinação, alumínio e vanádio foram impregnados no material e avaliados quanto à área específica, volume de poros, entre outras características. Porém, Araujo et al. (2013) retirando 54 mols de etanol da composição de síntese realizada por Schumacher, Grün e Unger (1999), e sem realizar a etapa de calcinação, obtiveram a

CTA-MCM-41 e não a MCM-48 como no artigo citado. Por esse motivo a síntese de Schumacher, Grün e Unger (1999) encontra-se na seção da MCM-41. Grün et al. (1999) também sintetizou a MCM-41 sem tratamento térmico, com adição de álcool e composição molar igual a: 1 SiO₂: 0,3 CTABr: 11 NH₃: 144 H₂O: y EtOH; onde y=28 ou 58. Nesse caso, o material obtido apresentou-se na forma esférica, visto através da MEV, gerando uma alta área específica.

Cai et al. (1999) também relataram a síntese da MCM-41 e obtiveram alto grau de organização da fase mesoporosa. Apresentou como vantagem a utilização de menor quantidade de surfactante necessária para obter uma fase mesoporosa. A composição molar da mistura reacional foi: 1 SiO₂: 0,15 CTABr: 19,5 NH₃: 82,5 H₂O. A mistura reacional com essa composição foi envelhecida a temperatura ambiente por 24 horas e só então seguiu para tratamento térmico a 100 °C, por períodos que variaram de 24 a 168 horas. Cheng, Park, Kllnowski (1997) utilizaram tratamento térmico a 150 °C por 48 horas para sintetizar a MCM-41 com diferente fonte de hidroxilas (TMAOH). A composição molar da mistura reacional foi 1 SiO₂: 0,19 TMAOH: 0,27 CTABr: 40 H₂O.

O mecanismo para a formação da MCM-41, chamado de direcionamento por cristal líquido (LCT- Liquid Crystal Templating), foi proposto inicialmente por Kresge et al. (1992). Nesse mecanismo há organização prévia do surfactante em meio aquoso antes da adição da fonte de sílica e quando a estrutura micelar em forma de bastões já está organizada hexagonalmente, a fonte de sílica se hidrolisa e condensa, adquirindo o formato previamente estabelecido. Entretanto, após estudos realizados o mecanismo cooperativo surge como o predominante na maioria das sínteses da MCM-41. No mecanismo cooperativo as espécies de silicato são formadas e interagem com as moléculas do surfactante, reorganizando as micelas ou tubos micelares num processo cooperativo até a formação da fase hexagonal. Após a completa formação, o material geralmente é submetido à calcinação para a retirada da fase orgânica.

A Figura 3.4 representa o mecanismo originalmente proposto para a formação da estrutura MCM-41, rota (a), sendo a rota (b) e (c) o mecanismo cooperativo proposto por Monnier et al. (1993) e por Stucky et al. (1994).

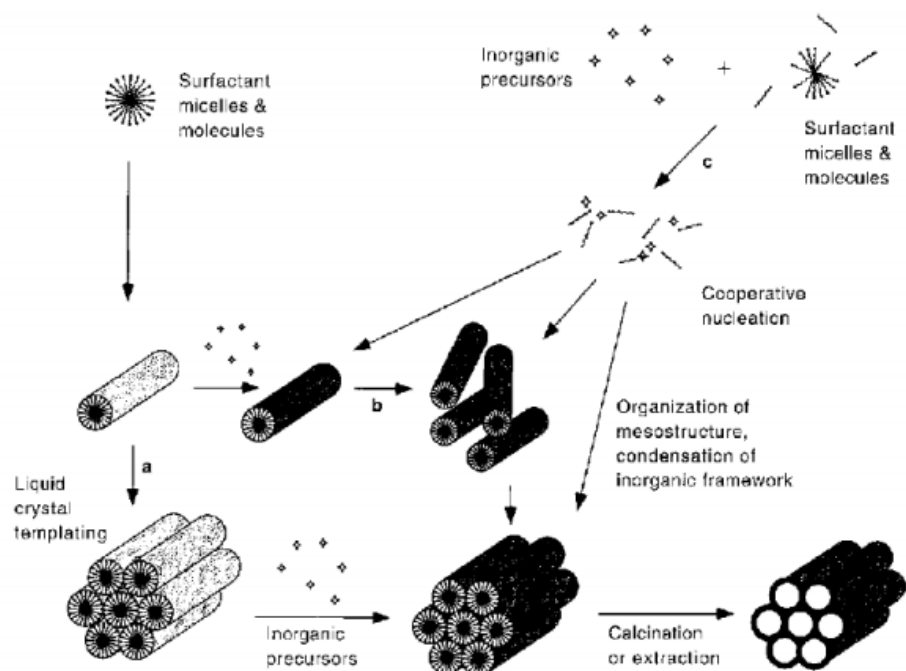


Figura 3.4. Mecanismos propostos para a formação da MCM-41 (STEIN; MELDE, 2001).

Realizada a síntese, o material segue para a caracterização por difratometria de raios X e a Figura 3.5 apresenta os difratogramas que podem ser obtidos para a estrutura hexagonal (I) e outra com baixo grau de organização (II) (BRINKER, 1996):

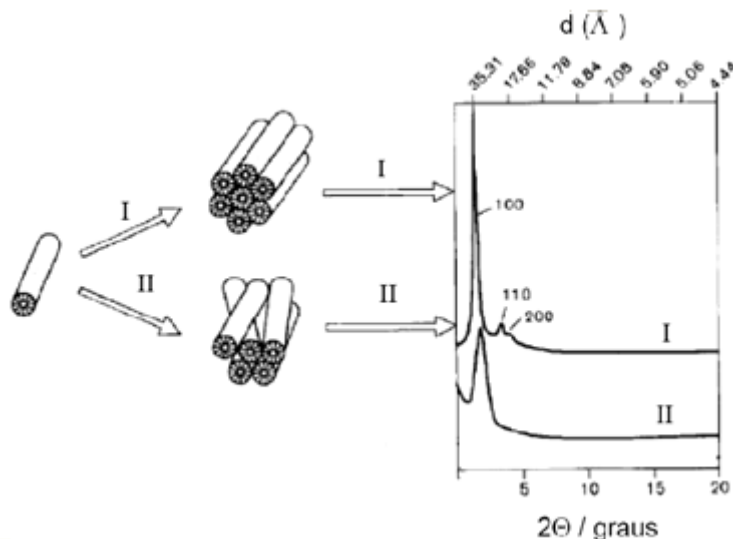


Figura 3.5. Disposição dos canais na estrutura e o difratograma de raios X (BRINKER, 1996).

No caso (I) os canais estão bem organizados, apresentando um difratograma com picos nítidos e bem definidos, observam-se inclusive os picos secundários ((110) e (200)). No caso (II) a estrutura não está bem organizada, gerando assim um difratograma com o pico principal (100) menos intenso e mais alargado, sem a presença de picos secundários.

A CTA-MCM-41, quando não foi submetida à calcinação, apresenta características básicas devido aos ânions siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presentes na boca dos poros e na superfície do material, característica fundamental para a realização desse trabalho. Kubota et al. (2004) foi o primeiro a detectar essa característica, mas não apresentou estudos aprofundados nesse tema. Anos depois, Martins et al. (2006) publicaram um estudo com a utilização desse material na reação de condensação de Knoevenagel, entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, com apenas uma hora a 50 °C já foi possível obter 90% de conversão e mesmo em testes realizados a temperatura relativamente baixa (10 °C) o catalisador foi ativo, como mostra a Figura 3.6.

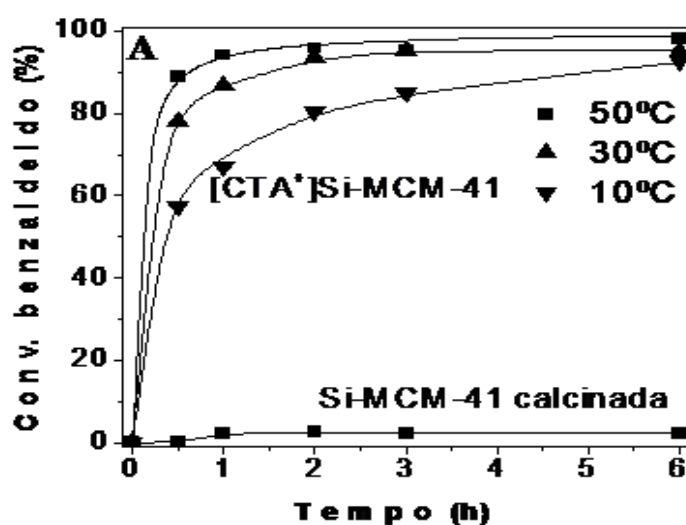


Figura 3.6. Avaliação catalítica da CTA-MCM-41 na condensação de Knoevenagel (MARTINS et al.,2006).

O uso da CTA-MCM-41 na reação de transesterificação também apresentou resultados promissores, tanto na de monoéster quanto de óleos vegetais (FABIANO, 2010a; FABIANO et al., 2010b). No entanto, esse catalisador apresentou perdas sucessivas de atividade quando reutilizado. Martins et al. (2006), assim como Fabiano (2010a), sugeriu que essa perda estivesse relacionada à lixiviação dos CTA^+ do interior dos poros da CTA-MCM-41. A Figura 3.7 representa a desativação do catalisador na reação de transesterificação de acetato de etila e metanol na proporção (1:6), 10% (m/m) de catalisador, a temperatura de reação igual a 50 °C durante 2 horas de reação.

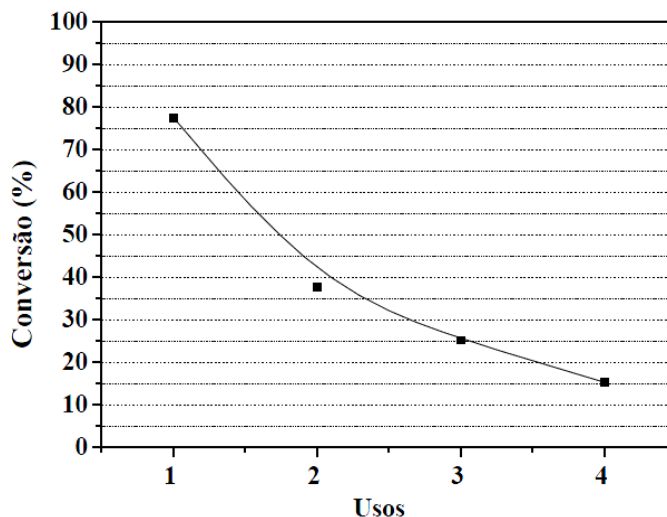


Figura 3.7. Avaliação catalítica da CTA-MCM-41 na transesterificação de monoéster (FABIANO, 2010a).

Essa descoberta gerou dois pedidos de patente no Brasil: PI0803611-0 intitulado “Processo catalítico a base de peneiras moleculares para reação de transesterificação” (FABIANO et al., 2008) e PI1002575-8 A2 intitulado “Processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada” (FABIANO et al., 2012).

Cruz, (2012), Araujo et al. (2013), Cruz e Cardoso (2014) apontaram modificações na síntese da MCM-41 para melhorar a estabilidade catalítica ao longo dos sucessivos usos na reação de transesterificação de monoésteres. Adicionando monômeros do tipo ésteres metacrilatos, acrilatos e estireno na síntese, um iniciador fotoquímico e uma etapa de polimerização com UVC, foi possível obter catalisadores mais estáveis (Figura 3.8).

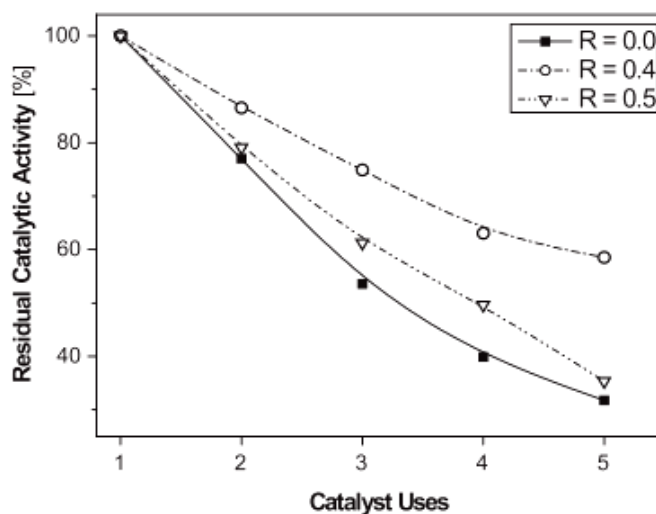


Figura 3.8. Avaliação catalítica dos catalisadores com o aumento da razão estireno/CTA (ARAUJO et al., 2013).

3.2.3 MCM-48

Assim como a MCM-41, a MCM-48 também apresenta vários métodos de síntese, com diferentes fontes de silício e hidroxilas, além de diferentes temperaturas e tempo de síntese. Segundo Doyle, Ahmed e Hodnett (2006) a CTA-MCM-48 pode ser sintetizada, com a seguinte composição molar: 1 SiO₂: 0,55 CTABr: 0,5 NaOH: 101,4 H₂O: 4 EtOH; sendo os 4 mols de etanol resultante da hidrólise da fonte de silício (TEOS). A síntese inicia-se a 40 °C, como método intermediário há resfriamento para adição do TEOS e posterior tratamento térmico a 100 °C na estufa por 72 horas.

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam as diversas condições e composições para síntese para MCM-48 encontradas na literatura, utilizando diferentes fontes de hidroxila (NH₄OH e NaOH).

Tabela 3.1 Condições de síntese para MCM-48 utilizando NH₄OH.

Autores	Proporções molares					Tr* (h)	T(°C)
	TEOS	NH ₃	ETOH	CTABr	H ₂ O		
(KIM et al., 2013)	1	12,5	54	0,4	174	2h	30
(BOOTE; SUBRAMANIAN; RANJIT, 2007)	1	11	53	0,41	344	20 min-2h	amb
(MBILENI et al., 2006)	1	12,5	54	0,4	417	12h	amb
(LIND et al., 2003)	1	9,7	56,5	0,34	309	2h	30
(CANDEIAS et al., 2002)	1	10,4	47,9	0,37	310	1-12h	amb
(MATSUMOTO et al., 2002)	1	12,5	54	0,4	174	20	amb
(SCHUMACHER et al., 2000)	1	12,5	54	0,4	417	3,5- 24h	30

*Tr: Tempo de reação

Tabela 3.2 Condições de síntese para MCM-48 utilizando NaOH.

Autores	Proporções molares				Tr *(h) e T(°C)
	TEOS	NaOH	CTABr	H ₂ O	
(DOYLE; AHMED; HODNETT, 2006)	1	0,5	0,55	101,4	1h a 25°C e 72h a 100 °C
(ALFREDSSON; ANDERSON, 1996)	1	0,25	0,65	62	95 °C por 4 dias
(SELIEM et al., 2013)	1	0,52	0,1	144	110 °C
(KUMAR et al., 2001)	1	0,25	0,65	0,62	1h a t amb 3 dias a 110 °C
(SCHUMACHER et al., 2000)	1	0,25	0,65	0,62	1h a t amb 3 a 10 dias a 110 °C
(HARTMANN; BISCHOF, 1999)	1	0,5	0,6	63	100 °C de 22 à 26h
(SELIEM et al., 2011)	1	0,52	0,1	144	pH _i =12,2 20 min e 48h a 110 °C
(MONNIER et al., 1993)	1	0,25	0,65	62	3 dias a 100 °C

*Tr: Tempo de reação

Para as sínteses sem tratamento térmico, os reagentes utilizados são os mesmos e incluem a adição de etanol, porém as composições molares são diversas. Para as sínteses com NaOH não há adição de álcool e as temperaturas e tempo de síntese são superiores as sínteses com NH₄OH.

Segundo Boote, Subramanian e Ranjit (2007), a síntese de MCM-48 depende de fatores como: temperatura, taxa de agitação, comprimento e tipo da cadeia do surfactante, razões dos reagentes, e natureza do solvente precursor e fonte de silício. Quando as proporções $[CTABr]/[TEOS] \leq 0,2$, $[EtOH]/[TEOS] \leq 25$ e $[H_2O]/[TEOS] \leq 100$ foram avaliadas nenhuma fase cúbica foi formada, apenas a fase hexagonal. Porém, com proporções $[CTABr]/[TEOS] = 0,41$, $[H_2O]/[TEOS] \geq 200$ e $[EtOH]/[TEOS] \geq 25$ obteve-se a formação da fase cúbica. Em outros testes manteve-se a composição molar de síntese em: 1,0 TEOS: 0,41 CTABr: 11 NH₃: 53 EtOH: 344 H₂O e obteve melhor organização da fase cúbica para uma taxa de agitação de 300 rpm a temperatura ambiente. Na mesma composição molar e taxa de agitação avaliou-se o aumento de temperatura de aproximadamente 25 °C para 60 °C e não houve melhoria significativa com o aumento de temperatura.

O mecanismo de formação da estrutura MCM-48 pode ser comparado ao mecanismo cooperativo da MCM-41. Além dessa semelhança, há também a presença de propriedades

básicas devido aos ânions siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) presentes na boca dos poros, quando o material não foi submetido à calcinação.

A MCM-48 é um material favorável para várias reações catalíticas, tais como oxidação do metanol, catálise ácida, hidrodessulfurização, decomposição fotocatalítica de compostos orgânicos e catálise básica (GIES et al., 2003; BANDYOPADHYAY et al., 2005; BRONKEMA; BELL, 2007; FABIANO et al., 2010b).

Fabiano et al. (2010b) sintetizaram e utilizaram os materiais da família M41S (CTA-MCM-41, CTA-MCM-48 e CTA-MCM-50) em reações de transesterificação com monoésteres e óleo vegetal de canola, que necessitam de sítios básicos. Os resultados para os testes transesterificação de óleo de canola a 79 °C e 5 horas de reação mostraram que a MCM-48, sintetizada pelo método de Doyle, Ahmed e Hodnett (2006), atingem conversões em torno de 96% (Figura 3.9). A CTA-MCM-48 apresentou melhores resultados na transesterificação de óleo vegetal do que os demais materiais da Família M41S.

Transesterification of rapeseed oil with ethanol (ethanolysis).

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.

Figura 3.9. Resultado para transesterificação de óleo de canola (FABIANO et al., 2010b).

Nenhuma síntese da MCM-48 com surfactantes diferentes do CTABr e suas variações com cadeia carbônica menor foi encontrada na literatura.

3.3 Surfactantes

O surfactante em solução aquosa assume a disposição mais favorável á 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, a partir de certa concentração micelar crítica (CMC), que está ilustrada esquematicamente na Figura 3.10.

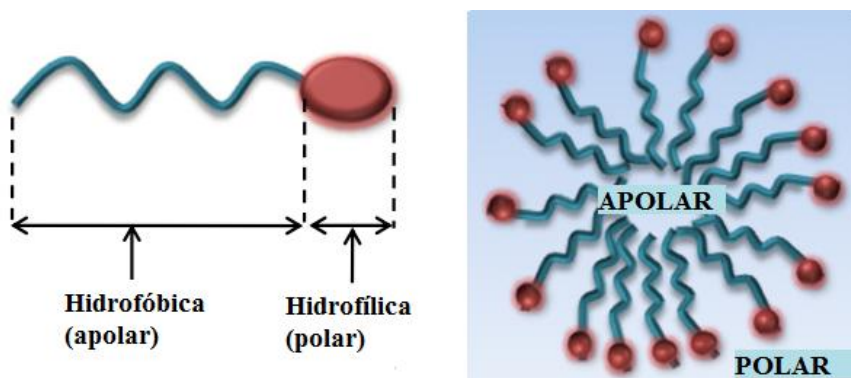


Figura 3.10. Surfactante catiônico e a estrutura micelar formada. Adaptado de: (PAL; BHAUMIK, 2013).

Em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC), as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 nm o que representa de 30-200 unidades de surfactante. A CMC depende da estrutura do surfactante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura) (MANIASSO, 2001).

A porção hidrofóbica dos surfactantes é, usualmente, constituída de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, ou de ambos, ao passo que a porção hidrofílica é constituída de grupamentos polares, tais como grupos carboxilato, sulfato, sulfonato, amônio quaternário, betaínicos ($\equiv\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) ou cadeias polioxietilênicas, como no caso dos surfactantes não iônicos etoxilados (MEYERS, 1988; ROSEN, 1989). A diferenciação de cada uma das porções hidrofóbica e hidrofílica de um surfactante conduz a um enorme número de substâncias diferentes.

A classificação dos surfactantes, também chamados de tensoativos, adotada pela maioria dos autores baseia-se no caráter iônico de sua porção polar, ou seja, na sua porção hidrofílica, permitindo sua classificação em tensoativos aniônicos, catiônicos, anfotéricos e não iônicos (MEYERS, 1988; ROSEN, 1989). A Tabela 3.3 mostra essa caracterização. Entre esses tipos de surfactantes, os mais utilizados na literatura para síntese da Família M41S são o CTABr e suas variações $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{X}^-$, com n variando até 22 e x= Cl e Br. Para o desenvolvimento dessa pesquisa foi necessário um surfactante catiônico polimerizável, chamado de “*surfmer*”.

Tabela 3.3. Exemplos de surfactante. Adaptado de: (MANIASSO, 2001).

Tipo	Agente tensoativo	Formula
Catiônicos	Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTABr)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de Cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$
Aniônicos	Dodecil surfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_4^- \text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}]_2\text{PO}_2^-$
Não iônicos	Polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Anfóteros	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Esses surfactantes são classificados pela localização do grupo polimerizável (Laschewsky, 1995). Os dois mais estudados são os que possuem o grupo em qualquer parte da cauda (tipo T - “Tail”) ou o grupo na parte da cabeça (tipo H- “Head”) (FITZGERALD; WARR, 2012). Alguns “*surfmers*” podem ser encontrados na literatura, entretanto para a síntese dos materiais da Família M41S seria necessário um “*surfmer*” com a mínima modificação em relação ao CTABr já utilizado. Visando essa mínima modificação, algumas opções foram estudadas variando a parte hidrofílica e mantendo o comprimento da parte hidrofóbica, como na Figura 3.11, e com a cauda polimerizável (“*surfmers*” do tipo T (FITZGERALD; WARR, 2012)). Esses surfactantes poderiam ser usados na síntese das sílicas, porém seu uso foi inviabilizado devido à necessidade de sintetizá-los por meio das reações de quaternização, implicando o uso de reagentes de custo elevado.

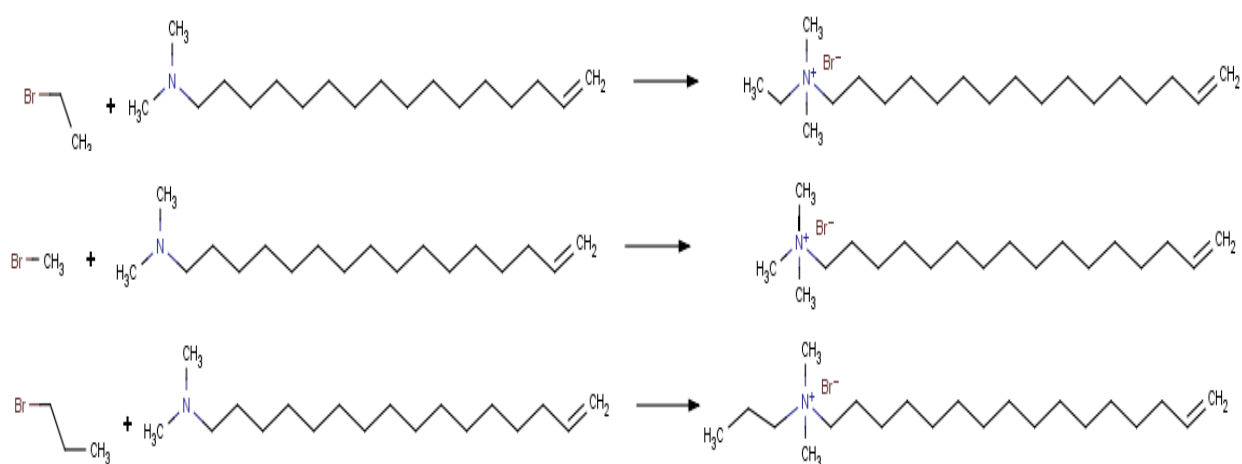


Figura 3.11. Reação de quaternização para síntese de surfactantes catiônicos polimerizáveis.

O Brometo de Cetilalildimetilamônio, nomeado de CADMABr, foi a opção viável para continuar a pesquisa (Figura 3.12). Paleos, Dais e Angelos Malliaris (1984) apresentaram a síntese do Brometo de Dodecilalildimetilamônio, similar ao CADMABr, realizando uma reação de quaternização entre a mistura de 0,01 mol de dodecildimetilamina e 0,0125 mol de brometo de alila, usando acetato de etila como solvente. O sal quaternário que precipita imediatamente foi filtrado, recristalizado a partir de acetato de etila, seco sob vácuo e pentóxido de fósforo e analisado por ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H) e análise química elementar. Outros autores, (MCGRATH; DRUMMOND, 1996; SOLTERO et al., 1999; TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992), também repetiram essa reação de quaternização nas mesmas condições de Paleos, Dais e Angelos Malliaris (1984). Tribet, Gaboriaud, Gareil (1992) sintetizaram o CADMABr da mesma forma que o artigo mencionado anteriormente, utilizando N,N-Dimetil hexadecilamina no lugar de N,N-Dimetil dodecilamina.

Define-se a reação de quaternização como a conversão de aminas terciárias a sais quaternários, também chamada de reação de Menshutkin.

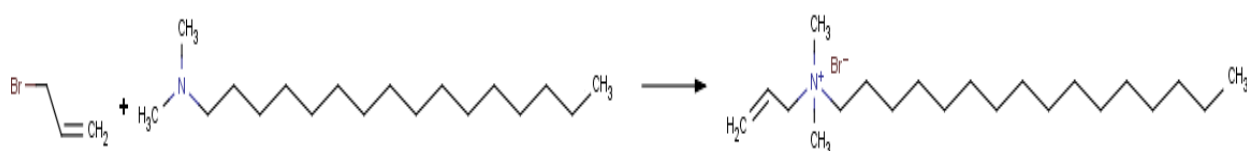


Figura 3.12. Reação de quaternização para síntese do CADMABr.

3.3.1 Polimerização

Um dos primeiros relatos sobre a polimerização em sistemas micelares foi em 1963 (HYDE; ROBB, 1963), com a polimerização de oleato de sódio (5), sulfato de sódio undecenil (6) e brometo de trimetilamônio undecenil (7), exemplificado na Figura 3.13. Outros exemplos comuns da literatura também são mostrados nessa mesma figura.

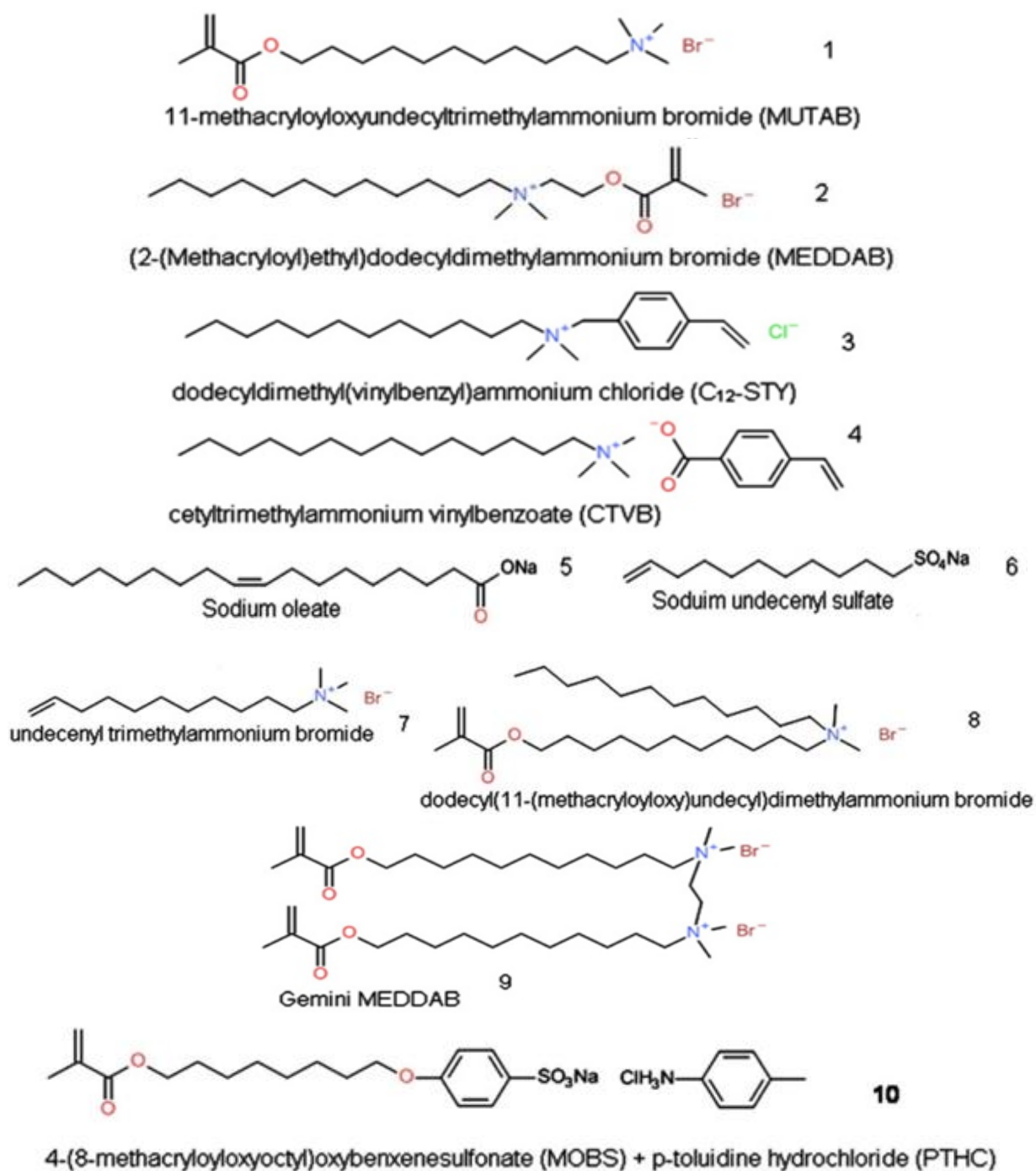


Figura 3.13. “Surfmers” com cauda polimerizável (tipo T) e cabeça polimerizável (tipo H) (FITZGERALD; WARR, 2012).

Hamid e Sherrington (1986) trataram diretamente do modelo para estrutura micelar polimerizada e introduziram o conceito de polimerização topoquímica. Definiram polimerização topoquímica como "... a vinculação de espécies de monômero realizada em uma orientação geométrica fixa ou arranjo, de tal forma que a geometria do polímero corresponde a do monômero original". Esse modelo conceitual de micelas formadas por surfactante do tipo H ("Head") e tipo T ("Tail") encontra-se na Figura 3.14.

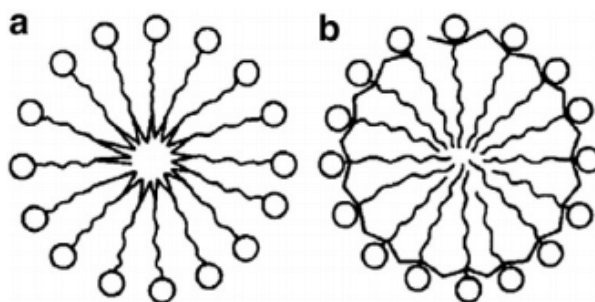


Figura 3.14. Modelo de polimerização micelar topoquímica para "surfmer" (a) tipo T e (b) tipo H. (HAMID; SHERRINGTON, 1986).

No ano seguinte, Hamid e Sherrington (1987) relataram a síntese e a fotopolimerização de vinte diferentes tipos de "surfmers" com base nos tensoativos convencionais (exemplo 1 e 2 da Figura 3.13). Apresentou também uma nova reformulação da ideia de polimerização topoquímica do artigo anterior, os "surfmers" polimerizados não formam mais micelas tradicionais (Figura 3.15), pois a cinética de troca do "surfmer" entre solução e micela é muito mais rápida do que a da polimerização.

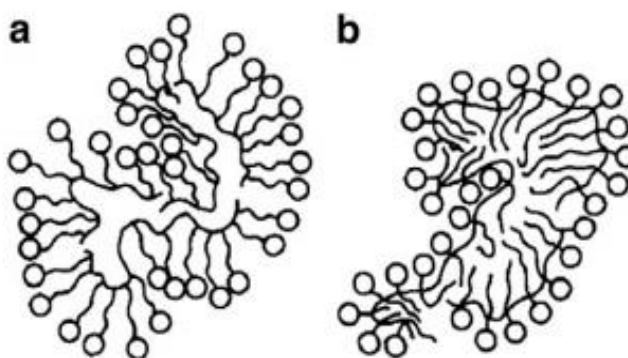


Figura 3.15. Polimerização micelar proposta por Hamid e Sherrington (1987) dos "surfmer" (a) tipo T e (b) tipo H.

Laschewsky (1995) propôs os modelos “*local micelle*”, “*molecular micelle*”, e “*regional micelle*”, retratados na Figura 3.16. O primeiro modelo assume a existência da associação localizada entre as caudas hidrofóbicas vizinhas ao longo da cadeia polimérica para formar uma estrutura intramolecular em forma de “corda de grânulos”. O modelo “*molecular micelle*” assume um agregado polimérico intramolecular altamente dobrados onde todas as caudas hidrofóbicas estão envolvidas na formação de uma única micela. Já o modelo “*regional micelle*” assume tanto associação localizada e quanto dobragem da cadeia de polímero, para permitir associação em micelas intramoleculares ou intermoleculares.

A forma dos “*surfmers*” após a polimerização depende tanto da reatividade do monômero quanto da localização do grupo polimerizável (SUMMERS; EASTOE, 2003).

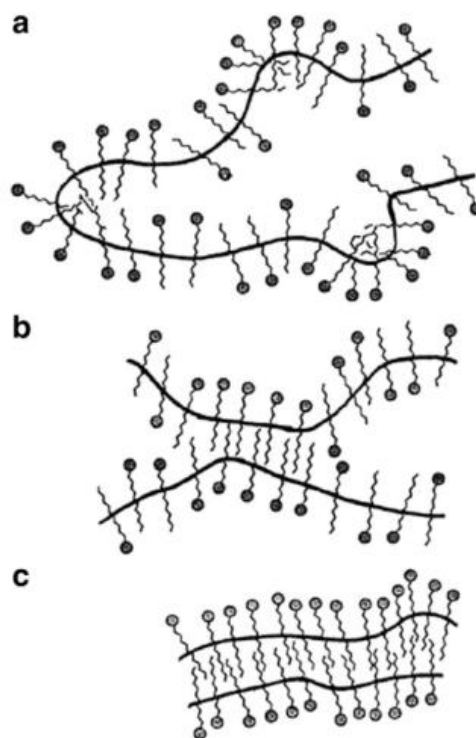


Figura 3.16. Representações esquemáticas dos modelos (a) “*local micelle*”, (b) “*regional micelle*” e (c) “*molecular micelle*” (LASCHEWSKY, 1995).

A polimerização dos “*surfmers*” ou de outros monômeros inicia-se geralmente com uso de agentes capazes de formar radicais livres, denominados iniciadores, que podem ser térmicos, fotoquímicos ou redutores. Outra forma utilizada para iniciar a polimerização é a exposição à radiação gama em diferentes doses.

Os termoiniciadores dissociam-se formando um radical livre. Quando aquecidos acima de uma temperatura característica, os radicais ligam-se rapidamente a uma molécula de

monômero presente na fase aquosa que se propaga adicionando novas moléculas de monômero à cadeia. Alguns exemplos de termoiniciadores podem ser citados: persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) e o persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$). Esses são empregados para polimerização em temperaturas superiores a 50 °C e mais utilizados na polimerização em emulsão por serem solúveis em água. O AIBN (2,2'-azo-bis-isobutironitrila) é outro exemplo de termoiniciador, que se decompõe em dois radicais e N_2 , quando absorve calor (Figura 3.17), mas se diferencia dos demais por ser solúvel em fase orgânica.

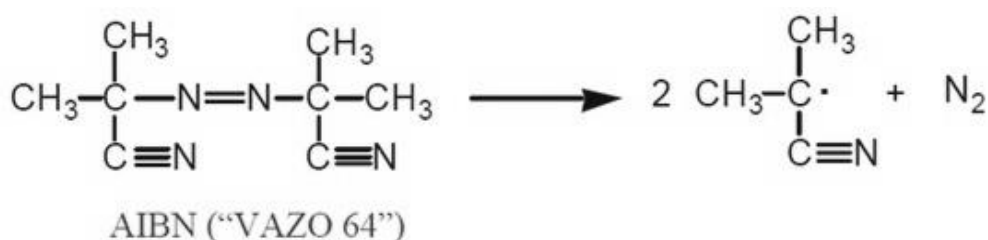


Figura 3.17. Formação de radicais do termoiniciador AIBN.

Os iniciadores podem ser caracterizados e escolhidos de acordo com o tempo de meia-vida. O tempo de meia vida corresponde ao tempo necessário para a concentração de iniciador diminuir a metade da sua concentração inicial. Por exemplo, o AIBN tem uma meia-vida de 74 horas a 50 °C, 4,8 horas a 70 °C, e 7,2 minutos a 100 °C, por isso utiliza-se uma temperatura intermediária de aproximadamente 60 °C (BRANDRUP, IMMERGUT, GRULKE, 1999).

Os iniciadores redox mais utilizados são: peróxido de benzoíla e peróxido de hidrogênio, combinados com sais de Fe^{2+} . Apesar de não ser muito explorada na literatura, ainda é utilizada devido à vantagem de produzir radicais em velocidades razoáveis sob uma ampla faixa de temperatura (0 a 50 °C) (BRAUN et al., 2005).

A polimerização usando fotoiniciadores (solúveis em fase orgânica) inicia-se devido à absorção de luz UV pelo iniciador e sua posterior decomposição formando radicais. A benzoína, o éter benzoína, benzilo e benzilo cetals são alguns exemplos típicos de iniciadores, entre esses a benzoína é a mais utilizada. A Figura 3.18 representa a formação dos radicais da benzoína. A fotoiniciação é limitada às camadas finas devido à baixa taxa de penetração da luz. No entanto, possui como vantagem a possibilidade de controlar a taxa e a conversão da polimerização pela intensidade da luz (BRAUN et al., 2005).

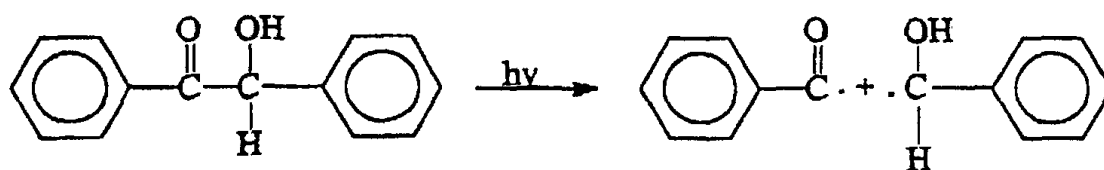


Figura 3.18. Formação de radical da Benzoína após exposição à luz UV.

A radiação gama é gerada por um núcleo atômico, como consequência da emissão de partículas alfa ou beta, devido à energia em excesso no núcleo atômico (CAMARGO; WALDER, 2007) e não ativam os materiais irradiados (ou seja, não os torna radioativos). A principal fonte de radiação gama é proveniente do isótopo Cobalto-60 (meia vida de 5,3 anos), que é obtido pelo bombeamento com nêutrons do metal Cobalto-59 em um reator nuclear. O uso do ^{60}Co como fonte tem várias vantagens, como a sua disponibilidade, custo, por apresentar-se na forma metálica e ser insolúvel em água, proporciona assim maior segurança radiológica e ambiental (EHLERMANN, 1990). A radiação gama é uma onda eletromagnética de alta frequência e curto comprimento de onda que apresenta alto poder de penetração, como mostra a Figura 3.19. Geralmente a taxa de radiação é medida em Gray (Gy) ou quilogray (kGy) por hora (sendo $1\text{Gy} = 1\text{ J/kg}$ do material irradiado) e a dose total (quantidade de energia absorvida pelo produto irradiado) é expressa em kGy.

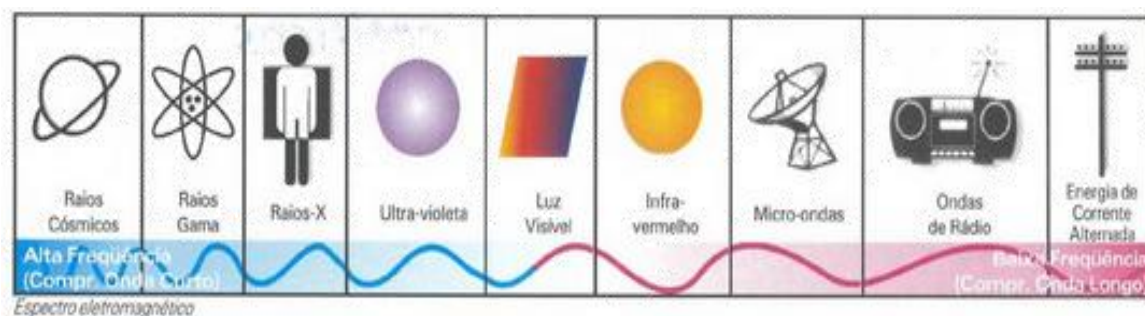


Figura 3.19. Espectros eletromagnéticos (CAMARGO; WALDER, 2007).

Entre as possíveis aplicações que envolvem a radiação gama, a indução da polimerização é uma das mais importantes no campo dos polímeros. Após a absorção de certa dose de radiação gama, diversas etapas ocorrem para a efetivação da polimerização. Primeiramente, a molécula do monômero dá origem a radicais livres, então um radical começa o ataque a outros monômeros na etapa de iniciação, na próxima etapa (reação de propagação) a reação se repete várias vezes para formar a cadeia polimérica e por fim (reação

de terminação) dois radicais se combinam para formar uma molécula estável e com maior peso molecular, chamado de polímero (REICHMANIS; O'DONNELL, 1989).

Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos que realizam a polimerização do Brometo de Cetilalildimetilamônio e do seu similar com menor cadeia carbônica, o Brometo de Dodecilalildimetilamônio (MCGRATH; DRUMMOND, 1996; PALEOS; DAIS; ANGELOS MALLIARIS, 1984; SOLTERO et al., 1999; TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992). A presença desse radical alila polimerizável no grupo hidrofílico destes surfactantes é o responsável por aumentar a hidrofiliicidade global em comparação aos análogos que não contém grupos polimerizáveis (MCGRATH; DRUMMOND, 1996).

Paleos, Dais e Angelos Malliaris (1984) polimerizaram dispersões coloidais aquosas de Brometo de Dodecilalildimetilamônio com concentrações superiores a CMC (0,1 e 0,0025 % molar) sendo submetidas ao processo de degaseificação para retirada de O₂ (possível inibidor) e seladas em ampolas de vidro sob vácuo. Para a polimerização, as ampolas foram expostas à radiação γ provida de ⁶⁰Co, variando o tempo de exposição de 3 a 48 horas a uma taxa fixa de 1,38 kGy/h. Verificou-se a polimerização no estado micelar por meio de RMN ¹³C e produção de um polímero com peso molecular médio de 11.000. Tribet, Gaboriaud e Gareil (1992) seguindo a mesma metodologia de polimerização do artigo anterior para dispersões coloidais aquosas de Brometo de Cetilalildimetilamônio e o Brometo de Dodecilalildimetilamônio (0,1 e 0,01% molar), obtiveram um conversão da polimerização de 30% para o primeiro surfactante (quantificação por RMN ¹H), utilizando uma taxa de radiação de 1,44 kGy/h durante 25 horas de exposição (dose total = 36 kGy). A Figura 3.20 representa o polímero obtido a partir desses surfactantes.

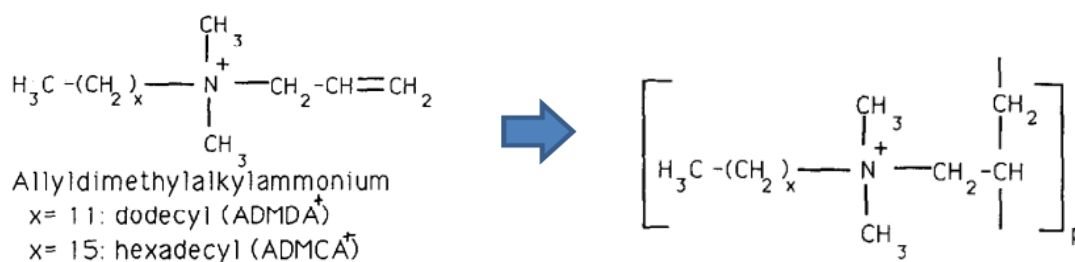


Figura 3.20. Monômero do surfactante insaturado e seu polímero correspondente.

(TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992).

Mcgrath e Drummond (1996) realizaram a polimerização de dispersões coloidais contendo Brometo de Dodecilalildimetilamônio (ADABr) e Brometo de

Didodecilalildimetilamônio (ADDABr) em concentrações abaixo e acima da CMC (0,012 mol/L a 25 °C) e submetidas ao processo de degaseificação para retirada de O₂ (possível inibidor) e selados em ampolas de vidro sob vácuo. Técnicas de polimerização empregadas neste caso foram:

- Iniciação térmica com AIBN (10% molar em relação à quantidade de surfactante) na estufa ou “banho-maria” a 45 e 60 °C no período de 1-7 dias;
- Radiação ultravioleta: realizada numa câmara de reação fotoquímica com lâmpadas UV, tipo NEC-FL8BL e $\lambda = 360$ nm, a 30 °C durante 2 dias.

Para os testes com o ADDABr a polimerização não foi detectada. Já para as amostras com o ADABr, independente da técnica utilizada, a conversão da polimerização máximo foi de aproximadamente 30% em apenas um dia, quantificado por análise do RMN ¹H. Os autores mencionam como possível causa para esse resultado, a resistência intrínseca à polimerização do grupo alila e a sua colocação perto do centro da carga do surfactante. Essa resistência à polimerização deve-se à difícil iniciação e favorecimento das reações de terminação em relação à fase de propagação durante a polimerização. Entretanto, este grupo é a menor fração polimerizável disponível para uso e sua incorporação induz a mínima modificação para a natureza do surfactante. Pela caracterização por espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) notou-se pouca diferença entre a distância intermicelar média dos sistemas não polimerizados e dos parcialmente polimerizados.

Por sua vez, Soltero et al. (1999) polimerizaram dispersões coloidais aquosas de Brometo de Dodecilalildimetilamônio em altas concentrações mássicas e submetidas ao processo de degaseificação e selados em ampolas de vidro sob vácuo. As ampolas foram expostas à radiação γ proveniente do ⁶⁰Co, variando o tempo de exposição de 1 a 15 horas a uma taxa de 6,84 kGy/h. Nesse caso, verificou-se a polimerização por meio de infravermelho (FTIR) e obteve-se no máximo 35% de polimerização em 8 horas de exposição (dose total = 54,7 kGy). Nesse mesmo artigo, a polimerização com termoiniciador (AIBN) foram realizada em banho com água a 60 °C durante 2 dias, mas a polimerização não foi detectada.

Finalizada a revisão bibliográfica, a base teórica está consolidada e auxiliará na definição da próxima seção como também na discussão dos resultados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os métodos e equipamentos usados na preparação do surfactante, dos catalisadores e da polimerização, assim como informações sobre as técnicas de caracterização realizadas e metodologia reacional. As planilhas utilizadas para a síntese das sílicas assim como os reagentes utilizados nesse trabalho encontram-se nos apêndices A e B respectivamente.

4.1 Síntese do surfactante CADMABr

Após verificar as possíveis opções de surfactantes polimerizáveis que poderiam substituir o CTABr, o CADMABr foi escolhido devido ao menor custo dos reagentes utilizados na sua síntese.

Sintetizou-se o Brometo de Cetilalildimetilamônio (CADMABr) através de uma reação de quaternização conforme descrito na literatura (MCGRATH; DRUMMOND, 1996; PALEOS; DAIS; ANGELOS MALLIARIS, 1984; SOLTERO et al., 1999; TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992), representada na reação da Figura 3.12. Como não foram reportados nessa literatura muitos detalhes sobre temperatura e tempo de síntese, manteve-se a temperatura de reação em 65 °C e avaliaram-se diferentes parâmetros para maximizar o rendimento, tais como:

- Tipo de solvente: acetato de etila e acetonitrila;
- Proporção molar dos reagentes: equimolar, 10% e 25% de excesso de brometo de alila;
- Tempo de reação: 30 minutos a 6 horas;
- Resfriamento: Permanência no banho de gelo (0 °C) após término da reação.

Apesar do uso da acetonitrila como solvente nessa reação de quaternização, para obter o CADMABr, não ter sido relatada por Paleos, Dais e Angelos Malliaris (1984) ou pelos demais autores citados nessa seção, há alguns trabalhos que o citam como possível solvente em diferentes reações desse tipo e por isso também foi avaliado.

Em um balão de vidro com capacidade de 250 mL, mantido próximo à temperatura de ebulição do reagente mais volátil, em banho de glicerol e contendo 25 mL de solvente, acrescentou-se N,N-Dimetil hexadecilamina ($C_{18}H_{39}N$) e uma quantidade variável de brometo

de alila (C_3H_5Br), com o intuito de avaliar as condições para obter maior rendimento de CADMABr. O sistema permaneceu em agitação constante e acoplado a um condensador a 20 °C em refluxo para evitar que os reagentes vaporizem durante o tempo de reação escolhido (30 minutos a 6 horas). Posteriormente o balão permaneceu a temperatura ambiente por 1 hora, passado esse tempo foi encaminhado ou não ao banho de gelo durante 1 hora e só então filtrou-se a vácuo e lavou-se o produto obtido com 10 mL de éter. Deixou-se o CADMABr no dessecador durante 24 horas antes de ser utilizado na síntese das sílicas mesoporosas. Confirmou-se a síntese através da análise química elementar de CHN e RMN de ^{13}C .

O cálculo de rendimento (%) foi efetuado pelo balanço estequiométrico, 0,01 mol de brometo de alila reage com 0,01 mol de N,N-Dimetil hexadecilamina, utilizando as massas moleculares dos reagentes, tem-se um rendimento teórico de 3,905 gramas de CADMABr. O rendimento real obtido foi calculado pela Equação 4.1 descrita abaixo:

$$R (\%) = \frac{m_{\text{real}}}{m_{\text{teórica}}} \times 100$$

$$R (\%) = \frac{m_{\text{real}}}{3,905} \times 100$$

Equação 4.1

Os experimentos realizados para otimização da síntese do CADMABr são apresentados na Figura 4.1.

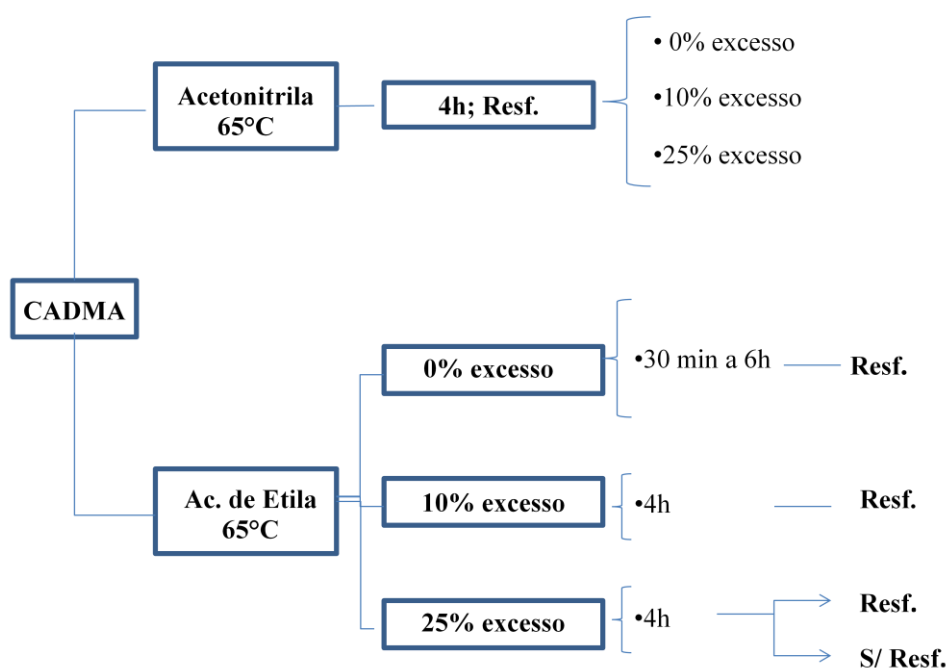


Figura 4.1. Fluxograma dos experimentos de síntese do CADMABr.

4.2 Síntese das sílicas mesoporosas

As sínteses das peneiras moleculares mesoporosas seguem as metodologias descritas abaixo. Estas metodologias escolhidas foram modificadas a fim de observar o efeito da troca do surfactante CTABr pelo CADMABr. A ideia da utilização desse novo surfactante ainda não foi relatada na literatura e seu uso pode ser explorado em outras metodologias similares.

4.2.1 Método modificado de Schumacher:

Para síntese da sílica com o novo surfactante usou-se o método de Schumacher, Grün e Unger (1999) com adaptações. O método modificado e sem adição de álcool, resulta na sílica CTA-MCM-41. A composição molar da síntese sem adição de etanol é: 1 SiO₂: 12,5 NH₃: 0,4 CTABr: 174 H₂O: 4 EtOH. As quatro moléculas de álcool referem-se ao álcool resultante da hidrólise do ortossilicato de tetraetila (TEOS). Substituiu-se o surfactante CTABr pelo surfactante sintetizado CADMABr e realizou-se outras sínteses com a composição molar: 1 SiO₂:12,5 NH₃:0,4 CADMABr: 174 H₂O: 4EtOH.

Para esse método, além da substituição do surfactante original, avaliou-se também a temperatura de síntese (30 e 70 °C) e tempo de reação (2 a 48 horas), visando avaliar o efeito das modificações na estrutura da sílica obtida.

O esquema da Figura 4.2 resume o procedimento experimental, cujos passos foram: (i) dissolveu-se o CTABr ou CADMABr em água deionizada na temperatura de síntese (30 e 70 °C) até que a dispersão coloidal tornou-se límpida, (ii) em seguida adicionou-se o hidróxido de amônio, mantendo em agitação por 15 minutos, (iii) para então adicionar a fonte de sílica (TEOS), (iv) deixou-se a mistura agitando durante um tempo de reação variável: 2 horas quando utilizou-se o CTABr como surfactante e de 2 a 48 horas na síntese com CADMABr. Após isso, filtrou-se e lavou-se até que o pH atingisse aproximadamente 7,0. O pó foi seco a 60 °C por 24 horas.

O tempo de reação para os testes com CTABr não foi variado, pois o intuito é comparar todas as demais sínteses usando o CADMABr com essa amostra padrão.

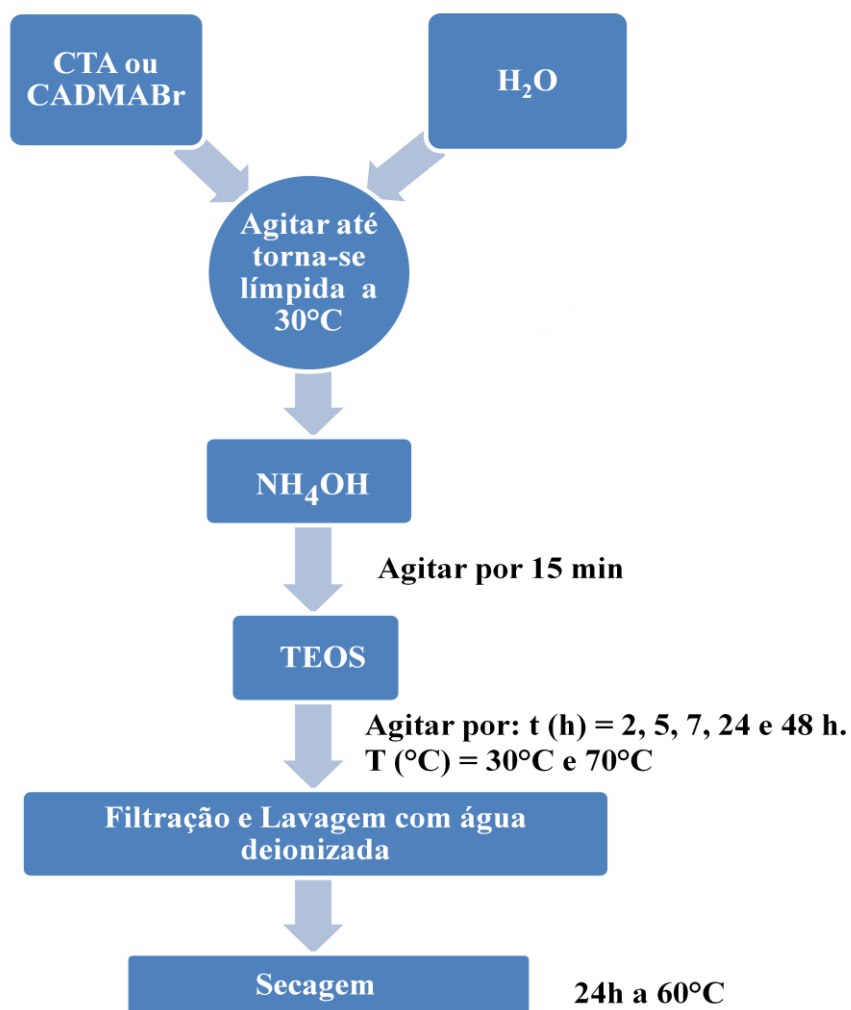


Figura 4.2. Fluxograma de síntese das sílicas usando CTABr e CADMABr .

Identificou-se as melhores amostras sintetizadas com CADMABr em cada temperatura e realizou-se a exposição à radiação gama, que será melhor discutida posteriormente. Para melhor visualizar todos os experimentos realizados para esse método é apresentado um fluxograma na Figura 4.3:

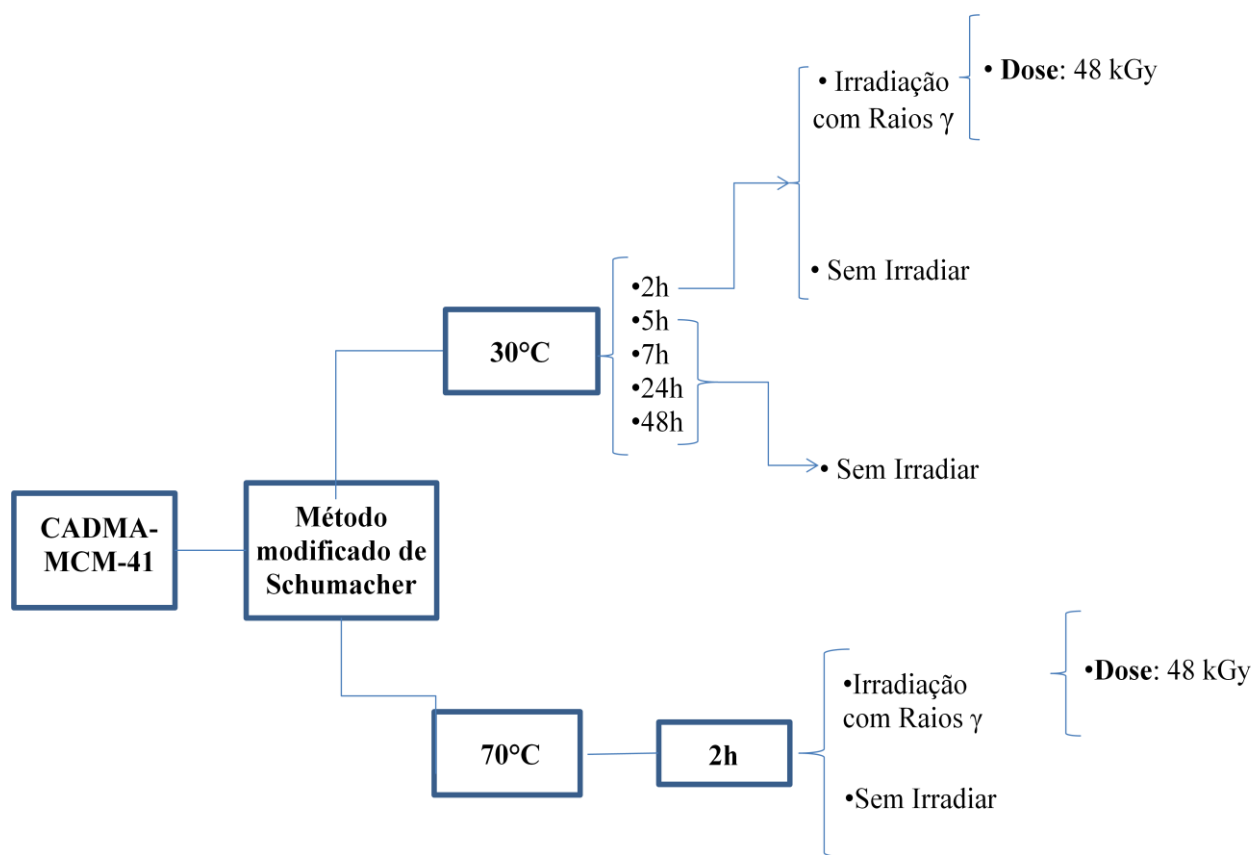


Figura 4.3. Fluxograma de síntese das sílicas usando CADMABr.

4.2.2 Método modificado de Candeias:

O método de Candeias et al. (2002) tal como no artigo refere-se à síntese da sílica mesoporosa CTA-MCM-48 a 30 °C, utilizando amônia como fonte de hidroxila, TEOS como fonte de sílica, o CTABr como surfactante catiônico, e etanol como co-solvente. As razões molares dos reagentes utilizados são: 1 SiO₂:10,4 NH₃: 52 EtOH: 0,37 CTAB: 310 H₂O. Da composição molar total de álcool, quatro moléculas referem-se ao álcool resultante da hidrólise do ortossilicato de tetraetila (TEOS). Também nesse método o surfactante CTABr foi substituído por CADMABr seguindo as mesmas proporções molares apresentadas e para algumas sínteses com CTABr e CADMABr retirou-se os 48 mols adicionados de álcool, a fim de avaliar a formação da estrutura.

A sequência da síntese é similar à descrita para o método de Schumacher, Grün e Unger (1999): (i) dissolveu-se o CTABr ou CADMABr em água deionizada a 30 °C até que a dispersão coloidal tornou-se límpida, (ii) em seguida adicionou-se o hidróxido de amônio e etanol (quando há na síntese), agitou-se por 15 minutos, (iii) para então adicionar a fonte de sílica, (iv) deixou-se a mistura em agitação durante um tempo de reação variável (12 a 168

horas) (v) recuperou-se o produto da síntese por filtração e lavou com água deionizada até um pH de aproximadamente 7, (vi) secou-se o pó a 60 °C na estufa por 24 horas.

Iniciou-se os testes utilizando o CTABr e a partir das condições de síntese ideais para obter a MCM-48, comprovadas por difratometria de raios X, modificou-se o CTABr por CADMABr.

4.2.3 Método modificado de Doyle:

Doyle, Ahmed e Hodnett (2006) apresentaram em seu artigo a metodologia para a síntese da CTA-MCM-48, com a seguinte composição molar: 1 SiO₂: 0,55 CTABr: 0,5 NaOH: 101,4 H₂O: 4 EtOH. Como a fonte de sílica utilizada é o TEOS, as quatro moléculas de álcool da composição de síntese são referentes ao álcool resultante da sua hidrólise.

Para esse método foi realizada a modificação na temperatura de síntese para 30 °C (igual à temperatura dos métodos anteriores), ou seja, sem tratamento térmico a 100 °C por 72 horas como é descrito originalmente no artigo. Inicialmente utilizou-se CTABr como surfactante para comprovar a formação da CTA-MCM-48 com as novas condições de síntese, para só em caso positivo substituir o CTABr por CADMABr.

A síntese modificada apresenta as seguintes etapas: (i) misturou-se o NaOH e o CTABr ou CADMABr em água deionizada a 30 °C sob agitação, até obter uma dispersão coloidal límpida; (ii) adicionou-se o TEOS e agitou-se, (iii) permaneceu nessas condições durante um tempo de reação variável (12 a 48 horas); (iv) o material obtido foi lavado com água deionizada e filtrado; (v) o sólido foi seco na estufa a 60 °C por 24 horas.

Os experimentos realizados pelo método de Candeias et al. (2002) e modificado de Doyle, Ahmed e Hodnett (2006) são apresentados na Figura 4.4 de forma esquemática:

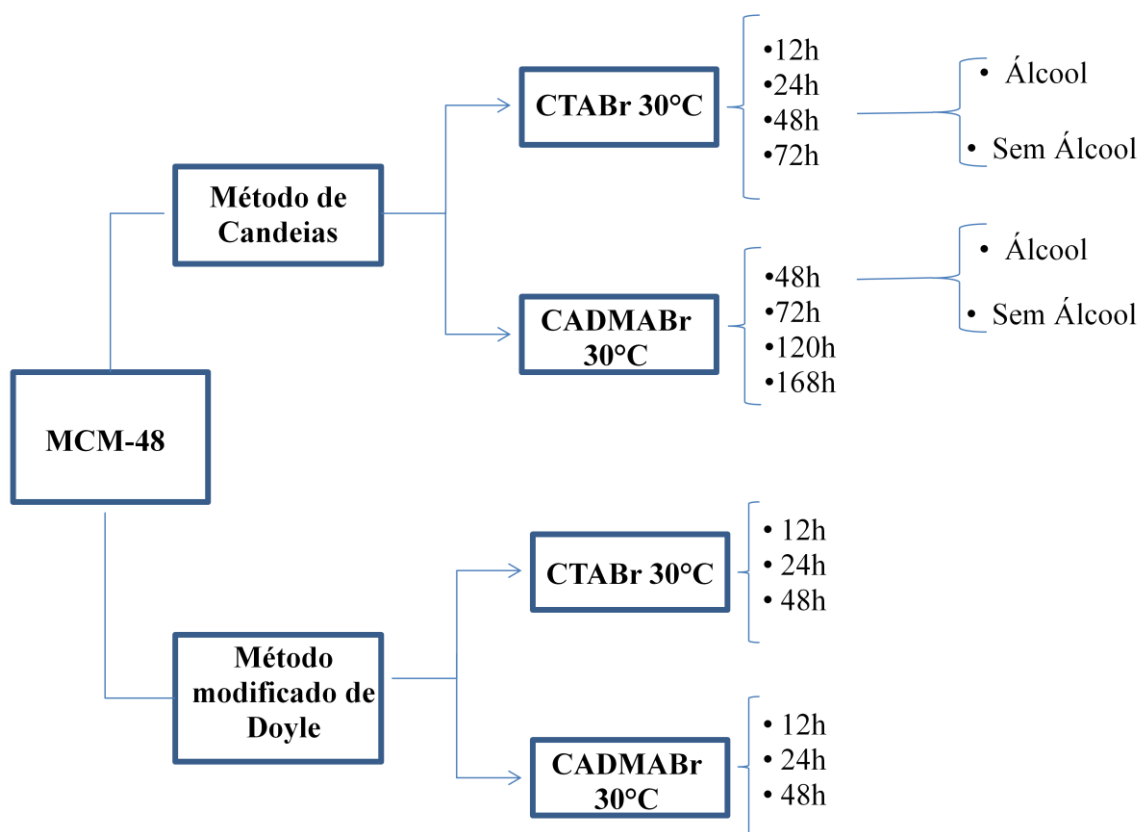


Figura 4.4. Fluxograma de síntese das sílicas usando CADMABr e CTABr.

4.3 Testes de polimerização

4.3.1 Solubilidade dos iniciadores

A quantidade de iniciador reportado na literatura segue uma proporção mássica de 0,1 a 1,0% em relação à massa de monômero (WICKS et al., 2007).

Para confirmar a quantidade que seria adicionada aos testes de polimerização do grupo alila, realizou-se a determinação da solubilidade, em diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C), para dispersões coloidais na concentração da síntese da sílica mesoporosa MCM-41 (método de Schumacher, Grün e Unger (1999)).

Iniciadores organossolúveis, como a benzoína (sensível à radiação ultravioleta) e o AIBN (sensível ao calor), foram utilizados. Em um béquer contendo água deionizada e CADMABr nas proporções da síntese da MCM-41, foram adicionadas pequenas quantidades de iniciador a dispersão coloidal límpida e mantendo sob constantemente agitação até atingir sua saturação (momento em que se adiciona uma pequena quantidade de iniciador e não há a mais a formação de uma dispersão coloidal límpida).

4.3.2 Polimerização usando fotoiniciador

Os testes de polimerização foram realizados com dispersões coloidais contendo CADMABr, água deionizada, na proporção molar estabelecida pelo método de Schumacher, Grün e Unger (1999), e adição do fotoiniciador escolhido (benzoína) com quantidade estabelecida pelo teste de solubilidade. Para que a formação de radicais da molécula de benzoína fosse iniciada, utilizou-se a radiação ultravioleta (MCGRATH; DRUMMOND, 1996). Para isso, utilizou-se uma caixa revestida com papel alumínio, para a melhor propagação da radiação, contendo três lâmpadas de vapor de mercúrio Philips (15 W cada) que produzem radiação em um comprimento de onda na faixa de 100 e 280 nm, correspondente ao UV-C. A Figura 4.5 apresenta a caixa para polimerização, no interior dela usou-se um termômetro para aferir a temperatura.

Os ensaios foram realizados da seguinte maneira: (i) preparou-se uma dispersão coloidal aquosa de CADMABr na composição de síntese, adicionou-se a benzoína; (ii) deixou-se a dispersão coloidal sob agitação até ficar límpida; (iii) Em seguida, submeteu-se à radiação ultravioleta durante 3 dias.



Figura 4.5. Caixa com lâmpadas ultravioletas UV-C.

4.3.3 Polimerização usando termoiniciadores

Os testes de polimerização com termoiniciadores foram realizados com as dispersões coloidais contendo CADMABr, água deionizada, na proporção molar estabelecida pelo método Schumacher, Grün e Unger (1999), e o termoiniciador escolhido (AIBN, persulfato de amônio, persulfato de potássio ou peróxido de hidrogênio - H_2O_2), com quantidade estabelecida pelo teste de solubilidade. Para que a formação de radicais livres das moléculas fosse iniciada, utilizou-se a estufa a 60 °C como fonte de calor. A temperatura escolhida foi

baseada no tempo de meia vida do AIBN, já mencionado na revisão bibliográfica. As amostras permaneceram na estufa durante três dias.

4.3.4 Polimerização usando radiação gama

Para a polimerização do CADMABr em dispersão coloidal e de sílicas contendo os CADMA⁺ já ocluído no poros, utilizou-se também a radiação gama gerada por um núcleo atômico.

Há fontes de radiação gama disponíveis em diferentes locais na região, como por exemplo, na Embrapa Instrumentação (São Carlos-SP), no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP- Piracicaba-SP) e no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP- São Paulo-SP). As fontes de radiação e taxas de exposição máximas variam em cada local, dependendo da quantidade de material radioativo disponível, como é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Locais que possuem fontes de radiação gama.

Locais	Fonte	Taxa de radiação máxima	Tempo de exposição (h/dia)
Embrapa Instrumentação (São Carlos-SP)	¹³⁷ Cs e o Amerício-241	0,0019 Gy/h	24 horas
CENA/USP- Piracicaba-SP	Gammacell* ⁶⁰ Co	0,3 kGy/h	24 horas
IPEN/USP- São Paulo-SP	⁶⁰ Co	12 kGy/h	8 horas

* gammacell: irradiador compacto

A radiação gama gerada pela fonte ⁶⁰Co é altamente utilizada para polimerização de um surfactante semelhante ao CADMABr (PALEOS; DAIS; ANGELOS MALLIARIS, 1984; SOLTERO et al., 1999; TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992), principalmente por ser uma onda de alta frequência, curto comprimento e alto poder de penetração. De acordo com a literatura, as taxas utilizadas variaram de 1 a 6,84 kGy/h durante um tempo máximo de 15 horas (dose total entre 15 e 102 kGy). Além disso, vale destacar que esses trabalhos relatados na literatura utilizaram doses relativamente baixas por limitações dos equipamentos

disponíveis. Entretanto, tais limitações não se aplicam a esse trabalho. Dentre os possíveis locais para a exposição à radiação gama, o IPEN/USP foi escolhido devido à possibilidade de obter doses de radiação elevadas.

O procedimento de polimerização foi realizado no Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR)/IPEN. O esquema do irradiador encontra-se detalhadamente no Apêndice D. Esta instalação possui aproximadamente 130 kCi (um Curie (Ci) é mais ou menos a atividade de 1 grama do isótopo rádio: $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10}$ decaimentos por segundo) do radioisótopo ^{60}Co , com capacidade de processamento semi-industrial. A exposição foi realizada com doses totais de 16, 48, 88, 128 e 160 kGy, para posterior construção da curva de polimerização do surfactante. Foram escolhidas doses maiores do que as relatadas na literatura (PALEOS; DAIS; ANGELOS MALLIARIS, 1984; SOLTERO et al., 1999; TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992), para verificar a dose máxima que o surfactante pode ser submetido sem que haja degradação do material.

Preparou-se dispersões coloidais contendo CADMABr, água deionizada nas mesmas proporções molares utilizadas para síntese da MCM-41 pelo método de Schumacher, Grün e Unger (1999) e com acréscimo de iniciador (AIBN) na quantidade estabelecida pelo teste de solubilidade, agitou-se a 30 °C até a dispersão coloidal permanecer límpida e colocou nas ampolas de vidro borossilicato feitas no Departamento de Química da UFSCar, como mostra a Figura 4.6.

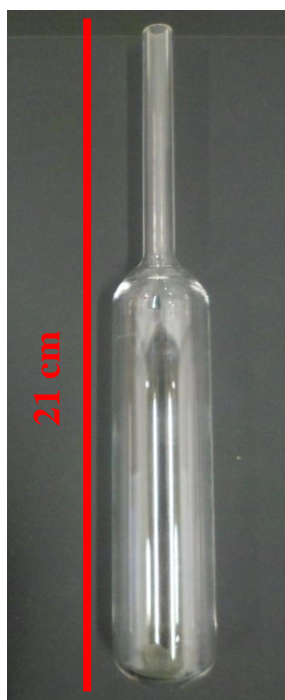


Figura 4.6. Ampola de vidro usada para amostras sólidas e líquidas.

Além das amostras líquidas, sintetizaram-se três gramas de cada amostra sólida usando o método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) a 30 °C e 70 °C ambos com 2 horas de agitação, com e sem adição de iniciador (AIBN). Com a ajuda de um funil, essas amostras foram colocadas dentro das ampolas de vidro. Feito isso, injetou-se nitrogênio durante 5 minutos no interior de todas as ampolas para retirada do oxigênio, já que o oxigênio presente nas amostras é um inibidor de polimerização, então as ampolas foram seladas, embaladas e enviadas para o IPEN. A Tabela 4.2 apresenta com detalhes as amostras submetidas à radiação gama. A nomenclatura admitida para as amostras em fase líquida e sólida foram:

- **DC** (Dispersão coloidal)_**CI** (com iniciador)_**N** (com N₂)_**16, 48, 88 , 128 ou 160** (dose de radiação utilizada)_**0,2** (concentração da solução).
- **S** (método de síntese Schumacher)_**CADMA** (Surfactante usado)_**30 ou 70 °C** (temperatura de síntese)_**2h** (tempo de síntese)_ **CI ou SI** (com ou sem iniciador) **_48, 128 ou 160** (dose de radiação utilizada).
- **S** (método de síntese Schumacher)_**DC88, DC128 ou DC160** (usando dispersão coloidal irradiada a 88, 128 ou 160 kGy)_**30** (temperatura de síntese)_**2h** (tempo de síntese).

Tabela 4.2. Amostras submetidas à radiação gama.

Amostra	Iniciador (AIBN)	Atmosfera	Dose de Radiação (kGy)	Composição molar de CADMA(%)	T _{síntese} (°C)
DC_CI_N_16_0,2	Sim	N ₂	16	0,2	30
DC_CI_N_48_0,2	Sim	N ₂	48	0,2	30
DC_CI_N_88_0,2	Sim	N ₂	88	0,2	30
DC_CI_N_128_0,2	Sim	N ₂	128	0,2	30
DC_CI_N_160_0,2	Sim	N ₂	160	0,2	30
S_CADMA_30°C_2h_SI_48	Não	N ₂	48	0,2	30
S_CADMA_70°C_2h_SI_48	Não	N ₂	48	0,2	70
S_CADMA_30°C_2h_SI_128	Não	N ₂	128	0,2	30
S_CADMA_30°C_2h_CI_128	Sim	N ₂	128	0,2	30
S_CADMA_30°C_2h_SI_160	Não	N ₂	160	0,2	30
S_CADMA_30°C_2h_CI_160	Sim	N ₂	160	0,2	30

4.4 Técnicas de caracterização

Utilizaram-se diferentes técnicas de caracterização para adquirir informações importantes para a conclusão do trabalho. Nesse tópico são descritas as caracterizações realizadas, equipamentos utilizados, condições e considerações.

4.4.1 Análise Química Elementar (CHN)

A análise química elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada no aparelho CHNS/O Analyser 2400, Série II da Perkin Elmer do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. O analisador das amostras opera a base de combustão dinâmica. Antes de ser introduzida no reator de combustão, a amostra é pesada em cápsula de estanho, conjuntamente com uma quantidade determinada de oxigênio. Após a combustão, os gases produzidos (N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2) são transportados através da superfície interior do reator de cobre, por corrente de Hélio, separados por coluna de CG e finalmente detectados por condutividade térmica (DCT).

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada para comprovação da formação do novo surfactante CADMABr.

4.4.2 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) foi realizada na linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP com medidas de ângulo de espalhamento variando de $0,1$ a 10° , sendo os limites dependentes da distância entre o detector e a amostra. As condições de análise utilizadas foram:

- Comprimento de onda, $\lambda=1,5498 \text{ \AA}$;
- Curta distância amostra-detector: $562,5359 \text{ mm}$;
- Taxa de aquisição para as amostras líquidas: 300 s (2x150) .

Prepararam-se três dispersões coloidais contendo o novo surfactante CADMABr e água deionizada e outras três dispersões coloidais contendo CTABr e água deionizada, ambas com proporções molares iguais a $0,1$, $0,2$ e $0,4\%$. Para realização da análise SAXS das amostras líquidas foi necessário $0,3 \text{ mL}$ de cada amostra, injetadas por uma seringa, para o preenchimento do porta amostras. O esquema está representado na Figura 4.7, na qual

formou-se um ambiente para a solução, colocando nos dois lados do porta amostras os itens em ordem: 1º teflon; 2º mica; 3º flange metálico.

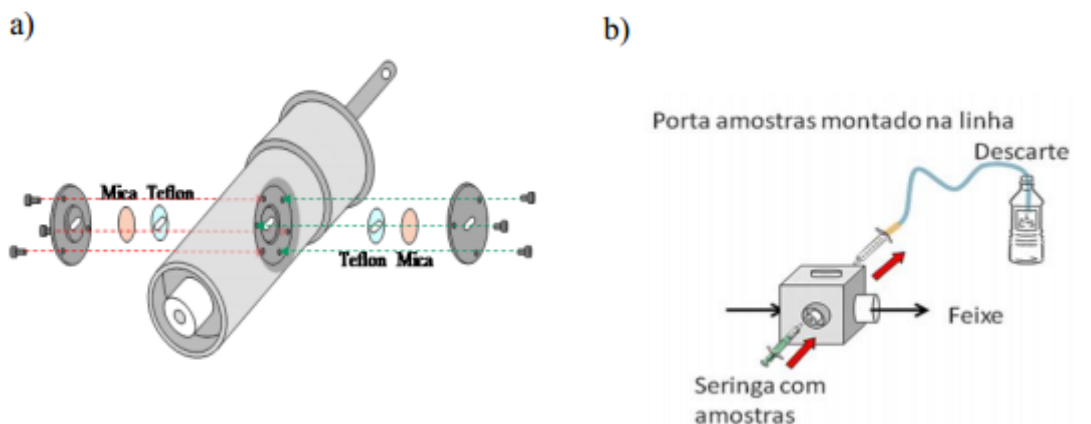


Figura 4.7. Montagem do equipamento para análise de amostras líquidas.

As curvas obtidas pelo SAXS são função da variação da intensidade de espalhamento $I(q)$ e do vetor espalhamento q . Com a equação de espalhamento (q) (Equação 4.2) e a equação de Bragg (Equação 4.3) determinou-se a equação para o cálculo da distância intermicelar (Equação 4.4) das amostras líquidas dos dois surfactantes. Sendo 2θ o ângulo de espalhamento em relação à direção da radiação incidente e λ o comprimento da radiação utilizada:

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

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Equação 4.3}$$

$$d_{intermicelar} = \frac{2 \cdot \pi}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 4.4}$$

4.4.3 Difratomia de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi essencial para identificar a presença dos picos característicos das estruturas MCM-41 e MCM-48 nas sílicas sintetizadas por diferentes métodos, já citados, usando o CTABr e o CADMABr como surfactante. Para essa

análise utilizou-se um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação $K\alpha$ do Cu (40 kV, 40 mA), velocidade do goniômetro de 0,5 °/min e faixa de varredura de $1 < 2\theta < 10^\circ$ localizado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. O método utilizado foi o de pó, compactado em porta amostra.

Segundo Brinker (1996), o número de picos obtidos no difratograma de raios X para a CTA-MCM-41 refere-se a um parâmetro relacionado ao ordenamento do material, pois a presença de estruturas formadas por canais hexagonais ordenados fornece mais picos em relação às estruturas com canais dispostos desordenadamente (Figura 3.5).

A difração produz um máximo de interferência de ordem “n” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg (Equação 4.5). A Lei de Bragg considera apenas a distância interplanar entre planos (hkl) os quais perfazem um ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao ângulo do feixe refratado (CULLITY, 1967).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{Equação 4.5}$$

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

Partindo da Equação 4.5 para calcular a distância interplanar relativa ao plano característico dos catalisadores, em nanômetros (nm), obteve-se a Equação 4.6.

$$d_{100} = \frac{0,15418}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad \text{Equação 4.6}$$

Os parâmetros estruturais do arranjo hexagonal são apresentados na Figura 4.8:

- d_{100} : distância interplanar entre os planos (100), obtida através da Lei de Bragg;

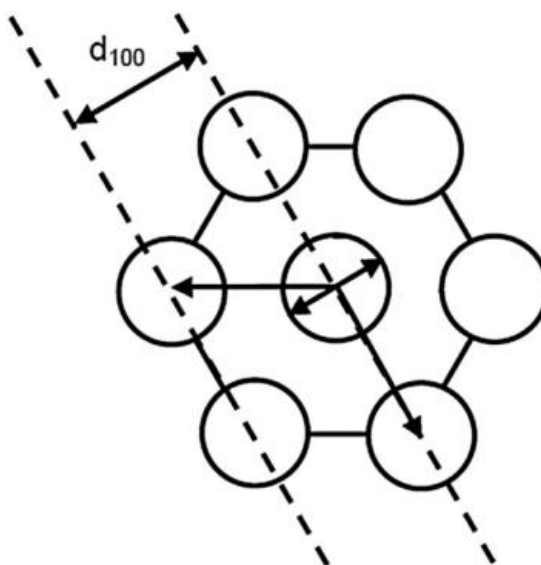


Figura 4.8. Parâmetros estruturais do arranjo mesoporoso hexagonal (ARAUJO et al., 2013).

Com a técnica de difratometria de raios X (DRX) também é possível determinar o grau de organização relativo (GO%) dos distintos catalisadores sintetizados, adicionando uma proporção mássica de 25% de um padrão interno (zeólita comercial com estrutura MFI) em todas as amostras. Com a adição do padrão interno foi possível realizar uma comparação entre os diversos difratogramas obtidos, pois os dois primeiros picos característicos da fase MFI surgem em $2\theta \sim 7,9$ e $8,8^\circ$ e, desse modo, não prejudicam a visualização dos picos principais da MCM-41 e MCM-48 que estão localizados abaixo desses valores. Utilizou-se a Equação 4.7 para o cálculo do grau de organização, levando em consideração a altura do pico de maior intensidade em relação ao plano de difração (hkl) da amostra (H_A) e a altura do pico do padrão interno da mesma amostra (h_{MFI}), como mostra a Figura 4.7. As alturas H_p e h_p referem-se à amostra padrão (CTA-MCM-41 (CTA_MCM_41_30°C_2h) sintetizada pelo Método de Schumacher e a amostra de CTA-MCM-48 (C_CTA_30°C_72h) sintetizada pelo Método de Candeias).

$$GO = \left(\frac{H_A / h_{MFI}}{H_p / h_p} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.7}$$

O pico de maior intensidade da MCM-41 refere-se ao plano (100) e para a MCM-48 o plano (211).

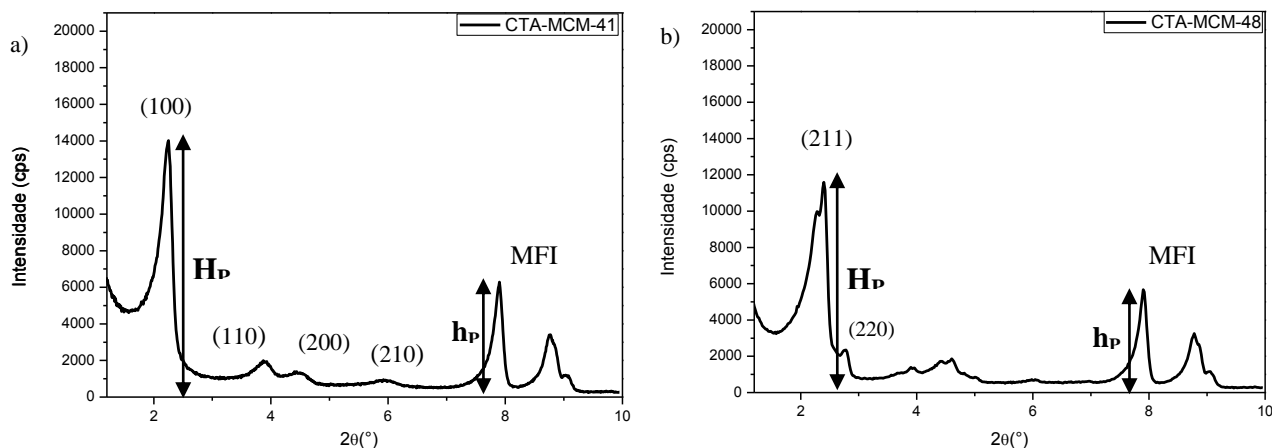


Figura 4.9. Difrátogramas de raios X das amostras padrão usadas no cálculo do GO (%):

(a) CTA-MCM-41; e (b) CTA-MCM-48.

4.4.4 Termogravimetria (ATG)

Termogravimetria (ATG) de alguns catalisadores sintetizados com CTABr e com CADMABr, sem uso na reação catalítica e após o quarto reuso, foram realizadas com o intuito de quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos. A análise foi feita em um equipamento Shimadzu e modelo DTG-60H instalada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat)-UFAL. Pesou-se aproximadamente 10 mg de amostra, em um cadinho de alumina, e aqueceu da temperatura ambiente até 850 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera oxidante (ar sintético) a 40 mL.min⁻¹.

A realização da análise térmica permite monitorar a perda de massa ao longo do tempo e/ou temperatura sob uma atmosfera específica. Duas curvas são obtidas a partir dessa análise, a curva termogravimétrica e a curva correspondente da sua primeira derivada. Essa curva indica a faixa de temperatura de cada região de decomposição do material auxiliando no tratamento dos dados.

4.4.5 Fisissorção de nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio (adsorção/dessorção) contribuiu para determinar a área específica dos catalisadores contendo os cátions orgânicos (não calcinados). 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 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 (BRUNAUER, EMMET; TELLER, 1938).

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a realização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível determinar a morfologia das sílicas sintetizadas com CTABr e CADMABr, e também dessas sílicas após a reação catalítica. Além disso, foi possível verificar possíveis alterações na morfologia das amostras irradiadas com raios gama a uma dose total de 48 kGy. A análise foi realizada no microscópio da marca FEI Company modelo Magellan 400 L, operando a 25 Kv do Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE/DEMA da Universidade Federal de São Carlos.

Para a preparação das amostras, uma pequena quantidade de material foi suspensa em acetona, deixou-se em ultrassom por uma hora e gotas foram depositadas no porta amostra polido de alumínio, as amostras ficaram no dessecador por vinte e quatro horas a temperatura ambiente. As micrografias foram coletadas variando a distância entre feixe e a amostra (2,2 a 3,7 mm) e ampliações (20 e 100 mil vezes).

4.4.7 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%.

Neste trabalho, RMN ^{13}C foi realizada para confirmar a formação do novo surfactante sintetizado e para obter de forma quantitativa a conversão da polimerização das dispersões coloidais das sílicas, contendo o CADMABr, expostas à radiação gama. Para isso utilizou-se o equipamento, dedicado a amostras sólidas e polímeros em solução, 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. As análises foram realizadas a 25 °C e utilizando água deuterada como solvente para as amostras líquidas.

O espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção versus suas intensidades. Para identificar cada pico do espectro obtido, teve-se o auxílio da Tabela 4.3 com os deslocamentos químicos teóricos de cada carbono presente no CADMABr. Cada carbono do CADMABr foi identificado e os picos puderam ser quantificados devido ao alto tempo de acúmulo de dados.

Tabela 4.3. Deslocamento químico dos grupos do CADMABr (SILVERSTEIN et al., 2006).

RMN de C ¹³	δppm
R-CH₃	5-20
R-CH₂-R'	20-30
CH₂=CH-CH₂-N≡	50-70
R₂C=CR₂	100-160
CH₃-NR₃	40-60
—CH	60-35

Após obter os espectros das dispersões coloidais de CADMABr e identificar os picos, realizou-se a integração dos picos, que indica o número relativo de prótons que dá origem a cada sinal (SILVERSTEIN et al., 2006). Com essa informação foi possível calcular o conversão da polimerização utilizando a Equação 4.11 e a relação que há entre os dois átomos de carbono da dupla ligação do surfactante e os dois carbonos no grupo metil ligado ao nitrogênio (2C= : 2CH₃).

$$a = \frac{A2_i}{A1_i - x} \begin{cases} A1_i = 2 \\ A2_i = 2 \end{cases} \quad \text{Equação 4.8}$$

Substituindo o valor das áreas:

$$a = \frac{2}{2-x} \quad a = 1 \text{ quando } x = 0 \quad \text{Equação 4.9}$$

Isolando o x:

$$x = \frac{2 \times (a - 1)}{a} \quad \text{Equação 4.10}$$

Substituindo o valor de x na equação a baixo:

$$y = \frac{x}{2} \times 100 \quad \text{Equação 4.11}$$

Sendo:

a: razão entre as áreas do picos de C=C ($A_1=2$) e CH₃ ($A_2=2$);

x: quantidade de C=C consumidos;

y: conversão da polimerização (%);

4.5 Avaliação Catalítica

Após a síntese e caracterização dos novos catalisadores sintetizados com Brometo de Cetilalildimetilamônio (CADMABr) e o material padrão com Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTABr), utilizou-se esses catalisadores na reação modelo de transesterificação para avaliação da atividade e estabilidade catalítica. A reação ocorre entre um monoéster simples (acetato de etila) e o metanol, representada na Figura 4.10:

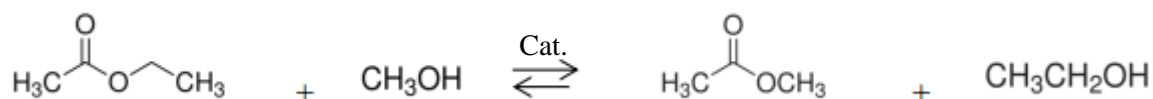


Figura 4.10. Reação modelo de transesterificação de monoéster.

Para essa avaliação catalítica foi escolhido um reator batelada encamisado para circulação de água aquecida na temperatura da reação (50 °C). O reator possui 100 mL de capacidade volumétrica e em sua parte superior acopla-se um condensador de vidro resfriado (~17 °C) para recuperação de vapores como pode-se ver na Figura 4.11. Para a avaliação da

estabilidade catalítica, realizaram-se quatro usos para cada catalisador, a cada uso retirou-se uma alíquota da mistura líquida para análise cromatográfica, sendo o catalisador filtrado, lavado com acetato de metila e seco a 50 °C. A seguir, uma amostra de catalisador é separada para caracterizações de modo a avaliar as mudanças ocorridas durante a reação, a cada uso. No apêndice C encontra-se o procedimento detalhado utilizado nesse trabalho para o cálculo da conversão do acetato de etila.

As condições reacionais escolhidas foram:

- Temperatura: 50 °C;
- Razão molar metanol /acetato de etila: 2/1;
- Percentagem mássica de catalisador: 4,0%;
- Tempo de reação: 30 minutos;
- Quantidade de Reusos: 4.

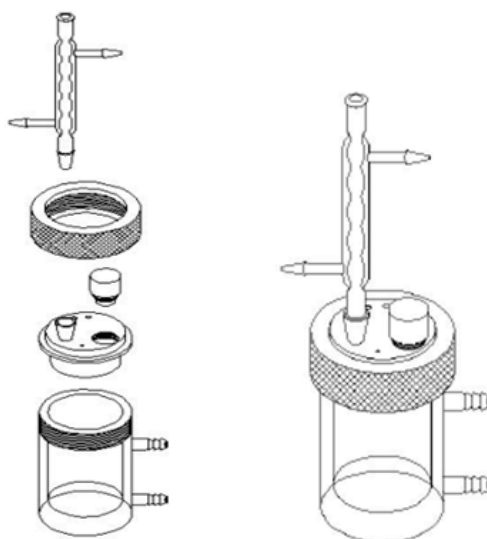


Figura 4.11. Reator utilizado para avaliação catalítica (MARTINS et al., 2006).

A análise dos produtos da reação de transesterificação foi realizada por cromatografia gasosa, no cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com detector de ionização de chama (FID) e coluna cromatográfica capilar RTX (30m x 0,25m x 0,25µm: fase estacionária polietilenoglicol) da Restek. É operado por computador contendo o programa GC Solution, que permitiu processar a análise de picos cromatográficos. A mistura é injetada manualmente em triplicata com uma seringa contendo 1 µL de amostra e é vaporizada (injetor split) na coluna cromatográfica cujas condições se encontram na Tabela 4.4:

Tabela 4.4: Configuração do Cromatógrafo.

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos, tanto de síntese do surfactante e sílicas quanto de caracterização.

5.1 Síntese do surfactante CADMABr

A síntese do novo surfactante Brometo de Cetilalildimetilamônio (CADMABr) foi realizada, como descrito no item 4.1 de materiais e métodos, através de uma reação de quaternização entre o brometo de alila e N,N-Dimetil hexadecilamina (PALEOS; DAIS; ANGELOS MALLIARIS, 1984). A literatura não menciona o tempo e a temperatura da reação de quaternização, por isso nesse trabalho foi escolhida uma temperatura próxima à temperatura de ebulição do brometo de alila (reagente mais volátil), cerca de 65 ± 1 °C, e um tempo de reação variando de 30 minutos a 6 horas.

Para encontrar as melhores condições de síntese com alto rendimento em pó, realizaram-se diversos testes, entre eles avaliou-se a reação com quatro horas de agitação, 25% de excesso de brometo de alila e usando dois solventes diferentes (acetato de etila e acetonitrila) com e sem resfriamento (1 hora) após o término da reação. A Figura 5.1 mostra os resultados obtidos.

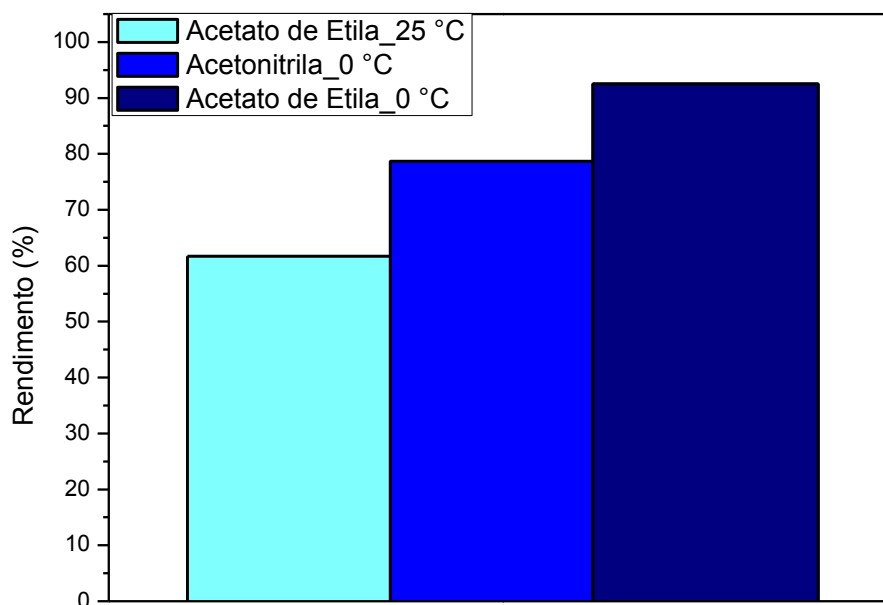


Figura 5.1. Rendimento de CADMABr para reação com 25% de excesso de Brometo de alila e 4 horas de reação.

Para a amostra com resfriamento (0 °C), o rendimento chega a 92,5% quando o acetato de etila é usado como solvente e usando acetonitrila nas mesmas condições o rendimento obtido é apenas 78,7%. O resfriamento mostrou-se essencial para obter altos rendimentos com o solvente acetato de etila, já que sem esse processo obteve-se uma redução de 30,8% no rendimento final.

Fixando o tempo de reação em quatro horas e variando o excesso de brometo de alila para reações em acetato de etila e acetonitrila foi possível obter as curvas apresentadas na Figura 5.2.

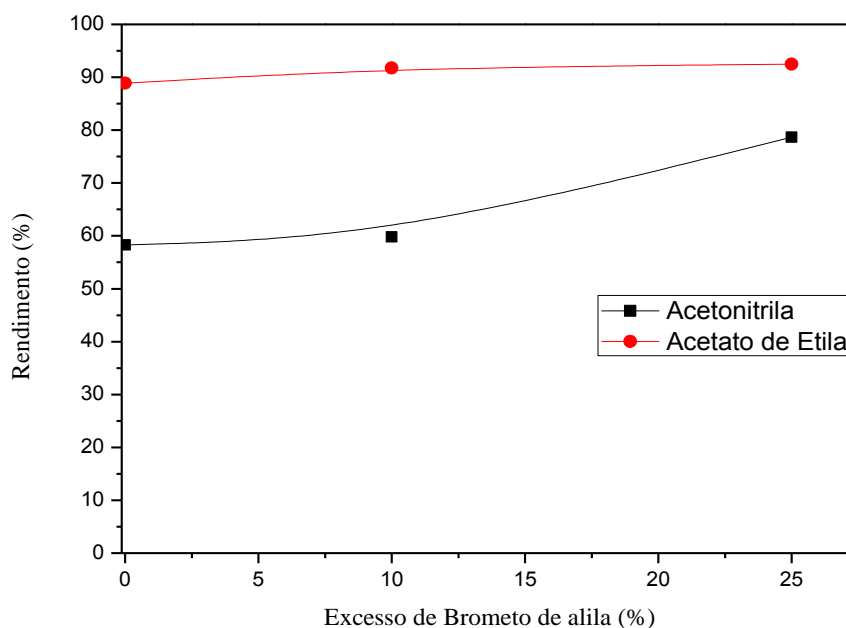


Figura 5.2. Variação do excesso de Brometo de Alila e a influência do solvente.

A linha de tendência das reações usando o acetato de etila como solvente é praticamente constante e com rendimentos superiores aos da curva obtida para o outro solvente. Esse fato ocorre devido a menor polaridade do acetato de etila em relação à acetonitrila. Para as reações com acetato de etila é viável realizar a reação sem excesso de brometo, pois se tem rendimentos próximos a 90%, assim como os testes com excesso. Com acetonitrila o rendimento tende a melhorar à medida que o excesso de brometo de alila aumenta, chegando a cerca de 80%, valor esse inferior ao obtido com acetato de etila.

Com as melhores condições obtidas até o momento, usando acetato de etila e sem excesso de brometo, realizou-se um último experimento para avaliar se seria necessário um tempo de reação tão longo para a formação do CADMABr com rendimento elevado. Para as reações em questão temos o resultado apresentado na Figura 5.3.

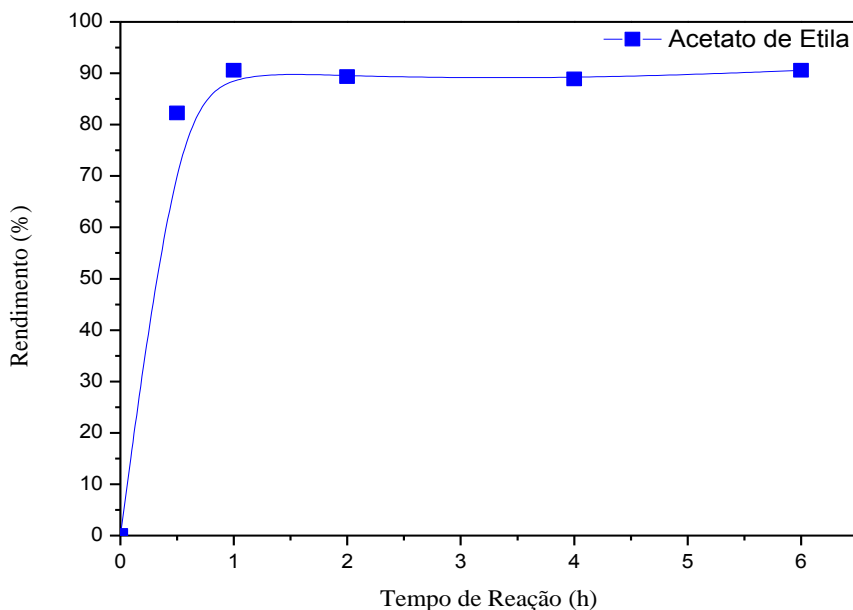


Figura 5.3. Rendimentos de CADMABr obtidos com a variação do tempo reacional.

Apenas com trinta minutos de reação a 65 °C e agitação constante, já foi possível obter um rendimento de 82,3% e com uma hora de reação chegou-se ao rendimento máximo, permanecendo praticamente constante em tempos de reação maiores.

Paleos, Dais e Angelos Malliaris (1984) mencionam que a formação de um surfactante semelhante ao CADMABr, o brometo de alildimetildodecilamônio (ADDABr), ocorre imediatamente quando realizado em acetato de etila e 25% de excesso de brometo de etila, o que também foi verificado nos experimentos apresentados nesse trabalho para as reações sem excesso, com 10% e 25% de excesso de brometo de alila. Ao adicionar os reagentes aos 25 mL de solvente presente no balão, ainda sem agitação e a 25 °C, em poucos minutos há a formação de um precipitado branco, colocado o balão no sistema a 65 °C, com agitação e acoplado ao refluxo o precipitado solubiliza e volta a aparecer em maior quantidade quando deixado à temperatura ambiente e depois ao resfriar por uma hora (0 °C). O autor não menciona o rendimento obtido, dificultando a comparação.

5.1.1 Análise Química Elementar (CHN)

A análise química elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada após as sínteses do novo surfactante para comprovar sua formação, seguindo o método apresentado no item 4.4.1. O resultado foi obtido em porcentagem mássica (Tabela 5.1). Para comparação, as porcentagens mássicas teóricas estão na mesma tabela.

Tabela 5.1. Resultado de CHN do CADMABr.

Amostra	N m/m%	C m/m%	H m/m%
% teórica*	3,34	61	10,6
CADMABr_Acetato de Etila_s/e_1h	3,10	61,24	11,33

* $MM_{\text{CADMABr}}: 390,5 \text{ g.mol}^{-1}$

A nomenclatura utilizada para a amostra sintetizada pode ser bem descrita seguindo a Figura 5.4.

**Figura 5.4.** Nomenclatura das amostras de síntese do CADMABr.

Para obter a quantidade de bromo da amostra (Br) somou-se a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio e subtraiu de 100%. Com a massa molecular de cada átomo calculou-se o número de mols explicitada na Tabela 5.2 em relação ao nitrogênio. O resultado abaixo foi a média de duas análises e comprova a formação do CADMABr, com fórmula molecular $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{BrN}$ e portanto razão carbono/nitrogênio igual a 21. A diferença obtida na quantidade de hidrogênio é devida sua baixa densidade e difícil detecção.

Tabela 5.2. Resultado de CHN do CADMABr em número de átomos.

Amostra	N° Átomos			
	N	C	H	Br
Valor teórico	1	21	44	1
CADMABr_Acetato de Etila_s/e_1h	1	20,5	45,5	1,2

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

A ressonância magnética nuclear de ^{13}C da mesma amostra também confirma a formação do CADMABr, no espectro observou-se que cada átomo de carbono da origem a um pico, com deslocamento químico que depende da sua vizinhança, Figura 5.5. Para confirmação foi identificado cada pico em um dado deslocamento químico (ppm), usando a Tabela 4.3 apresentada no item 4.4.7, como mostra a Figura 5.6.

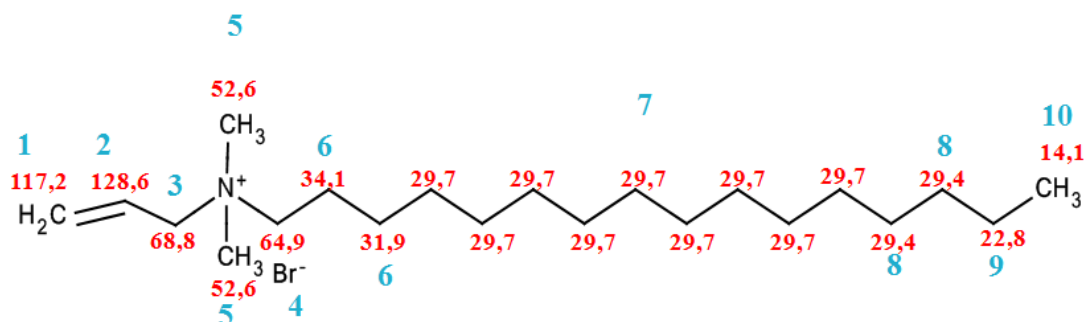


Figura 5.5. Identificação dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono presentes no CADMABr

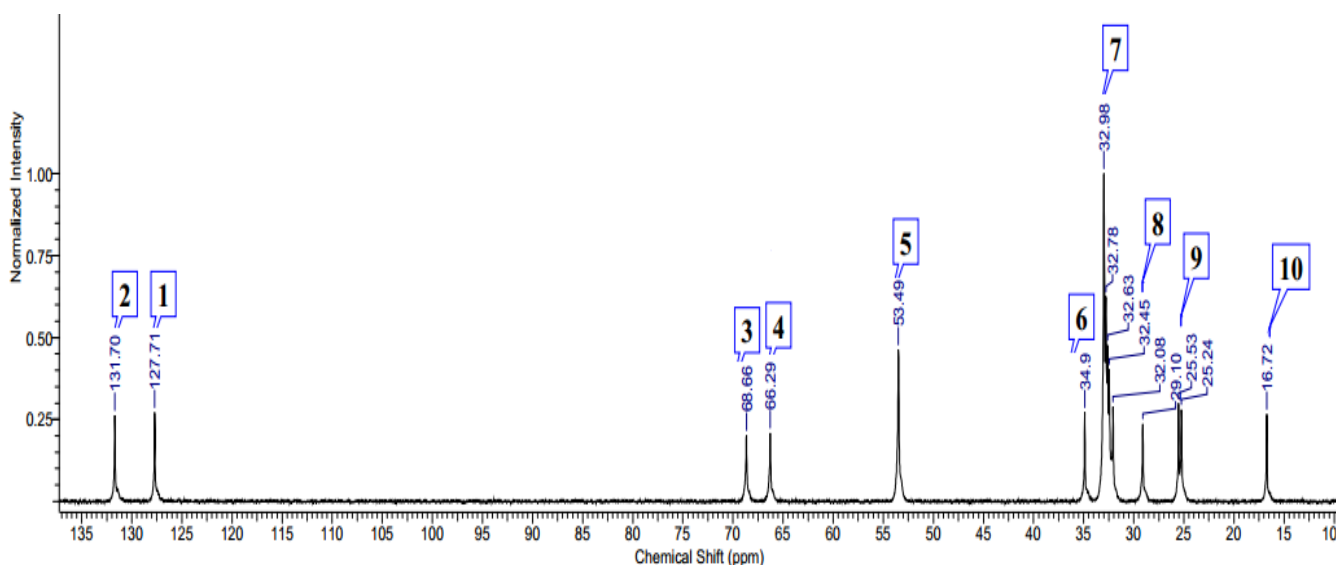


Figura 5.6. RMN ^{13}C do precipitado obtido pelo método de síntese do CADMABr.

O espectro de RMN ^{13}C do CADMABr pode ser comparado ao espectro (Figura 5.7) obtido por Paleos, Dais e Angelos Malliaris (1984) para o ADDABr (Brometo de alildimetildodecilamônio), apesar da figura original não apresentar o deslocamento químico (ppm) no eixo. Comparando a quantidade dos picos e a identificação de cada um nota-se que são praticamente os mesmos, a diferença se encontra na intensidade dos picos devido a diferença no acúmulo de sinal e o equipamento usado, principalmente o pico 7 que representa nove carbonos da cadeia carbônica do CADMABr e esse mesmo pico representa apenas 5 carbonos da cadeia do ADDABr.

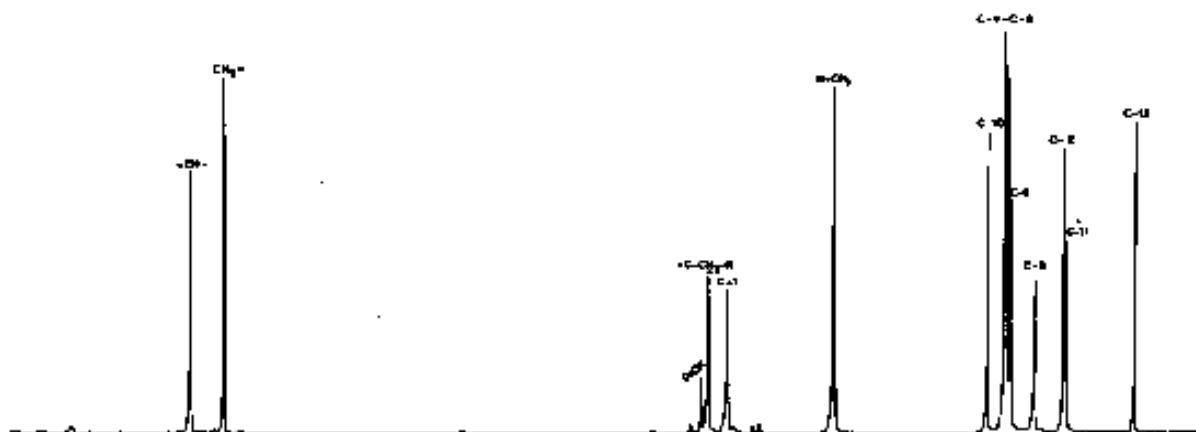


Figura 5.7. RMN ^{13}C obtido do ADDABr, similar ao CADMABr (PALEOS; DAIS; ANGELOS MALLIARIS, 1984).

5.1.3 Espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS)

Com o intuito de comparar o surfactante CTABr e o novo surfactante CADMABr em fase líquida, se há formação de micelas e o efeito da concentração nos espectros gerados, realizou-se a caracterização por espalhamento de raios X a ângulos pequenos (SAXS) das dispersões coloidais em diferentes composições molares desses surfactantes (0,1%, 0,2% e 0,4%). O resultado está na Figura 5.8.

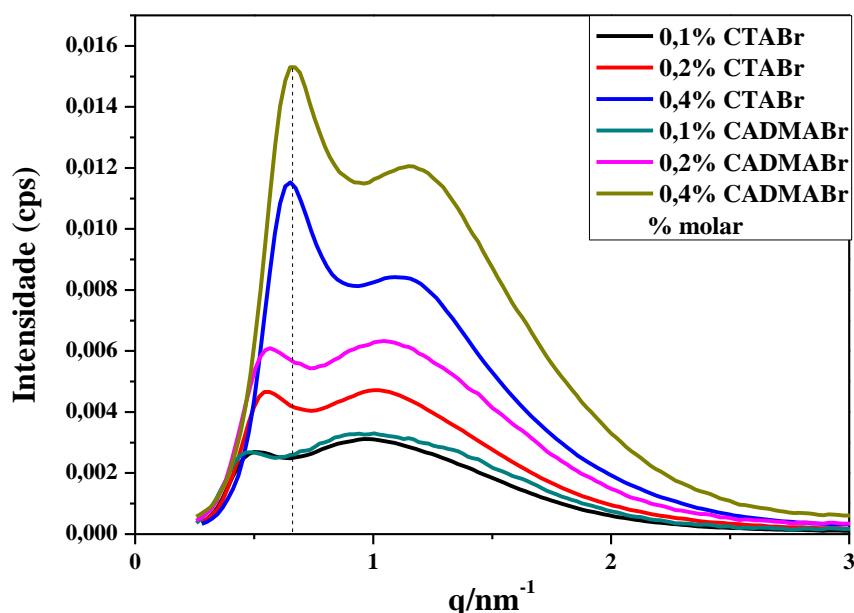


Figura 5.8. Espectros de SAXS para diferentes concentrações molares de CADMABr e CTABr em água.

Os espectros gerados são praticamente idênticos para a menor concentração molar de CTABr/H₂O e CADMABr/H₂O e a partir da composição igual a 0,2% molar, começam a apresentar dois picos bem definidos. Os espectros das dispersões coloidais contendo o CADMABr possuem maior intensidade quando comparados ao das dispersões coloidais de CTABr. Além disso, observa-se um deslocamento para vetores de espalhamento maiores à medida que se aumenta a concentração dos surfactantes, indicando maior formação de micelas.

Segundo a literatura (ASWAL et al., 2004), o primeiro pico refere-se ao espalhamento de raios X devido à presença das micelas, enquanto o segundo pico refere-se ao espalhamento provocado devido aos íons brometo que circundam as micelas. O perfil de uma curva de SAXS do CTABr em água com concentração de 100mM (~36% p/p) está representado na Figura 5.9.

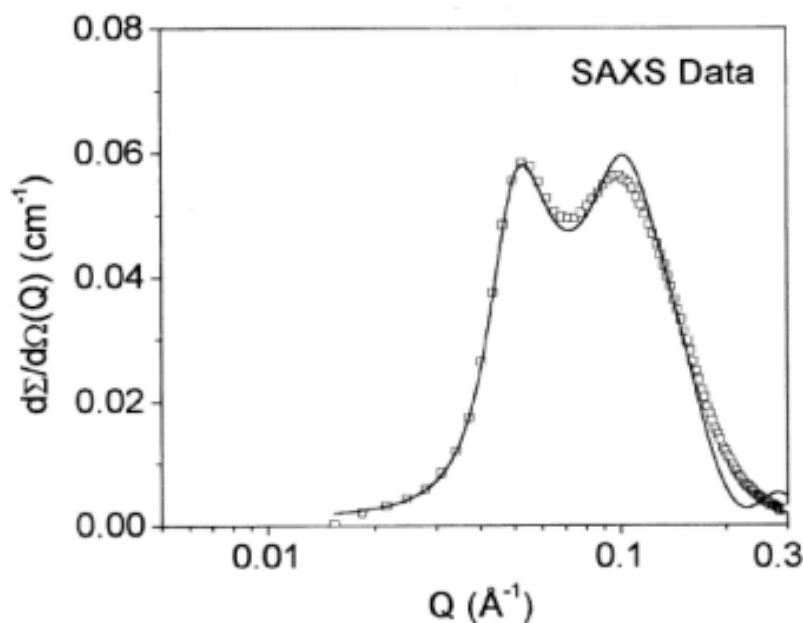


Figura 5.9. Espectro de SAXS de uma dispersão coloidal de CTABr (ASWAL et al., 2004).

Com esses dados, pode-se comparar os dois surfactantes (CTABr e CADMABr) a partir do cálculo da distância intermicelar (ASWAL; GOYAL, 1998), usando a Equação 4.4, a qual determina a distância média entre as micelas formadas em ambas às dispersões coloidais. A Tabela 5.3 contém esses valores calculados.

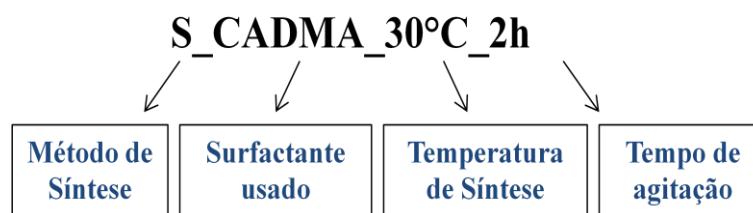
Tabela 5.3. Distâncias intermicelares calculadas com os dados de SAXS.

Distância Intermicelar			
Concentrações CADMABr/água	0,1%	0,2%	0,4%
$q_{\text{máx}}(\text{nm}^{-1})$	0,48	0,57	0,66
$d_{\text{intermicelar}}(\text{nm})$	12,97	11,05	9,50
Concentrações CTABr/água	0,1%	0,2%	0,4%
$q_{\text{máx}}(\text{nm}^{-1})$	0,49	0,56	0,65
$d_{\text{intermicelar}}(\text{nm})$	12,84	11,25	9,63

Na Tabela 5.3, observa-se que a distância intermicelar diminui à medida que aumenta a concentração molar dos surfactantes, comprovando o efeito esperado. Com o aumento da concentração molar de surfactante há formação de uma maior quantidade de micelas diminuindo a distância entre os centros. A distância intermicelar para as dispersões coloidais de ambos os surfactantes (CTABr e CADMABr) segue a mesma tendência e mínima variação. Esse fato ocorre devido a pequena modificação na estrutura do CTABr para obter o CADMABr (um grupo metil da cabeça hidrofílica foi substituído por um grupo alila).

5.2 Síntese das sílicas mesoporosas

As sínteses foram realizadas como descrito no item 4.2, em diferentes condições, usando o surfactante originalmente mencionado nos devidos artigos (CTABr) e também o novo surfactante sintetizado (CADMABr). As amostras foram nomeadas de modo a facilitar o entendimento das condições de síntese, como o exemplo da Figura 5.10:

**Figura 5.10.** Nomenclatura das sílicas mesoporosas sintetizadas.

5.2.1 Método modificado de Schumacher:

Para as sínteses realizadas pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999), sem adição de álcool (54 mols de etanol) e modificando o surfactante CTABr pelo

CADMABr, obtiveram-se difratogramas a baixo ângulo típicos da estrutura MCM-41. O difratograma característico da MCM-41 apresenta quatro picos bem definidos, cada pico é identificado como as reflexões dos planos (100), (110), (200) e (210).

A Figura 5.11 mostra os difratogramas obtidos para as sínteses usando o CADMABr como surfactante, realizadas a 30 °C e variando o tempo de agitação de 2 a 48 horas.

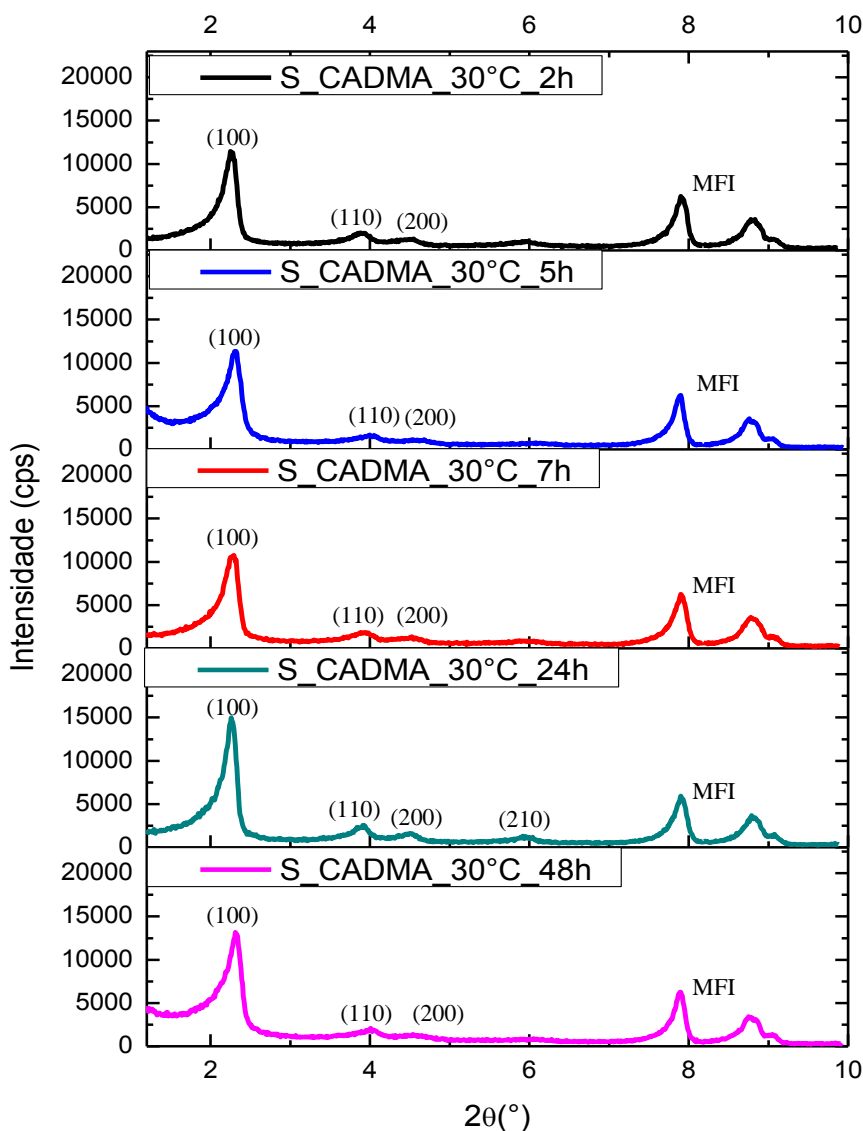


Figura 5.11. Difratogramas de raios X para síntese a 30 °C com CADMABr.

À medida que se aumenta o tempo de agitação das amostras tem-se o aumento da intensidade do pico do plano de difração (100) até uma intensidade máxima, obtida com 24 horas de agitação. Comparando os difratogramas das amostras obtidas com 2 horas de agitação CADMA-MCM-41 e CTA-MCM-41 (Figura 5.12) percebe-se que possuem intensidades próximas (em torno de 11000 cps) e posição do pico referente ao plano (100)

com mesmo valor de 2θ , explicitado na Tabela 5.4. À distância interplanar (d_{100}) foi calculada usando a Equação 4.6.

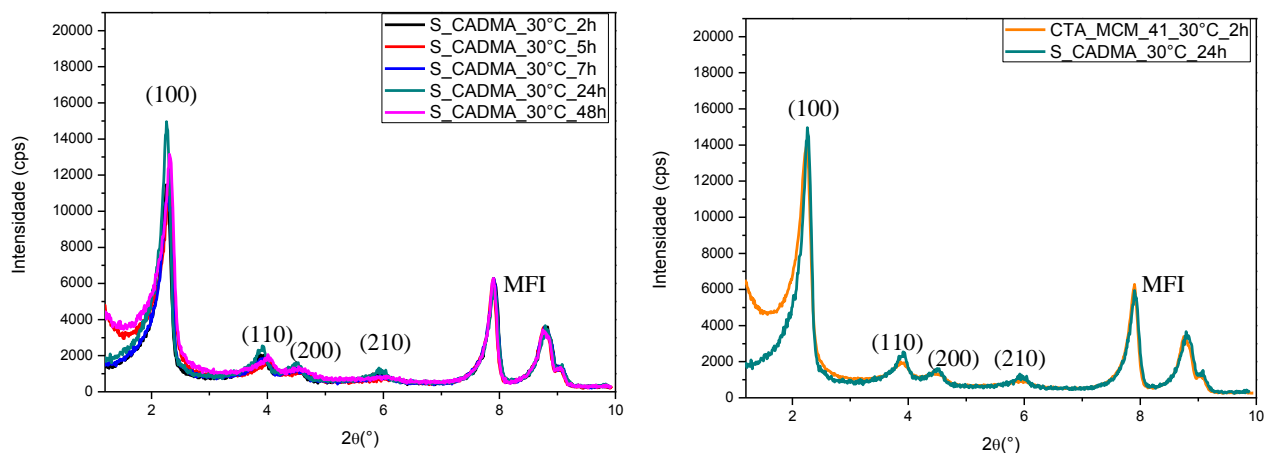


Figura 5.12. Comparação dos difratogramas de raios X da MCM-41 com CTA e CADMA.

Tabela 5.4. Parâmetros estruturais calculados pela da técnica de DRX.

Testes	Sílicas Mesoporosas	2θ (°)	d_{100} (nm)	GO (%)
Padrão: CTA_MCM_41_30°C_2h	CTA-MCM-41	2,25	3,93	100
S_CADMA_30°C_2h	CADMA-MCM-41	2,25	3,93	81,8
S_CADMA_30°C_5h	CADMA-MCM-41	2,32	3,81	80,9
S_CADMA_30°C_7h	CADMA-MCM-41	2,29	3,86	76,9
S_CADMA_30°C_24h	CADMA-MCM-41	2,3	3,84	110,7
S_CADMA_30°C_48h	CADMA-MCM-41	2,31	3,82	93,9

As amostras sintetizadas com 2 horas de agitação não apresentam deslocamento do pico principal do plano (100) e à medida que há o aumento do tempo de agitação, a distância interplanar tende a diminuir em relação ao padrão. O grau de organização das amostras (GO(%)) foi calculado pela Equação 4.7 usando a intensidade do pico principal do plano (100) da amostra padrão e da amostra analisada. Percebe-se que o grau de organização da síntese realizada com o tempo de 24 horas foi cerca de 11% maior que a amostra padrão CTA-MCM-41 e as demais amostras tiveram GO (%) entre 80 e 90%.

A Figura 5.13 apresenta as isotermas de fisissorção de N₂ obtidas a partir da sílica sintetizada com CADMABr (S_CADMA_30°C_2h), sem uso e após o quarto uso, de acordo com o item 4.4.5.

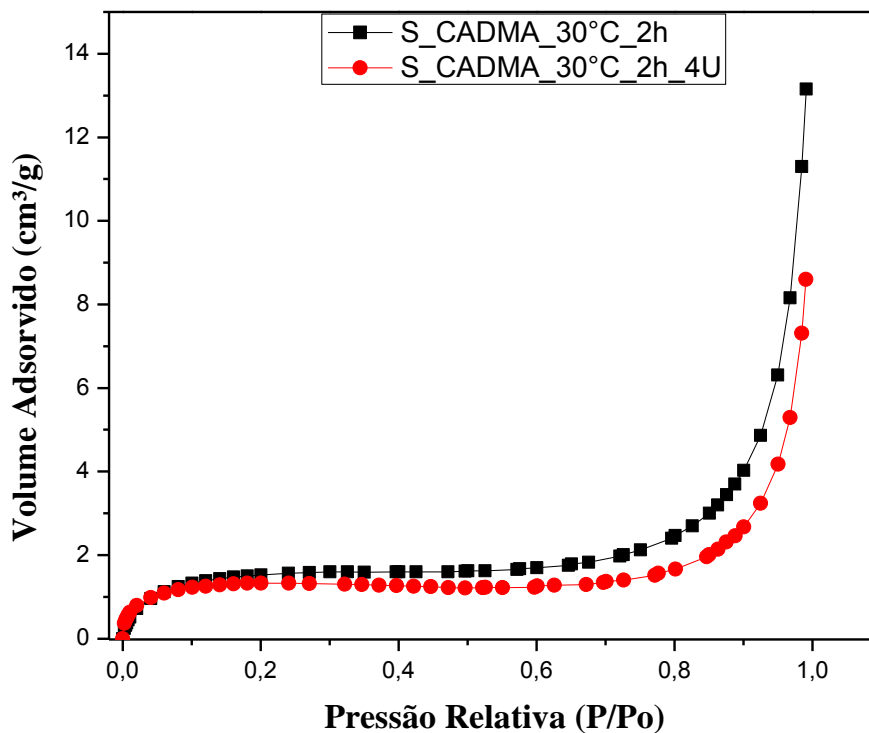


Figura 5.13. Fisissorção de N₂ da CADMA-MCM-41 sem uso e após o quarto uso.

As isotermas de Fisissorção de N₂ apresentaram o mesmo comportamento. Como os poros das sílicas encontram-se ocluídos com cátions CADMA, não há a formação da isoterma típica de materiais mesoporosos e sim uma isoterma típica de materiais não porosos. Para as duas sílicas obteve-se área específica (S_{BET}) igual a $5 \pm 0,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Avaliou-se também o efeito da mudança de temperatura de síntese de 30 °C para 70 °C com ambos os surfactante, CTABr e CADMABr. A Figura 5.14 mostra os difratogramas de raios X.

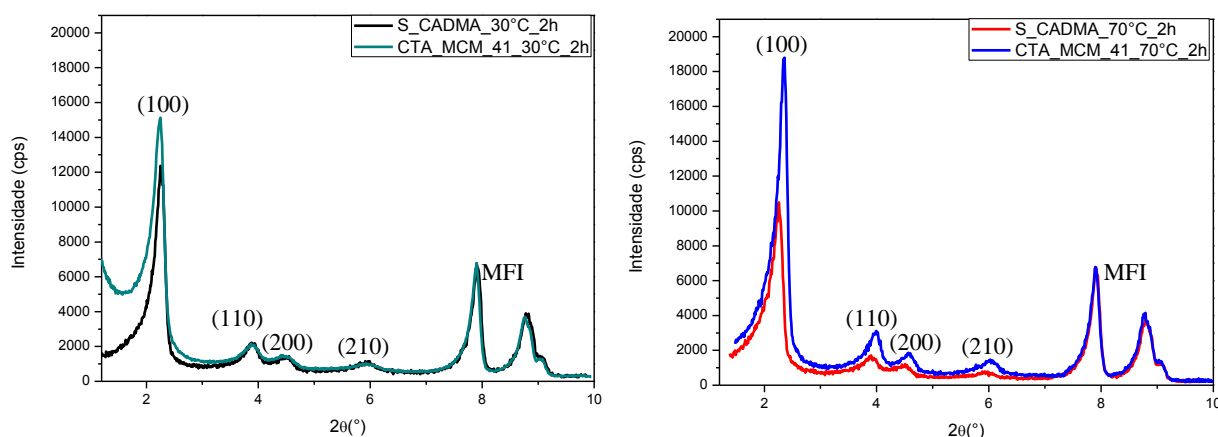


Figura 5.14. Sílicas sintetizadas a 30 e 70 °C com CTABr e CADMABr.

Para essas sínteses o tempo de agitação foi de 2 horas e modificou-se a temperatura de síntese. Não houve mudança de estrutura quando modificou-se a temperatura, como podemos ver nos difratogramas comparativos da Figura 5.14. A sílica sintetizada a 70 °C usando o CTABr como surfactante apresenta o pico principal mais intenso do que o material sintetizado com CADMABr, ou seja, possui um maior grau de organização.

A Tabela 5.5 tem os valores dos parâmetros estruturais obtidos para as amostras sintetizadas a 30 e 70 °C com os dois surfactantes. A amostra CTA_MCM_41_70°C_2h teve grau de organização cerca de 25% maior que a amostra padrão, sendo o GO% da respectiva amostra sintetizada com CADMABr igual a 69%. Houve um pequeno deslocamento do pico principal da amostra sintetizada com CADMABr a 70 °C, com relação a com CTABr na mesma temperatura, para ângulos 2θ menores, indicando uma possível expansão dos poros.

Tabela 5.5. Parâmetros estruturais calculados pela técnica de DRX.

Testes	Sílicas Mesoporosas	2θ (°)	d_{100} (nm)	GO (%)
Padrão: CTA_MCM_41_30°C_2h	CTA-MCM-41	2,25	3,93	100
S_CADMA_30°C_2h	CADMA-MCM-41	2,25	3,93	81,8
CTA_MCM_41_70°C_2h	CTA-MCM-41	2,36	3,74	124,7
S_CADMA_70°C_2h	CADMA-MCM-41	2,26	3,91	69,4

O aumento de temperatura favoreceu a organização da CTA-MCM-41 e desfavoreceu a organização da estrutura MCM-41 com o novo surfactante CADMABr, possivelmente devido a dificuldade de formação das micelas.

5.2.1.1 Avaliação Catalítica

Os catalisadores sintetizados pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) foram avaliados cataliticamente na reação modelo de transesterificação de monoéster. Avaliou-se a influência da troca do surfactante CTABr pelo sintetizado (CADMABr) e da variação da temperatura de síntese. Para observar a variação da atividade e estabilidade catalítica, utilizou-se uma baixa concentração mássica de catalisador (4% m/m), temperatura reacional branda (50 °C) e tempo de reação de 30 minutos.

A Figura 5.15 mostra a curva de conversão de acetato de etila em acetato de metila para o catalisador CTA-MCM-41, sintetizado a 30 °C e 2 horas de agitação, além das amostras sintetizadas a 30 °C com CADMABr variando o tempo de agitação.

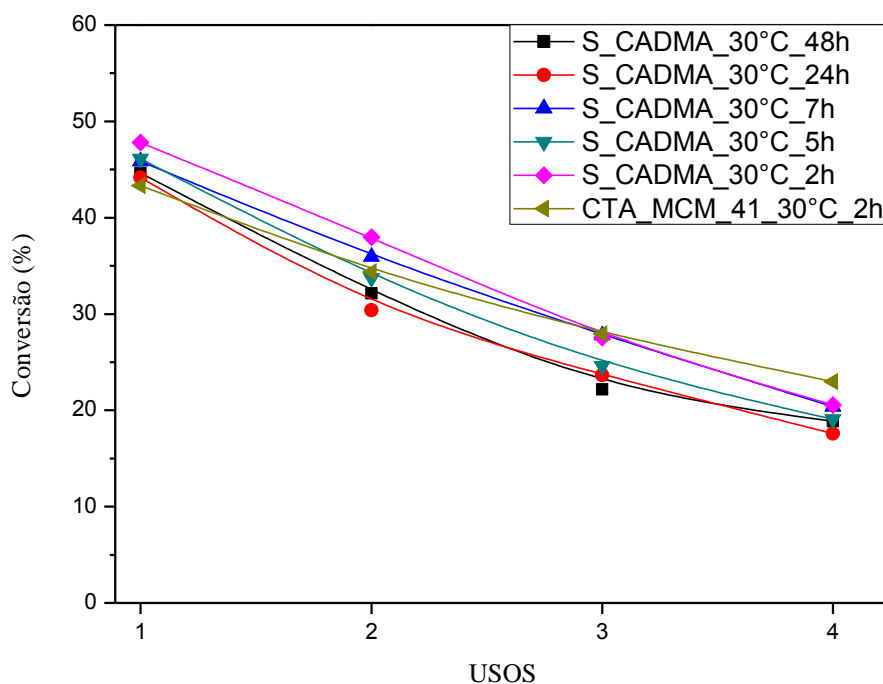


Figura 5.15. Avaliação catalítica das sílicas sintetizadas pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999).

Constata-se que a atividade dos materiais sintetizados com o novo surfactante comparado ao padrão escolhido sintetizado com CTABr, é muito próxima para o primeiro uso, cerca de 47% para a amostra com CADMABr sintetizada com 2 horas de agitação e 43%

para o padrão. À medida que os catalisadores são reutilizados a conversão diminui, ou seja, há perda da atividade. Os catalisadores com cátions CADMA e com maiores tempos de agitação, apresentaram menor estabilidade quando comparado ao padrão, apesar do aumento do tempo de agitação ter favorecido um melhor grau de organização (110% com 24 horas de agitação). As reações, do uso 1 ao 4, com cada catalisador sintetizado foram realizadas em triplicata e os desvios padrão de cada ponto estão na a Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.

Testes	Desvios Padrão			
	USO 1	USO 2	USO 3	USO4
S_CADMA_30°C_2h	0,99	1,65	2,70	5,34
S_CADMA_30°C_5h	1,28	4,88	4,75	2,41
S_CADMA_30°C_7h	2,25	3,17	4,31	4,78
S_CADMA_30°C_24h	2,23	4,19	5,37	4,41
S_CADMA_30°C_48h	3,68	3,83	5,92	4,50

Os desvios padrão calculados variam para cada uso dos respectivos catalisadores, entre $\pm 0,99\%$ e $\pm 5,92\%$ em relação à conversão média apresentada na Figura 5.15.

A Figura 5.16 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os catalisadores após o quarto uso, cujo gráfico de estabilidade catalítica está apresentado na Figura 5.15. Houve adição do padrão interno para a realização dos difratogramas assim como os demais apresentados nesse trabalho.

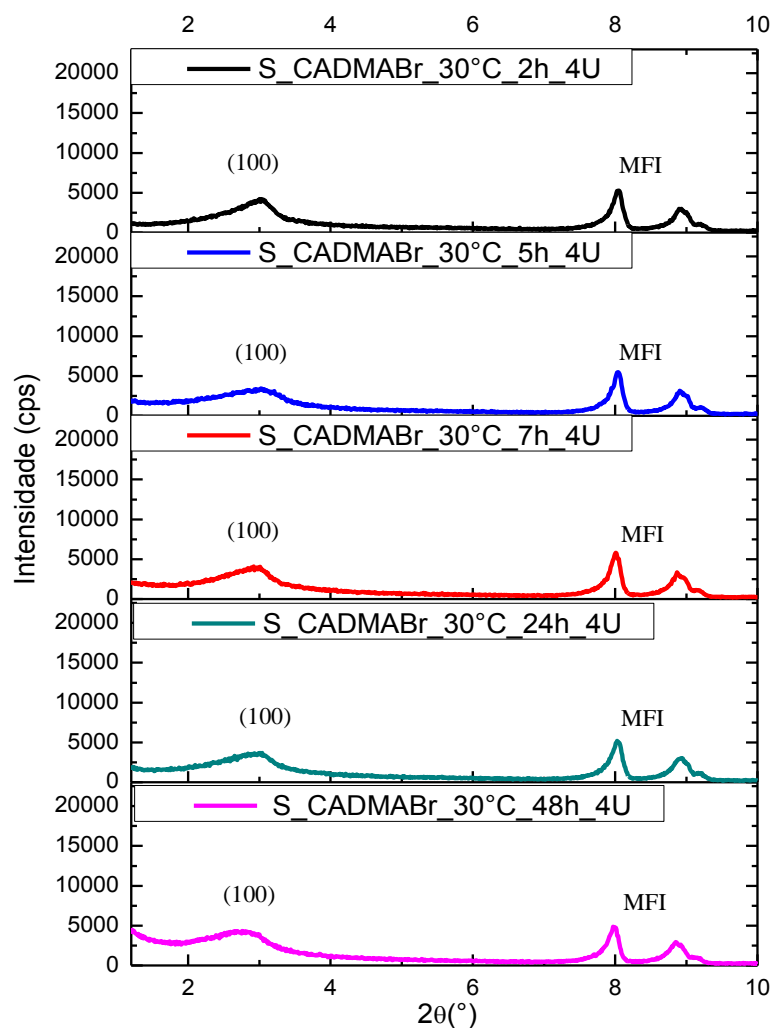


Figura 5.16. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados após o quarto uso.

Os difratogramas de raios X das CADMA-MCM-41 com variação do tempo de agitação a 30 °C mostraram a perda de organização do material, com o desaparecimento dos picos referentes aos planos (110), (200) e (210), diminuição e alargamento do pico principal referente ao plano (100). O menor grau de organização obtido está ligado a lixiviação dos cátions de CTA ou CADMA dos poros, levando a menor densidade dos poros na estrutura hexagonal e menos sítios catalíticos ($\equiv\text{SiO}^-$) disponíveis para que aconteça a reação.

Os parâmetros estruturais dos catalisadores sem uso e após o quarto uso estão na Tabela 5.7 juntamente com os respectivos GO(%).

Tabela 5.7. Parâmetros estruturais calculados pela técnica de DRX.

Testes	Sílicas		2θ (°)	d_{100} (nm)	GO (%)
	Mesoporosas				
Padrão: CTA_MCM_41_30°C_2h	CTA-MCM-41		2,25	3,93	100
CTA_MCM_41_30°C_2h_4U	CTA-MCM-41		2,75	3,21	62,8
S_CADMA_30°C_2h	CADMA-MCM-41		2,25	3,93	81,8
S_CADMA_30°C_2h_4U	CADMA-MCM-41		2,9	3,05	35,9
S_CADMA_30°C_5h	CADMA-MCM-41		2,32	3,81	80,9
S_CADMA_30°C_5h_4U	CADMA-MCM-41		2,89	3,06	27,9
S_CADMA_30°C_7h	CADMA-MCM-41		2,29	3,86	76,9
S_CADMA_30°C_7h_4U	CADMA-MCM-41		2,81	3,14	31,5
S_CADMA_30°C_24h	CADMA-MCM-41		2,3	3,84	110,7
S_CADMA_30°C_24h_4U	CADMA-MCM-41		2,88	3,07	31,97
S_CADMA_30°C_48h	CADMA-MCM-41		2,31	3,82	93,9
S_CADMA_30°C_48h_4U	CADMA-MCM-41		2,69	3,28	39,7

Como discutido anteriormente a tabela mostra a queda do valor do grau de organização entre o primeiro uso e o quarto uso. Para a amostra padrão tem-se uma queda de 37% no quarto uso e para as demais amostras com CADMA a perda de organização chega a 78% para a amostra sintetizada com 24 horas de agitação. Todas as amostras sintetizadas a 30 °C, independente do surfactante usado, apresentaram deslocamento para ângulos maiores depois dos sucessivos usos, indicando uma possível contração dos poros.

As sínteses dos catalisadores, com o novo surfactante a 30 °C e variando o tempo de agitação, utilizando o método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) foram realizadas em duplicata. As médias do grau de organização de cada síntese sem uso (linha de tendência vermelha) e após o quarto uso (linha de tendência preta) estão no gráfico da Figura 5.17.

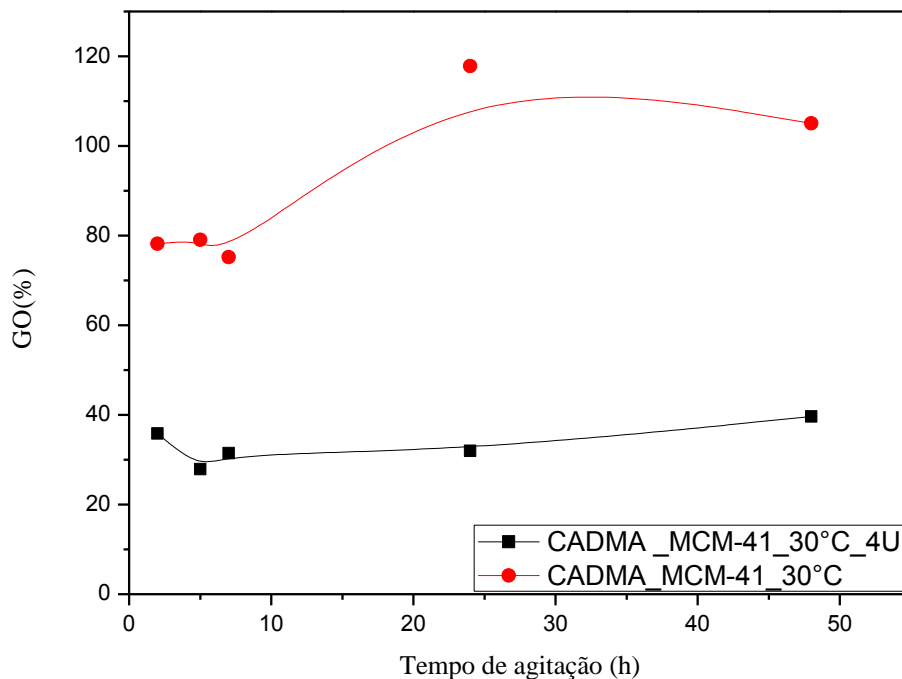


Figura 5.17. Variação do grau de organização para a CADMA-MCM-41.

O grau de organização (GO(%)) das CADMA-MCM-41 sem uso apresentam um valor máximo com 24 horas de agitação e depois do quarto uso na reação de transesterificação, permanece com um valor abaixo de 40% para todos os materiais.

Após avaliar cataliticamente as sílicas sintetizadas a 30 °C e com diferentes tempos de agitação, realizou-se a avaliação da atividade e estabilidade das sílicas sintetizadas a 70 °C e modificando o surfactante. Os resultados estão na Figura 5.18.

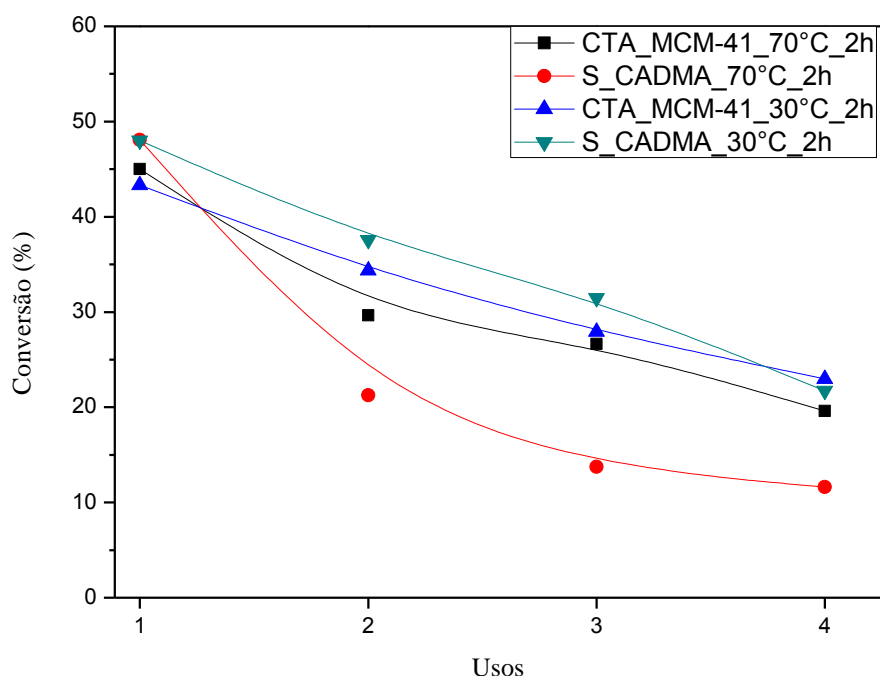


Figura 5.18. Avaliação catalítica das sílicas com variação de temperatura de síntese.

A atividade inicial dos materiais sintetizados com o novo surfactante e com CTABr, temperatura de síntese de 30 e 70 °C e 2 horas de agitação, foram semelhantes. À medida que os catalisadores são reutilizados há perda da atividade devido à lixiviação dos cátions do interior dos poros. O catalisador sintetizado a 70 °C com cátions CADMA apresentou menor estabilidade e conversão de aproximadamente 12% no quarto uso. O aumento da temperatura de síntese não favoreceu melhorias na estabilidade catalítica da MCM-41 quando comparada a CTA-MCM-41. As reações feitas para cada uso dos catalisadores sintetizados com CADMABr foram realizadas em triplicata e os desvios padrão de cada ponto estão apontados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.

Testes	Desvios Padrão			
	USO 1	USO 2	USO 3	USO4
S_CADMA_30°C_2h	0,99	1,65	2,70	5,34
S_CADMA_70°C_2h	0,72	0,18	1,94	1,38

Os desvios padrão calculados para as amostras a 30 e 70 °C utilizando o CADMABr como surfactante, variam para cada uso dos catalisadores, entre $\pm 0,18\%$ e $\pm 5,34\%$ em relação à conversão média.

A Figura 5.19 apresenta os difratogramas dos catalisadores após o quarto uso, cujo gráfico de estabilidade catalítica está apresentado na Figura 5.18.

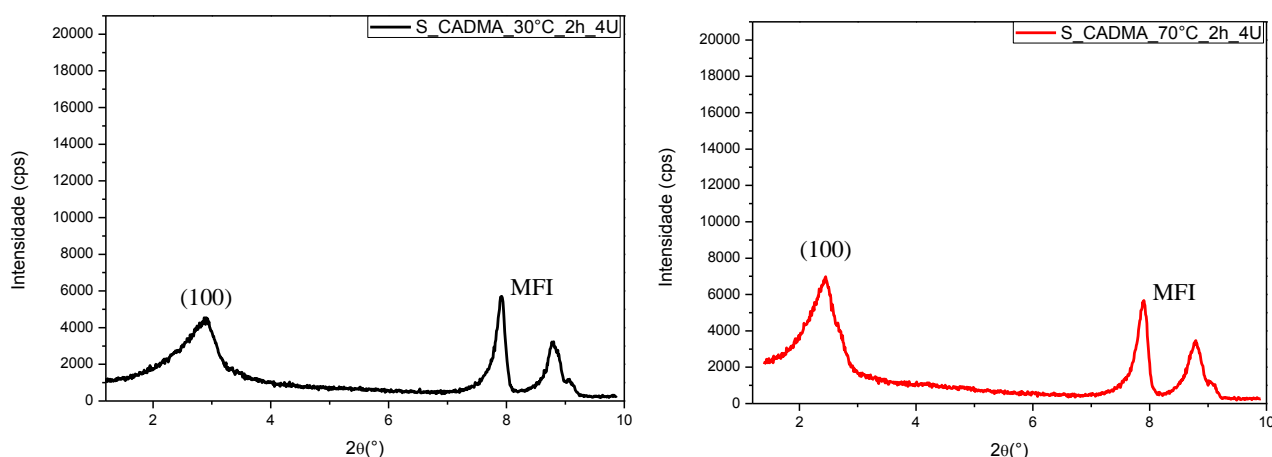


Figura 5.19. Difratogramas de raios X das CADMA-MCM-41 após o quarto uso.

Houve adição do padrão interno antes da realização dos difratogramas assim como os demais apresentados nesse trabalho para auxiliar no cálculo do GO (%). Observam-se nas amostras sintetizadas em ambas as temperaturas o desaparecimento dos picos referentes aos planos (110), (200) e (210), diminuição da intensidade e alargamento do pico principal referente ao plano (100). As amostra sintetizadas com o CADMABr e CTABr nas diferentes temperaturas tiveram os parâmetros estruturais calculados, como pode-se ver o valores encontram-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Parâmetros estruturais calculados pela técnica de DRX.

Testes	Sílicas		2θ (°)	d_{100} (nm)	GO (%)
	Mesoporosas				
Padrão: CTA_MCM_41_30°C_2h	CTA-MCM-41		2,25	3,93	100
CTA_MCM_41_30°C_2h_4U	CTA-MCM-41		2,75	3,21	62,8
S_CADMA_30°C_2h	CADMA-MCM-41		2,25	3,93	81,8
S_CADMA_30°C_2h_4U	CADMA-MCM-41		2,9	3,05	35,9
CTA_MCM_41_70°C_2h	CTA-MCM-41		2,36	3,74	124,7
S_CADMA_70°C_2h	CADMA-MCM-41		2,26	3,91	69,4
S_CADMA_70°C_2h_4U	CADMA-MCM-41		2,45	3,6	55,1

Os dados apresentados na Tabela 5.9 confirmam a queda do valor do grau de organização do primeiro para o quarto uso de todos os catalisadores. Para a amostra padrão, tem-se uma queda de 37% no quarto uso e para as demais amostras com CADMA a perda de organização chega a 46% para a amostra sintetizada com a 30 °C e 2 horas de agitação e a 70 °C tem-se a menor perda do grau de organização (14,3%). Todas as amostras sintetizadas, seja com CTABr ou CADMABr, apresentaram deslocamento para ângulos maiores depois do quarto uso, indicando uma possível contração dos poros.

5.2.2 Método modificado de Candeias:

As sínteses realizadas usando o método de Candeias et al. (2002) possuem álcool na composição de síntese, além dos 4 mols de etanol presentes no meio reacional decorrentes da hidrólise do TEOS, diferentemente do método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999). Primeiramente, tentou-se reproduzir os resultados obtidos pelo artigo citado com o surfactante CTABr, 30 °C e tempo de agitação máximo de 12 horas. A partir desse resultado, avaliou-se o aumento do tempo de agitação (24, 48, 72 horas).

A Figura 5.20 mostra os difratogramas dos catalisadores sintetizados a 30 °C e variando o tempo de agitação de 12 a 72 horas e usando o CTABr como surfactante.

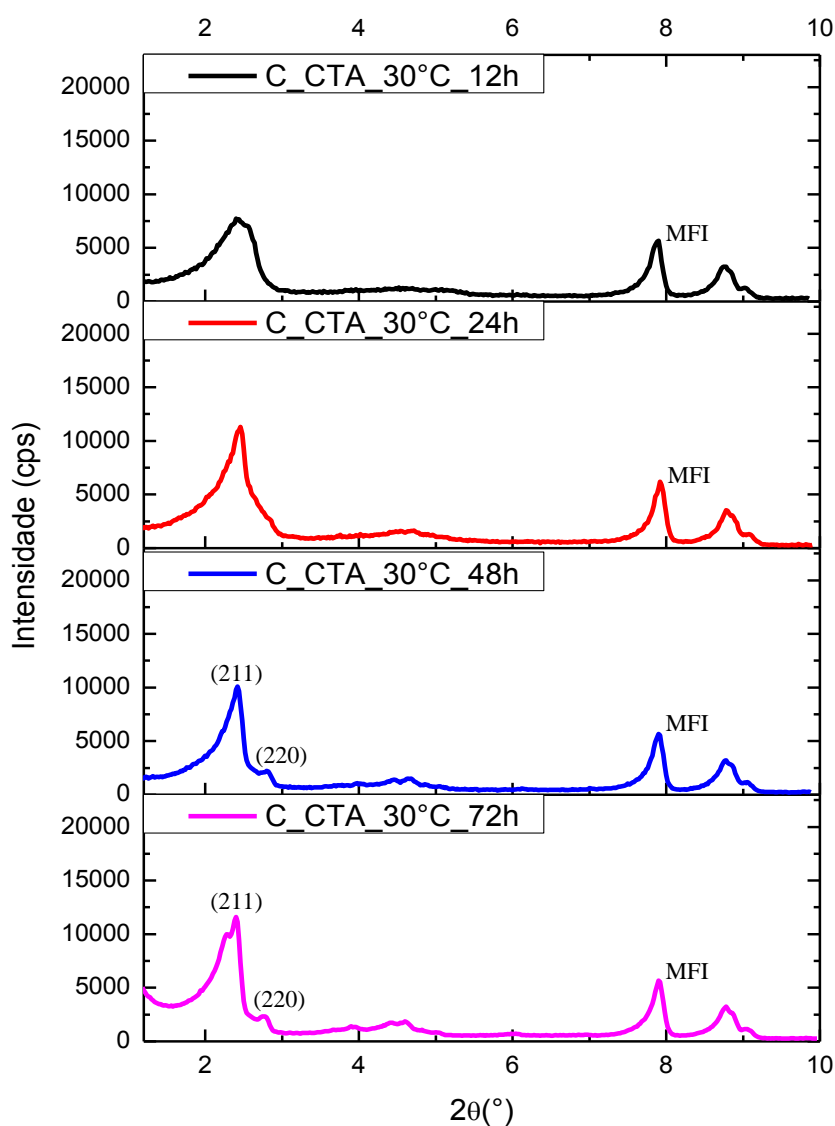


Figura 5.20. Difratogramas de raios X para síntese a 30 °C com CTABr.

O difratograma da amostra sintetizada com 12 horas, como a metodologia descrita no artigo, não apresentou picos de um material conhecido como divulgado por Candeias et al. (2002). O material obtido por esse autor está na Figura 5.21 (amostra nomeada como CB16S) e pode-se ver a nítida diferença entre o difratograma do material sintetizado com 12 horas e a apresentada. Na literatura a estrutura obtida foi a MCM-48 com relato de que seria necessário apenas 12 horas de agitação. Entretanto, quando a síntese foi reproduzida a estrutura só foi obtida com 48 horas de agitação e temperatura constante. À medida que o tempo de agitação aumenta de 48 para 72 horas não há aumento da intensidade dos picos e por isso não se realizou testes com tempos ainda maiores.

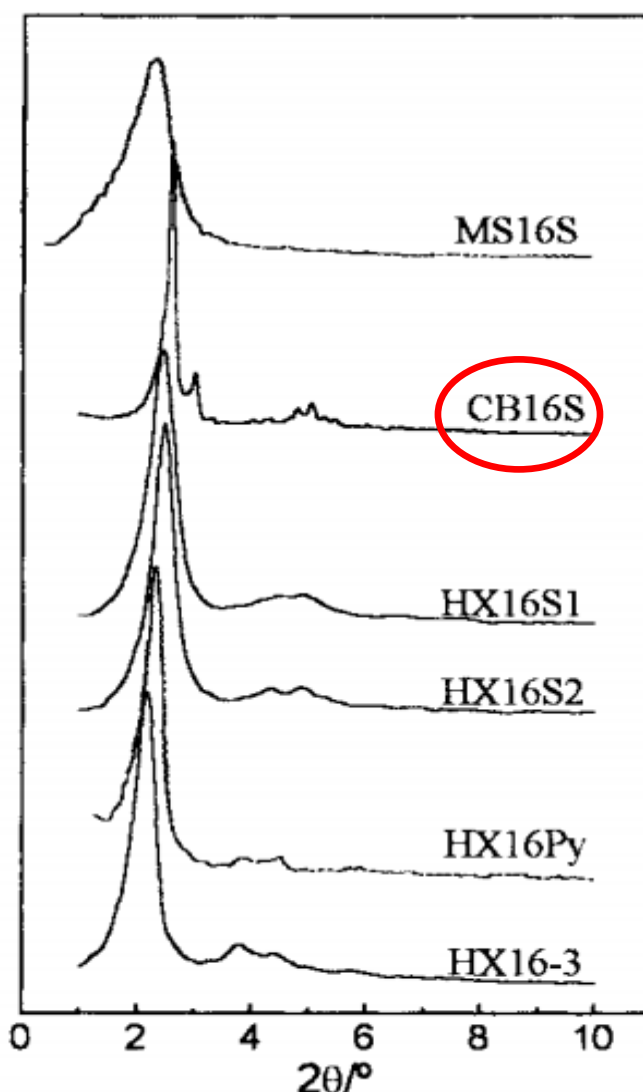


Figura 5.21. Difratogramas de raios X para síntese de Candeias et al. (2002).

O difratograma característico da MCM-48 apresenta oito picos indexados, planos (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) e (431), sendo os dois primeiros planos os mais importantes para indicar a formação do material (VARTULI et. al., 1998).

Depois de utilizar o CTABr para confirmar as condições de formação da MCM-48, utilizou-se a mesma composição molar, temperatura (30 °C) e tempo de agitação de 48 horas para o novo surfactante CADMABr. O resultado da síntese com CADMABr encontra-se na Figura 5.22.

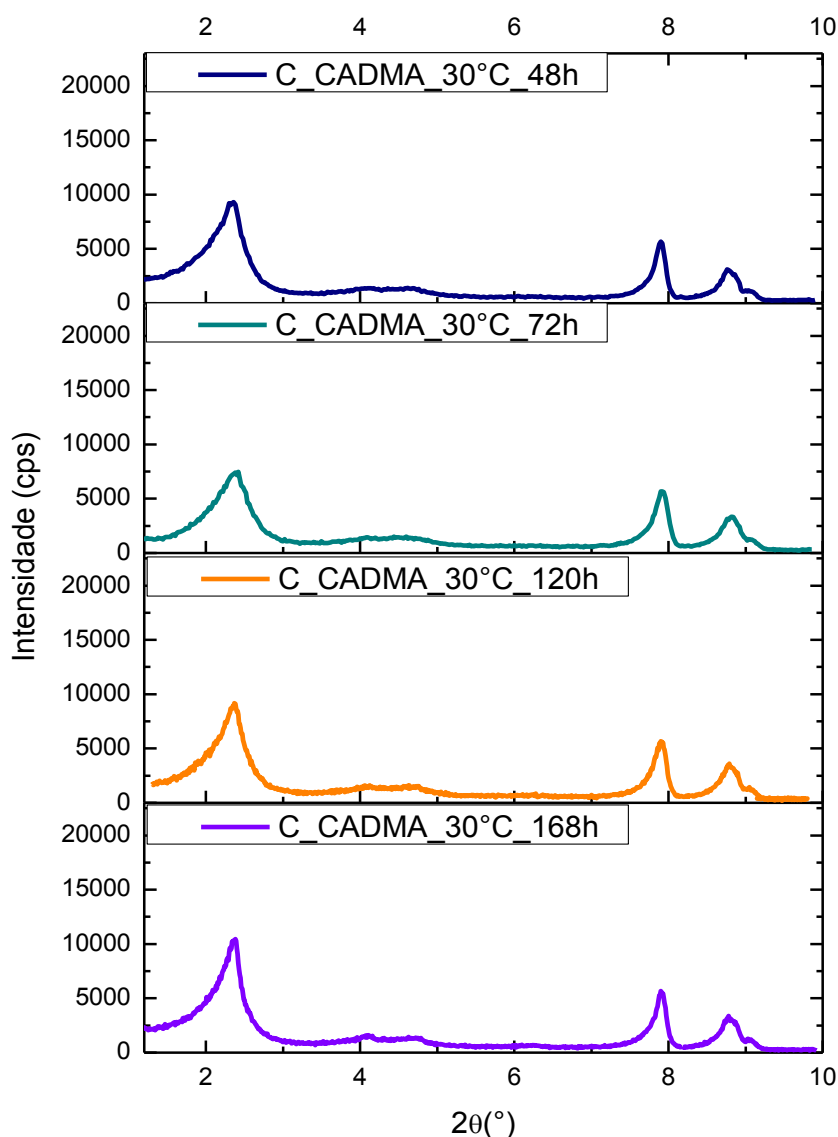


Figura 5.22. Difratogramas de raios X para síntese a 30 °C com CADMABr.

Utilizando o CADMABr como surfactante na síntese, na mesma proporção que o CTABr foi utilizado, não foi possível obter a MCM-48. Pelos difratogramas (Figura 5.22) não se nota o pico referente ao plano (220), característico da MCM-48, mesmo com tempos de

agitação elevados (120 e 168 horas). Com o aumento do tempo de agitação não houve aumento da intensidade do pico principal.

Ainda realizaram-se testes para avaliar a influência da presença de 48 mols de etanol na síntese por esse método. Ambos os surfactantes, CTABr e CADMABr, foram utilizados nesse caso, com e sem adição de álcool e mantendo a temperatura de 30 °C. Na Figura 5.23 são apresentados os resultados de DRX para esses testes, onde a sigla SA na nomenclatura das amostras significa que a síntese foi realizada sem adição de álcool.

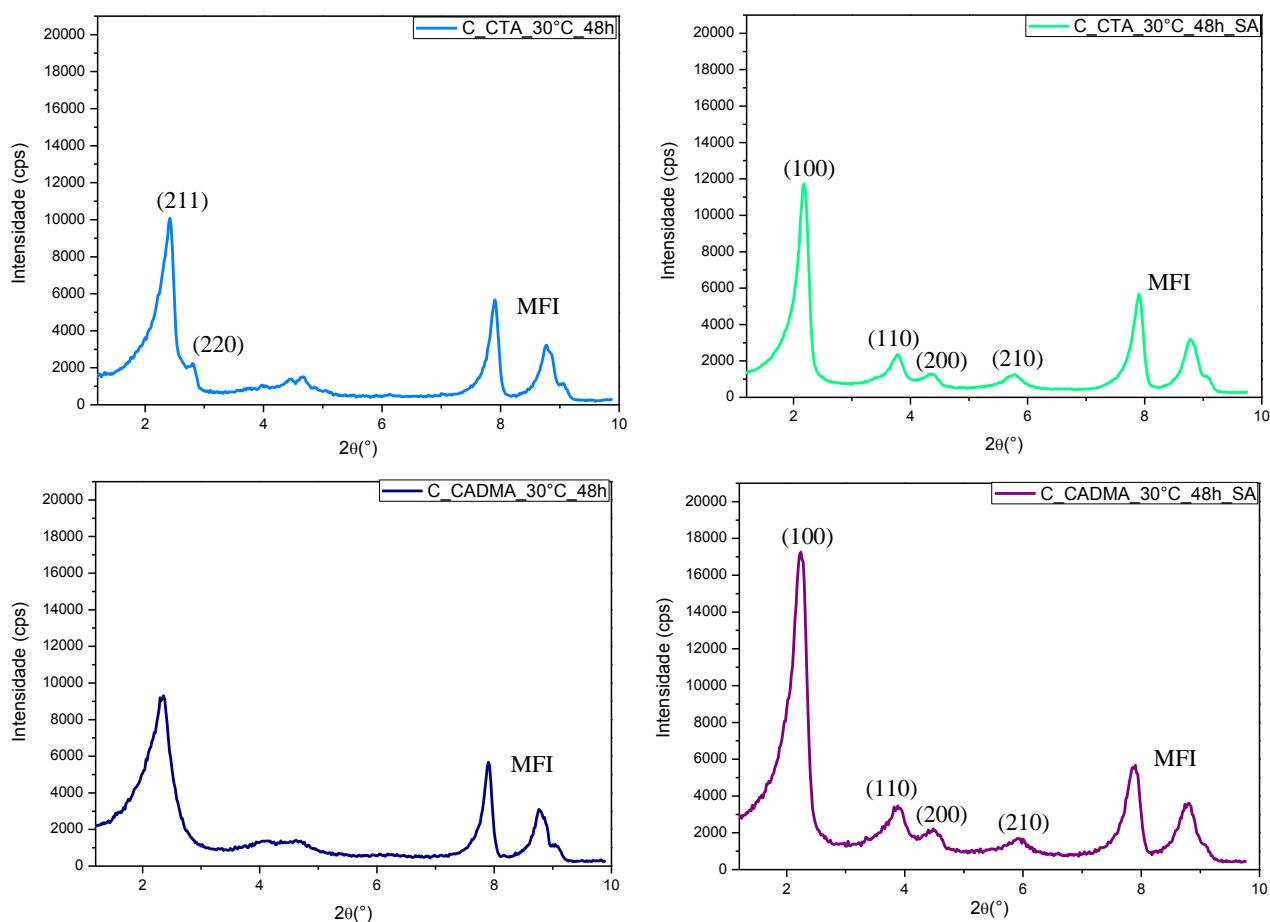


Figura 5.23. Difratomogramas de raios X para síntese a 30 °C, com e sem adição de álcool.

Percebe-se pelos difratogramas das amostras com CTABr que a adição ou não de álcool levou a formação de diferentes sílicas da família M41S. Com adição de álcool tem-se a formação da MCM-48 com 48 horas de agitação e sem a adição de álcool, deixando apenas os 4 mols de álcool referentes a hidrólise do TEOS, tem-se a formação da MCM-41 com todos os planos de difração característicos. Utilizando o CADMABr como surfactante e adicionando álcool a síntese, não foi possível obter a estrutura MCM-48 bem definida com 48 horas de agitação. Já a amostra com CADMABr e sem álcool houve a formação da

MCM-41 com maior intensidade do pico principal e conseqüentemente maior grau de organização.

A modificação da temperatura de síntese não foi avaliada para esse método, já que os resultados catalíticos das sílicas sintetizadas a 70 °C pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) apresentaram menor estabilidade.

5.2.2.1 Avaliação Catalítica

Após as sínteses usando o método modificado de Candeias et al. (2002) e caracterização dos catalisadores, todos foram avaliados cataliticamente usando a reação modelo de transesterificação de monoéster.

As conversões a acetato de metila utilizando os catalisadores com CTABr e CADMABr, sintetizados em diferentes tempo de agitação, são mostradas na Figura 5.24.

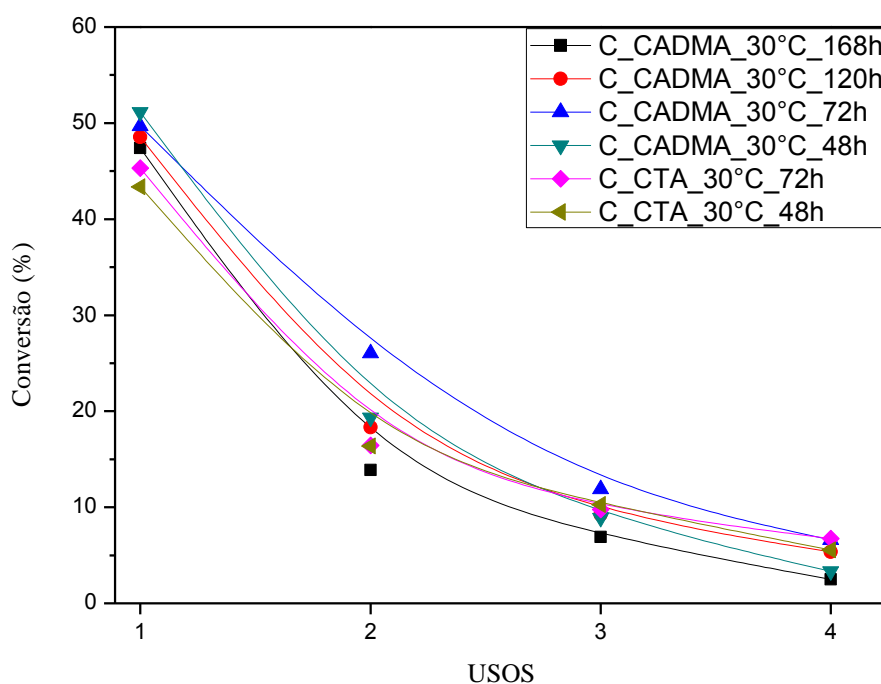


Figura 5.24. Avaliação catalítica das sílicas sintetizadas pelo método modificado de Candeias et al. (2002) variando o tempo de síntese.

Embora os catalisadores sintetizados com CADMABr não tenham resultado em uma estrutura MCM-48 bem definida, esses apresentaram atividade catalítica semelhante a MCM-48 sintetizadas com CTABr com 48 e 72 horas de agitação. As conversões iniciais variaram de 51 a 43%, para as amostras C_CADMA_30°C_48h e C_CTA_30°C_48h,

respectivamente. À medida que os catalisadores foram reutilizados a conversão diminuiu até 2% para a amostra com CADMABr e tempo de agitação máximo de 168 horas.

A estabilidade catalítica desses materiais foi inferior quando comparadas à estabilidade da CTA-MCM-41 e CADMA-MCM-41, sintetizadas pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999), como pode-se ver na Figura 5.25.

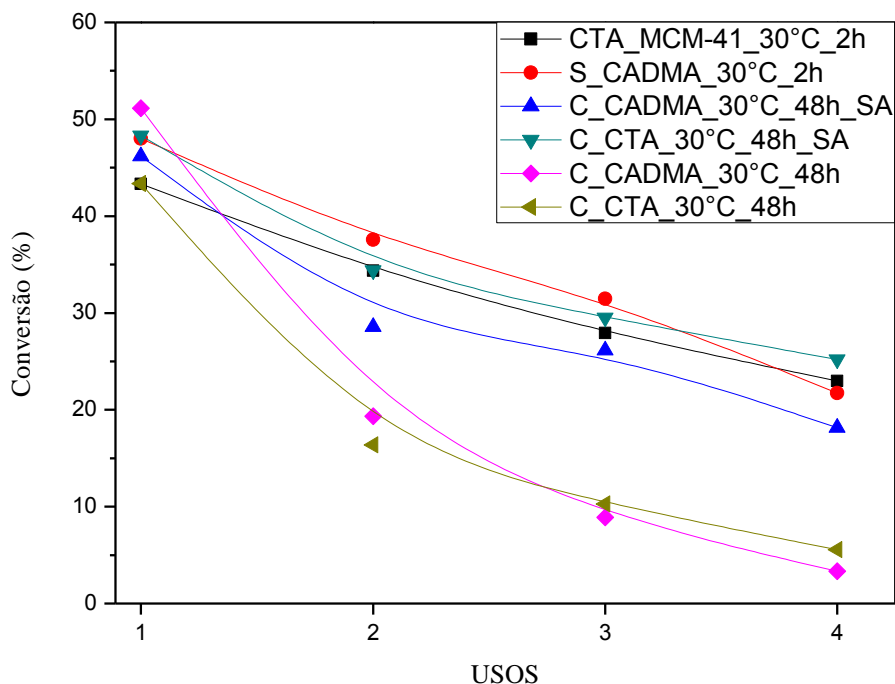


Figura 5.25. Avaliação catalítica das sílicas com variação do método de síntese.

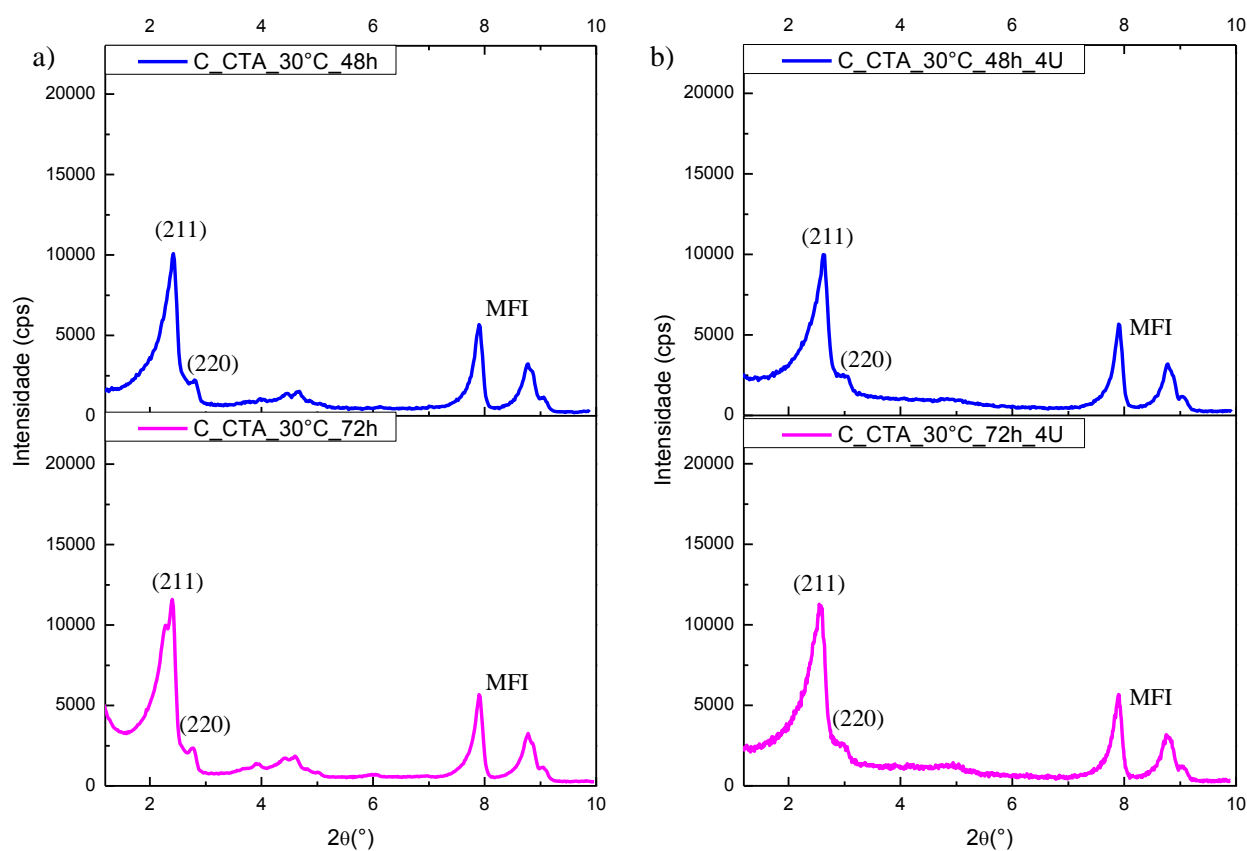
A estabilidade catalítica das amostras com CTA e CADMA e sem adição de álcool, sintetizadas pelo método modificado de Candeias et al. (2002), foi semelhante à estabilidade da MCM-41 sintetizada com os dois surfactantes pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999). No gráfico de conversão em função dos usos, Figura 5.25, percebe-se a menor estabilidade da MCM-48 (C_CADMA_30°C_48h e C_CTA_30°C_48h) quando comparada a MCM-41, obtida pelos dois métodos e independente do surfactante utilizado.

Cada reação foi realizada em duplicata e cada injeção do produto da reação no GC em triplicata, assim os valores das conversões apresentadas são médias obtidas. Os desvios padrão estão na Tabela 5.10 e variam entre $\pm 0,06\%$ e $\pm 8\%$ em relação à conversão média

Tabela 5.10. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.

Testes	Desvios Padrão			
	USO 1	USO 2	USO 3	USO4
C_CTA_30°C_48h	3,37	1,27	1,63	1,03
C_CTA_30°C_72h	0,68	0,30	0,51	2,12
C_CTA_30°C_48h_SA	3,75	4,13	8,05	2,17
C_CADMA_30°C_48h	3,18	5,10	2,04	0,06
C_CADMA_30°C_72h	2,96	5,05	0,94	1,35
C_CADMA_30°C_120h	0,15	3,50	1,61	1,46
C_CADMA_30°C_168h	2,27	1,41	1,87	0,30
C_CADMA_30°C_48h_SA	1,20	1,48	0,21	6,08

Realizou-se difratometria de raios X dos catalisadores CTA-MCM-48 secos após o quarto uso na reação modelo e os resultados estão na Figura 5.26.

**Figura 5.26.** Difratoogramas de raios X das CTA-MCM-48 (a) antes do uso e (b) após o 4º uso.

Os difratogramas após o quarto uso dos catalisadores MCM-48, sintetizados com CTABr para 48 e 72 horas de agitação a 30 °C, apresentaram menor perda de organização na estrutura, em relação aos sintetizados pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999). O pico referente ao plano principal (211) e o pico referente ao plano (220) não desapareceram à medida que os catalisadores foram reutilizados na reação. A Tabela 5.11 relaciona os parâmetros estruturais e grau de organização para os catalisadores sem uso e após o quarto uso.

Tabela 5.11. Parâmetros estruturais dos catalisadores CTA-MCM-48.

Amostras	Sílica Mesoporosa	2 θ (°)	d ₂₁₁ (nm)	GO (%)
Padrão: C_CTA_30°C_72h	CTA-MCM-48	2,4	3,68	100
C_CTA_30°C_72h_4U	CTA-MCM-48	2,55	3,46	97,3
C_CTA_30°C_48h	CTA-MCM-48	2,42	3,65	86,9
C_CTA_30°C_48h_4U	CTA-MCM-48	2,62	3,37	86,2

A amostra com 72 horas de agitação foi escolhida como padrão para o cálculo do grau de organização (%), por apresentar maior intensidade do pico principal (211). O grau de organização do material sem uso em relação ao quarto uso teve uma queda de 3% para a amostra com 72 horas de agitação e para a amostra com 48 horas o GO (%) permaneceu quase constante. O que ocorreu após o reuso do catalisador foi o deslocamento do pico principal para ângulos maiores, indicando uma possível contração dos poros. Já a distância interplanar, calculada com o auxílio da Equação 4.6, diminuiu para o material após o quarto uso em relação ao sem uso.

As amostras dos catalisadores sintetizados com CADMABr após o quarto uso também foram caracterizados por difratometria de raios X, Figura 5.27.

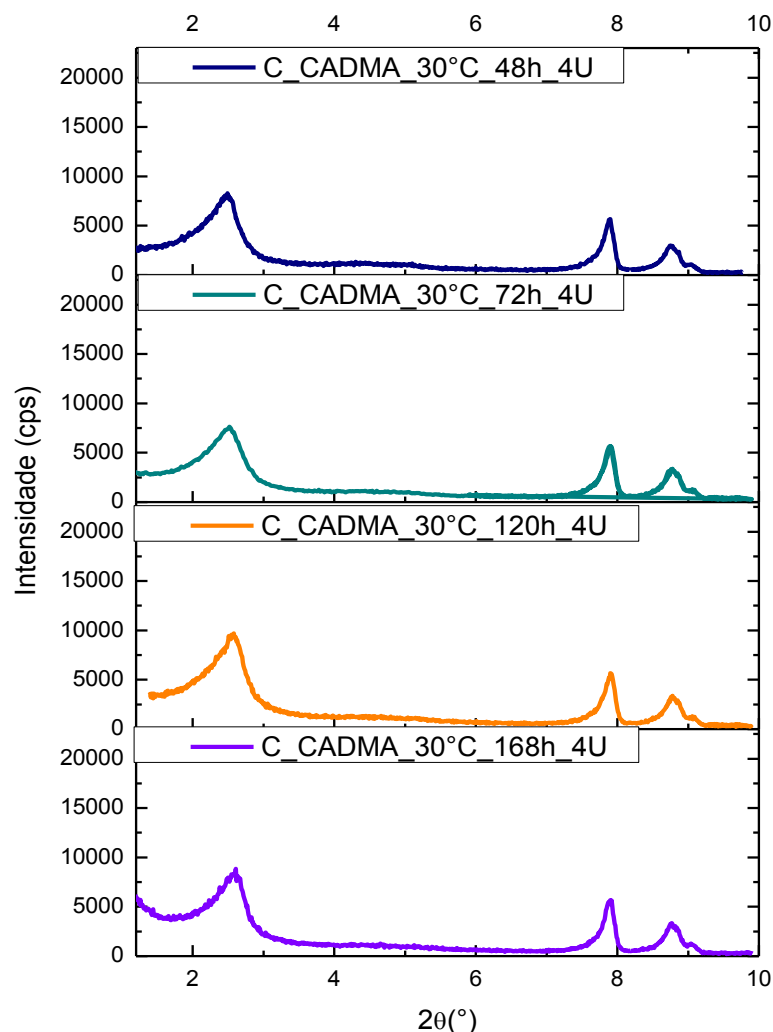


Figura 5.27. Difratomogramas de raios X dos catalisadores após o quarto uso.

Os catalisadores sintetizados com CADMABr e tempos de agitação variando de 48 a 168 horas apresentaram perda de organização em relação ao material sem uso, devido à diminuição do pico principal. Não foi possível calcular o grau de organização dessas amostras, pois as estruturas obtidas não correspondem a MCM-41 e nem MCM-48, apesar da estabilidade catalítica estar próxima a das CTA-MCM-48. Saber a estrutura de todas as amostras é essencial para a utilização das equações corretas e assim realizar os cálculos dos parâmetros estruturais.

Além desses, foram obtidos também os difratogramas das amostras sintetizadas com e sem adição de álcool após o quarto uso na reação de transesterificação. De forma comparativa os resultados de difração encontram-se na Figura 5.28.

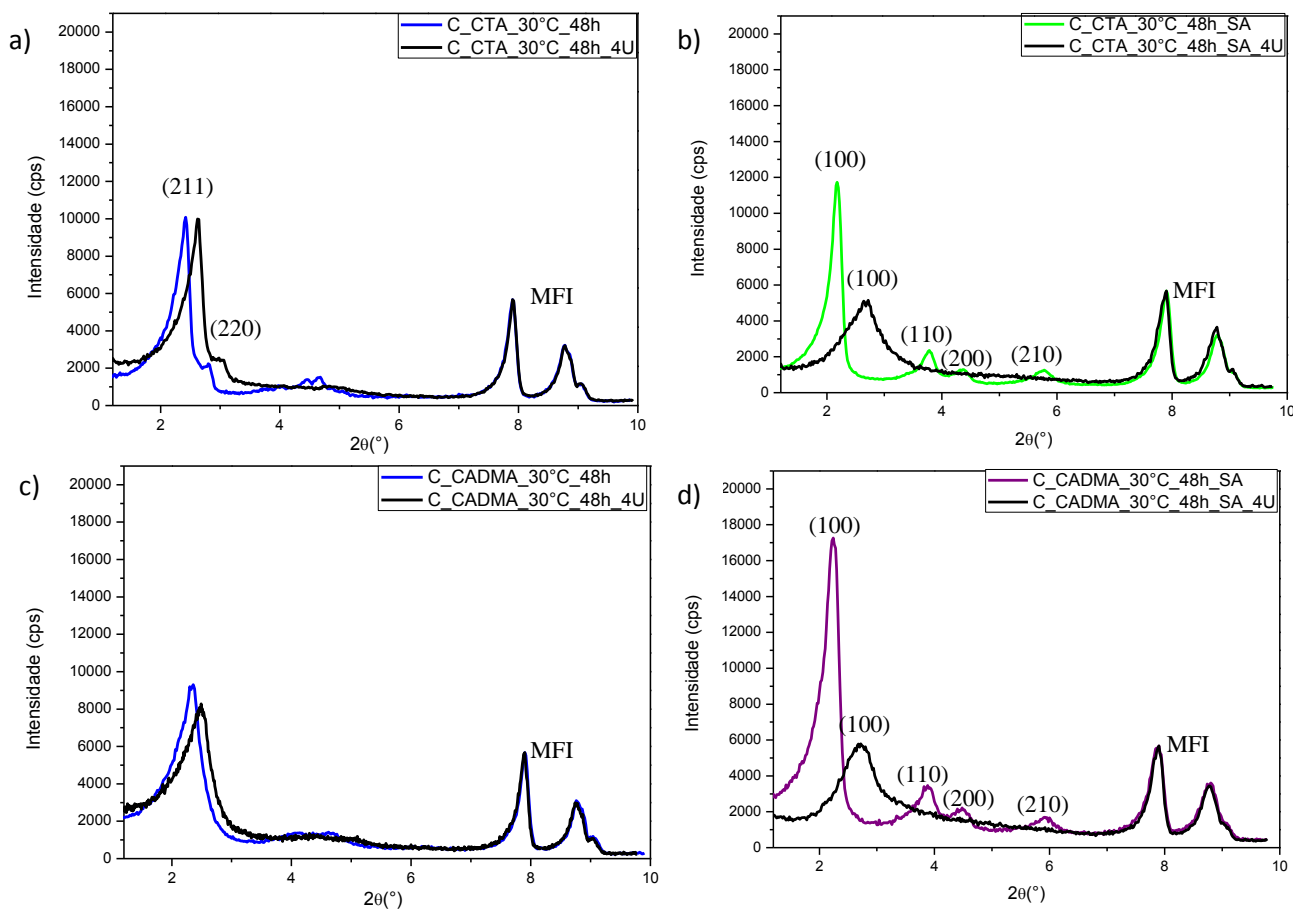


Figura 5.28. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com CTABr: (a) com adição de álcool e (b) sem; e com CADMAr: (c) com adição de álcool e (d) sem.

O catalisador sintetizado com CTABr sem álcool (b) apresentou maior perda de organização se comparado a mesma síntese realizada com adição de álcool (a), apesar de terem estruturas diferentes. Da mesma forma, ocorreu com as amostras utilizando o surfactante CADMAr (c e d). Os cálculos dos parâmetros estruturais para as amostras sem adição de álcool para os dois surfactantes encontram-se na Tabela 5.12. O padrão para o cálculo do GO (%) nesse caso é a CTA-MCM-41, sintetizada pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999), já que a remoção do álcool da síntese resultou na formação da MCM-41 e não da MCM-48.

Tabela 5.12. Parâmetros estruturais da CTA-MCM-41 e CADMA-MCM-41.

Amostras	Sílica Mesoporosa	2θ (°)	d₁₀₀ (nm)	GO (%)
Padrão: CTA_MCM-41_30°C_2h	CTA MCM-41	2,25	3,93	100
CTA_MCM-41_30°C_2h_4U	CTA-MCM-41	2,75	3,21	62,8
S_CADMA_30°C_2h	CADMA-MCM-41	2,25	3,93	81,7
S_CADMA_30°C_2h_4U	CADMA-MCM-41	2,9	3,05	35,8
C_CADMA_30°C_48h_SA	CADMA-MCM-41	2,24	3,94	136,2
C_CADMA_30°C_48h_SA_4U	CADMA-MCM-41	2,72	3,25	45,7
C_CTA_30°C_48h_SA	CTA-MCM-41	2,18	4,05	92,6
C_CTA_30°C_48h_SA_4U	CTA-MCM-41	2,72	3,25	40,7

O grau de organização do material sintetizado com CADMABr sem álcool foi 36% maior que o do padrão. Além disso, apresentou distância interplanar praticamente idênticos. A queda do GO (%) da mesma amostra após o quarto uso foi de 90,5%, e essa queda foi acompanhada pelo deslocamento do pico principal para ângulos maiores indicando uma possível contração dos poros. O mesmo ocorreu para a amostras sintetizada com CTABr sem adição de álcool, com diferença da queda do GO (%) que foi de 52%.

5.2.3 Método modificado de Doyle:

As sínteses realizadas pelo método modificado de Doyle, Ahmed e Hodnett (2006) tiveram como objetivo obter a MCM-48 sem o tratamento térmico a 100 °C por 72 horas. O objetivo é manter a temperatura em 30 °C, já que para o método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) o catalisador sintetizado a 70 °C foi menos estável. Primeiramente, tentou-se reproduzir os resultados obtidos pelo artigo modificado de Doyle, Ahmed e Hodnett (2006) com o surfactante CTABr, 30 °C e tempo de agitação de 12, 24 e 48 horas. Avaliou-se

o aumento do tempo de agitação a partir dos resultados de difratometria de raios X (Figura 5.29).

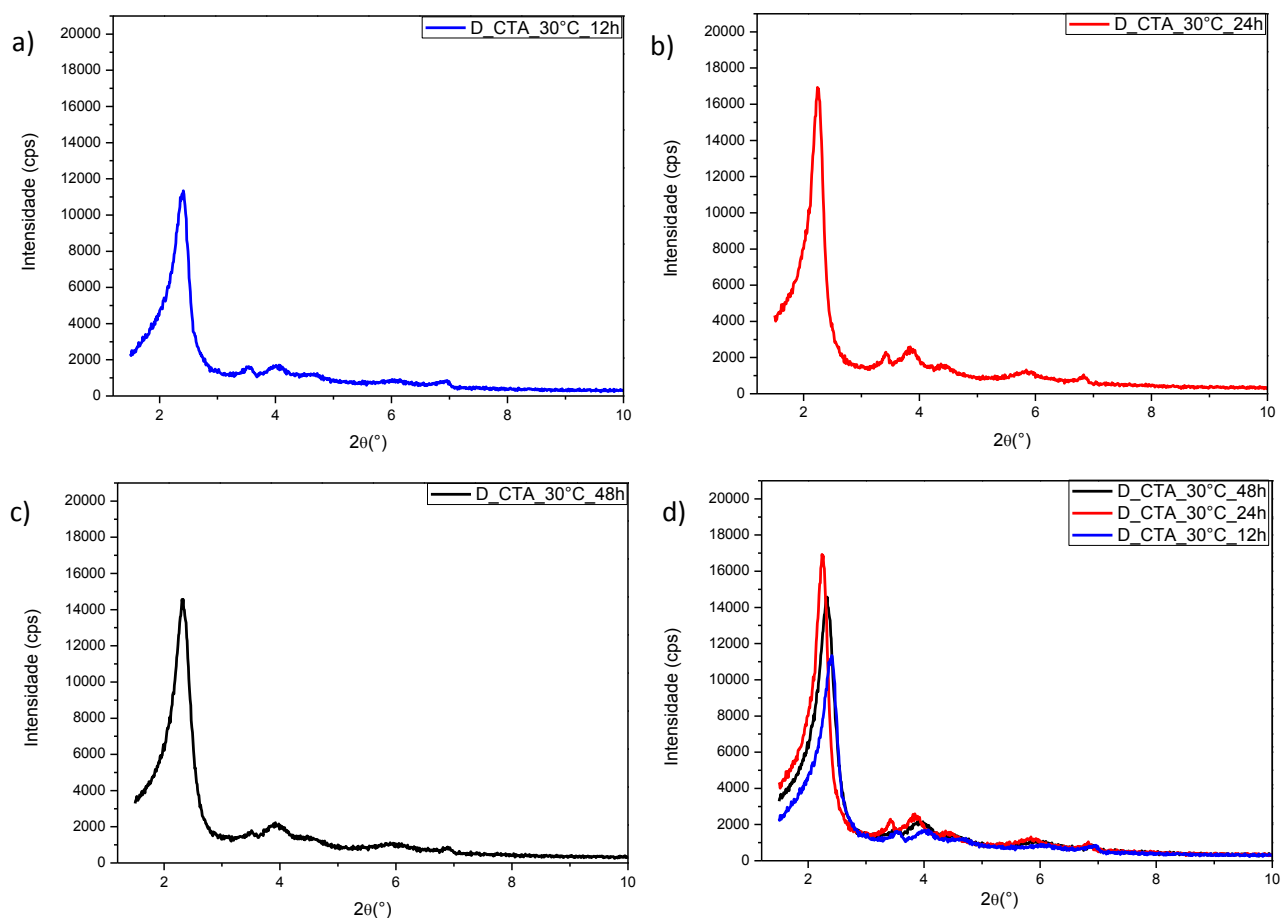


Figura 5.29. Difratogramas das sílicas sintetizadas pelo método modificado de Doyle, Ahmed e Hodnett (2006).

Os resultados de difratometria de raios X apresentados na Figura 5.29 (a e b) mostram o aumento da intensidade do pico principal à medida que há o aumento do tempo de agitação (12 e 24 horas), passando por um máximo em 24 horas de síntese e diminui quando se realiza a síntese com 48 horas de agitação (c). Com a modificação da temperatura de síntese para esse método não foi possível obter a estrutura MCM-48 bem definida, ou seja, não há a presença do pico referente ao plano (220). Como a estrutura com CTABr não evoluiu para a formação da MCM-48 com a variação do tempo de agitação, esse método foi abandonado e não realizou-se sínteses com CADMABr ou reações de transesterificação.

5.3 Testes de polimerização

Antes de iniciar os testes de polimerização com dispersões coloidais de CADMABr e sílicas contendo o surfactante insaturado, foram necessários testes de solubilidade com os iniciadores sólidos em diferentes temperaturas. Feito isso, realizaram-se testes de polimerização usando diferentes iniciadores (térmico e fotoquímico), além da exposição à radiação gama.

5.3.1 Solubilidade dos iniciadores em dispersões coloidais de CADMABr.

A solubilidade dos iniciadores sólidos AIBN e benzoína, foi determinada de acordo com o item 4.3.1 e resultou na curva detalhada na Figura 5.30. O resultado é apresentado em porcentagem (Min/Mdc (%)) massa de iniciador por massa de dispersão coloidal (0,52 gramas de surfactante e 10,48 gramas de água) em função da temperatura. Devido o AIBN ser mais solúvel na dispersão com CADMABr do que a benzoína, a quantidade inicial desse primeiro iniciador foi maior que a quantidade inicial de benzoína.

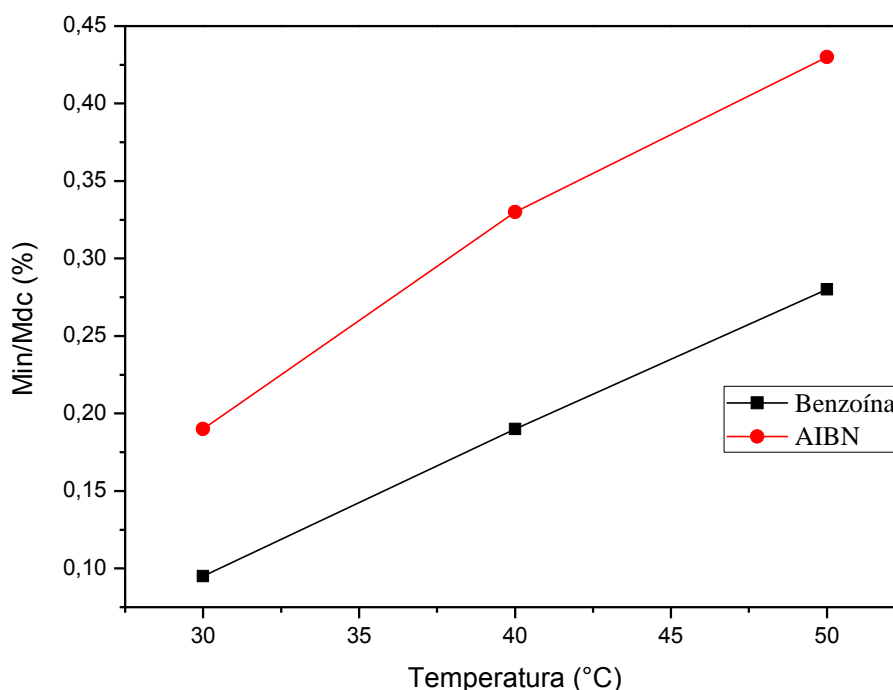


Figura 5.30. Solubilidade dos iniciadores com o aumento da T (°C).

A solubilidade do AIBN (2,2'-azo-bis-isobutironitrila) em dispersão coloidal de CADMABr mostrou-se superior a benzoína para todas as temperaturas testadas. Além da maior solubilidade, o AIBN foi usado na polimerização de surfactantes similares ao

CADMABr, como o Brometo de Alildodecildimetilamônio (ADDABr) (MCGRATH; DRUMMOND, 1996; PALEOS; DAIS; ANGELOS MALLIARIS, 1984; SOLTERO et al., 1999), justificando seu uso nesse trabalho.

Outros termoiniciadores, como persulfato de amônio, persulfato de potássio e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), também foram utilizados na tentativa de polimerizar o novo surfactante, inicialmente em dispersão coloidal. Esses iniciadores possuem elevada solubilidade em água e por isso não foram avaliadas para diferentes temperaturas como os iniciadores sólidos.

5.3.2 Testes preliminares de polimerização.

A Tabela 5.13 apresenta todos os testes preliminares com os diferentes iniciadores e suas respectivas porcentagens em dispersão coloidal (M_{in}/M_{dc} (%)).

Tabela 5.13. Porcentagem de iniciador nos testes preliminares de polimerização.

Iniciadores Térmicos		% M_{in}/M_{dc}								
Persulfato de amônio	-	0,04	-	-	0,18	-	0,27	-	-	-
Persulfato de Potássio	-	0,04	-	0,14	0,18	0,23	0,27	-	0,38	-
H_2O_2	-	0,05	-	-	-	-	-	-	3,05	4,88
AIBN	-	-	-	-	0,19	-	-	0,33	-	0,43
Iniciador Fotoquímico		% M_{in}/M_{dc}								
Benzoína	0,02	0,05	0,07	-	-	0,24	0,29	-	-	-

Por exemplo, com o persulfato de amônio realizou-se três testes com porcentagens de iniciador igual a 0,04; 0,18 e 0,27 e, para os demais, foram utilizadas porcentagens variáveis de massa de iniciador por massa de dispersão coloidal, como mostra a Tabela 5.13. Para os testes com termoiniciadores, as amostras permaneceram na estufa a 60 °C por 72 horas, já para os testes com fotoiniciador (benzoína) o tempo na caixa com lâmpadas UV a 45 °C foi de 48 horas. Com exceção dos testes usando AIBN, que todas as dispersões (0,19; 0,33 e 0,43

%Min/Mdc) ficaram viscosas com o tempo, os demais testes preliminares não apresentaram aspectos visíveis de polimerização, como aumento da turbidez e aumento da viscosidade.

Segundo Butler e Bunch (1949), a polimerização térmica em solução aquosa utilizando iniciadores solúveis em água não foi possível para os monômeros que contêm apenas um grupo alila.

5.3.3 Polimerização usando radiação gama

Devido à dificuldade de polimerização do grupo alila presente no surfactante, já relatada na literatura, uma fonte de radiação gama foi utilizada. Os testes iniciais foram realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN) na USP/São Paulo-SP, como citado no item 4.3.4.

As ampolas de vidro borossilicato preparadas para transportar as amostras, vedadas e em atmosfera de N₂, quando expostas às doses de radiação gama iguais a 16 e 48 kGy, mudaram de cor, de transparente (a) para um tom escuro (b), como mostrado na Figura 5.31. Essa mudança de coloração do vidro deve-se a dose absorvida de radiação e a composição do vidro (13% de óxido de boro, 4% óxido de Sódio e 2% de óxido de alumínio), porém essa mudança não interfere no resultado final apresentado.

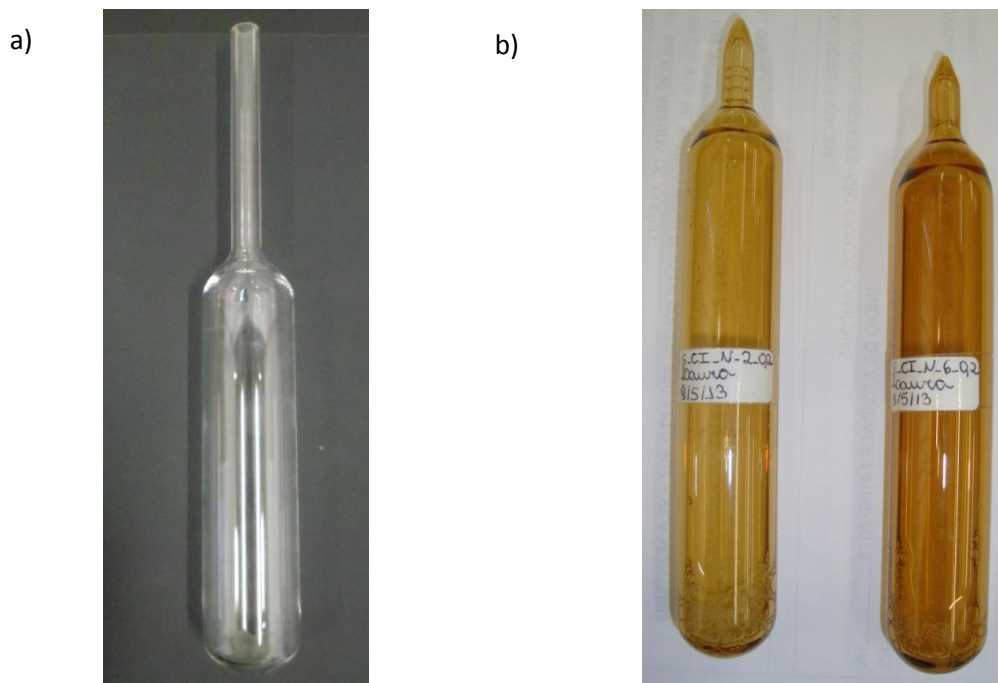


Figura 5.31. Ampolas de vidro borossilicato: a) antes da exposição, b) após 8 horas de exposição à radiação gama.

As amostras líquidas com concentração de 0,2% molar de CADMABr em água (mesma concentração usada na síntese da sílica pelo método modificado de Schumacher) foram submetidas a doses iguais a 16, 48, 88, 128 e 160 kGy. Realizou-se a Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C dessas amostras líquidas irradiadas e de uma amostra não submetida à radiação gama na mesma concentração, como mostram as Figuras 5.32 e 5.33.

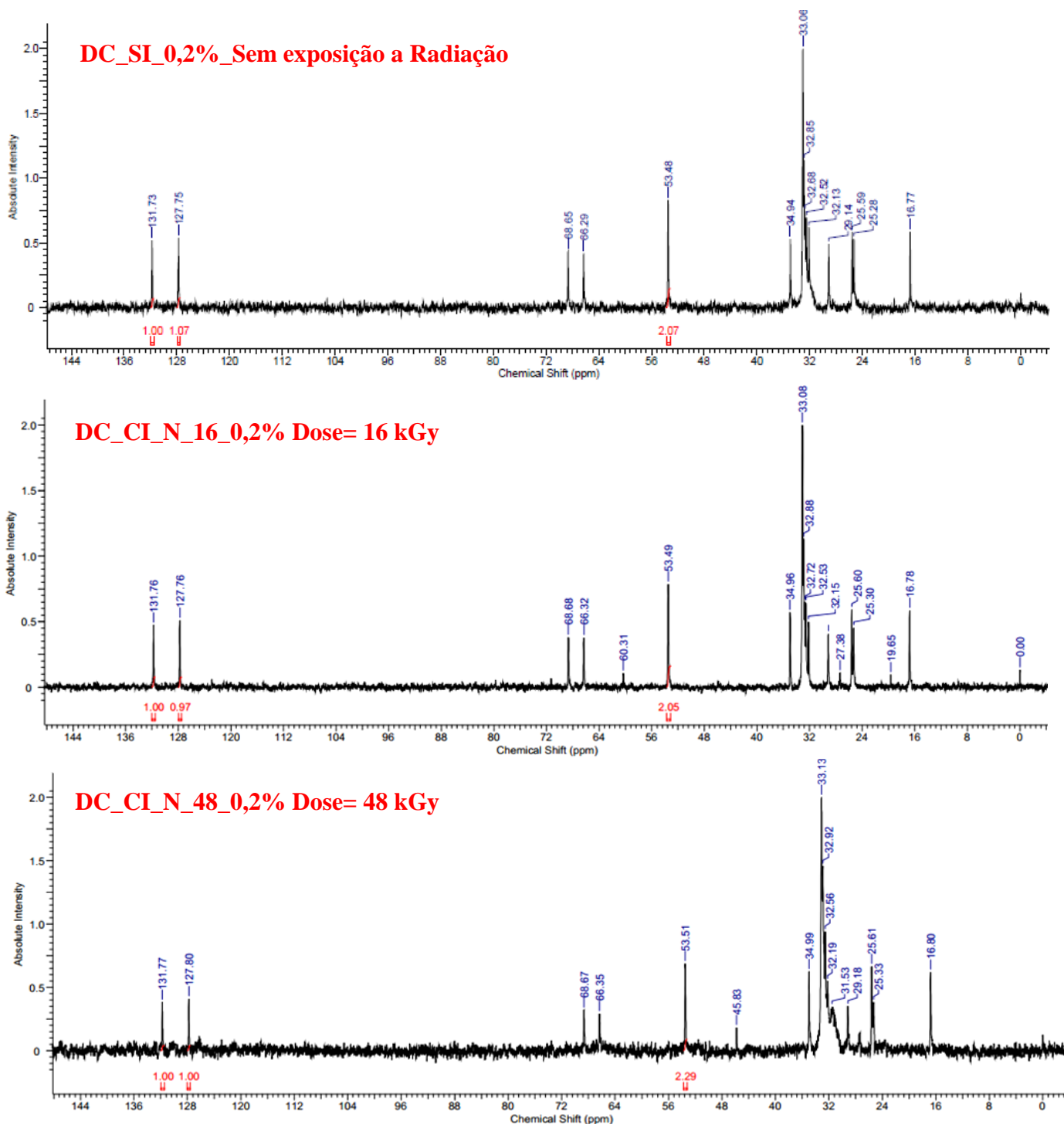


Figura 5.32. Espectros de RMN ^{13}C para as dispersões coloidais de CADMABr.

Comparando os picos característicos do CADMABr na amostra que não foi irradiada com as que foram submetidas a diferentes doses, verificou-se que esses picos permanecem com deslocamento químico semelhante (ppm) em todas as amostras, indicando que não houve a degradação da amostra com o aumento da taxa. Os picos no deslocamento químico igual a 131 e 127 ppm correspondem respectivamente ao C2 e C1 da dupla ligação, enquanto o pico referente ao deslocamento 53 ppm é devido ao carbono dos dois grupos metila ligados ao nitrogênio, importantes para a determinação da conversão da polimerização do CADMABr em água.

Iniciaram-se os testes com uma dose relativamente baixa para descartar a possibilidade de degradação do surfactante. Como não houve degradação, realizaram-se testes com doses maiores para obter um gráfico em função da conversão da polimerização e da dose de radiação.

Ao aumentar a dose de radiação de 48 para 88, 128 e 160 kGy, nota-se na Figura 5.33 que inicia-se a formação de novos picos, que não aparecem no espectro da amostra não submetida a radiação (DC_SI_0,2_Sem exposição a radiação) evidenciando a possível polimerização e início da decomposição do composto. Por exemplo, o pico com deslocamento químico igual a 45 ppm, não existente na amostra sem exposição a radiação, surge na amostra irradiada com a dose de 48 kGy e teve a intensidade aumentada com o aumento da dose de radiação para valores de 88, 128 e 160 kGy. Segundo a Tabela 4.3 (SILVERSTEIN et al., 2006) esse resultado poderia indicar a formação de um grupo carbono terciário, decorrente da polimerização, como mostrado na Figura 3.20. Conseqüentemente, os picos no deslocamento químico igual a 131 e 127 ppm que correspondem ao C2 e C1 da dupla ligação tem a intensidade diminuída com o aumento da dose de radiação, indicando variação na conversão da polimerização do CADMABr em água.

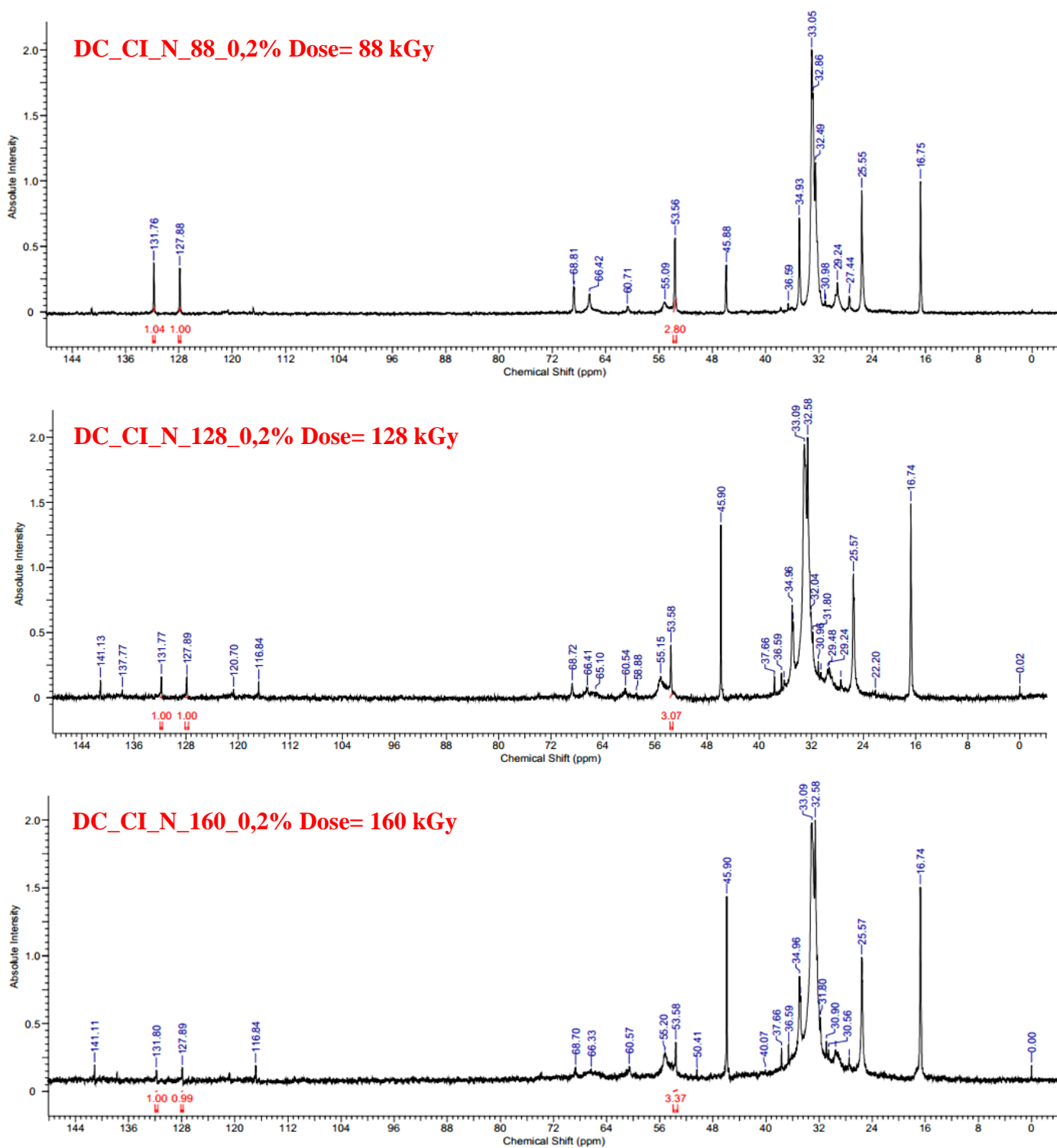


Figura 5.33. Espectros de RMN ^{13}C para as dispersões coloidais de CADMABr irradiadas.

Diferentemente das amostras submetidas a baixas doses (16 e 48 kGy), as dispersões coloidais expostas a doses superiores apresentaram alta viscosidade (aparência de gel). Apenas as amostras expostas a doses de 128 e 160 kGy apresentaram aumento na turbidez e

mudança da coloração, passando de límpida (amostra não exposta a radiação) para amarelada, como pode-se notar na Figura 5.34.



Figura 5.34. Ampolas com dispersão coloidal exposta em doses de 88, 128 e 160 kGy.

Após a identificação desses picos, realizaram-se as integrações em relação ao pico do carbono da dupla ligação usando o software livre *ACD/NMR Processor Academic Editon*. Os valores da integração dos picos para cada uma das seis amostras foram substituídos nas Equações 4.10 e 4.11 e os resultados estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Cálculo da conversão da reação de polimerização.

Amostra	A_1 (C=C)	A_2 (CH ₃ N)	$a=A_2/A_1$	x	y (%)
DC_SI_0.2%_SE	2,07	2,07	1	0	0
DC_CI_N_16_0.2%	1,97	2,05	1,04	0,08	3,8
DC_CI_N_48_0.2%	2	2,29	1,15	0,26	13
DC_CI_N_88_0.2%	2,04	2,80	1,37	0,54	27,1
DC_CI_N_128_0.2%	2,0	3,07	1,54	0,70	34,9
DC_CI_N_160_0.2%	1,99	3,37	1,69	0,82	40,9

A Figura 5.35 mostra a variação da conversão da reação de polimerização das amostras com o aumento da dose de radiação gama, para melhor visualização da tendência apresentada na Tabela 5.14.

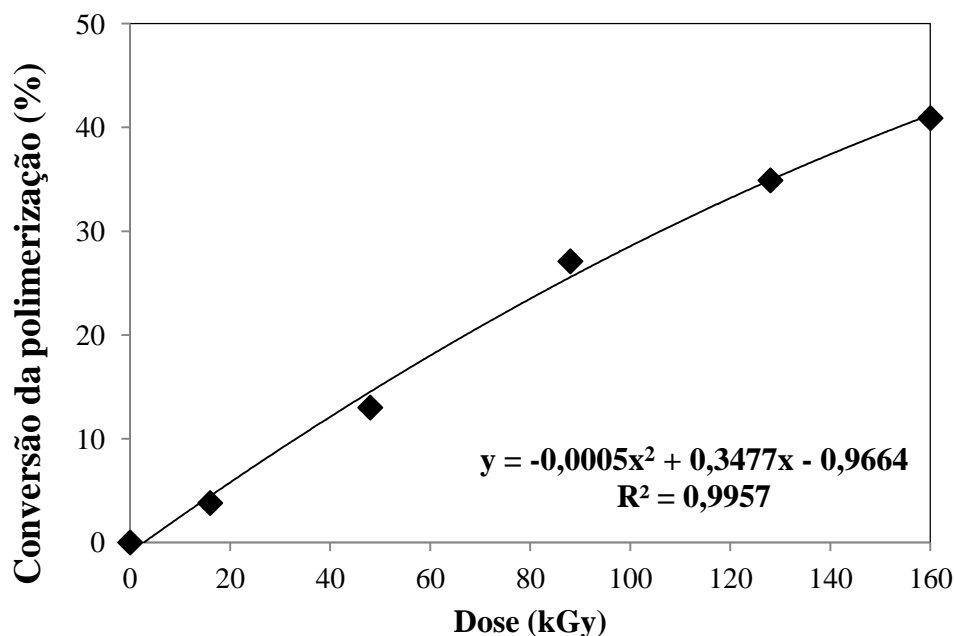


Figura 5.35. Conversão da polimerização (%) de CADMABr em água.

O gráfico da Figura 5.35 mostra que é possível obter ~41% de conversão da polimerização utilizando uma dose de 160 kGy para uma dispersão coloidal contendo 0,2% molar de CADMABr. Embora a conversão da polimerização obtida com dose igual a 48 kGy tenha sido razoavelmente baixa (13%), vale ressaltar que utilizando essa dose não houve evidências de degradação do material.

Soltero et al. (1999) conseguiram 35% de conversão da polimerização após a exposição à radiação γ (dose = 55 kGy) para uma dispersão coloidal contendo 65% em peso de ADDABr, surfactante semelhante ao CADMABr porém com uma cadeia carbônica composta por 12 átomos. Comparando os resultados de conversão da polimerização (Figura 5.35) das dispersões coloidais de CADMABr (0,2% molar = 4,04% em massa), com os reportados pelo artigo de Soltero et al. (1999) para dispersões coloidais de ADDABr, nota-se que foi necessário uma maior dose de radiação gama (128 kGy) para obter-se o mesmo conversão da polimerização (35%). Essa diferença ocorre devido a maior proporção de surfactante em água utilizada por Soltero et al. (1999) (65% em peso), proporcionando assim uma maior quantidade e proximidade dos grupos polimerizáveis.

Com as amostras líquidas expostas a doses de 88, 128 e 160 kGy realizaram-se sínteses de sílicas usando o método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999). Junto as dispersões coloidais de água e CADMABr na proporção de síntese e já submetidas a radiação gama, adicionou-se a fonte de hidroxila, a fonte de sílica e deixou-se agitando a 30 °C por 2 horas. A Figura 5.36 apresenta os difratogramas de raios X dessas sínteses.

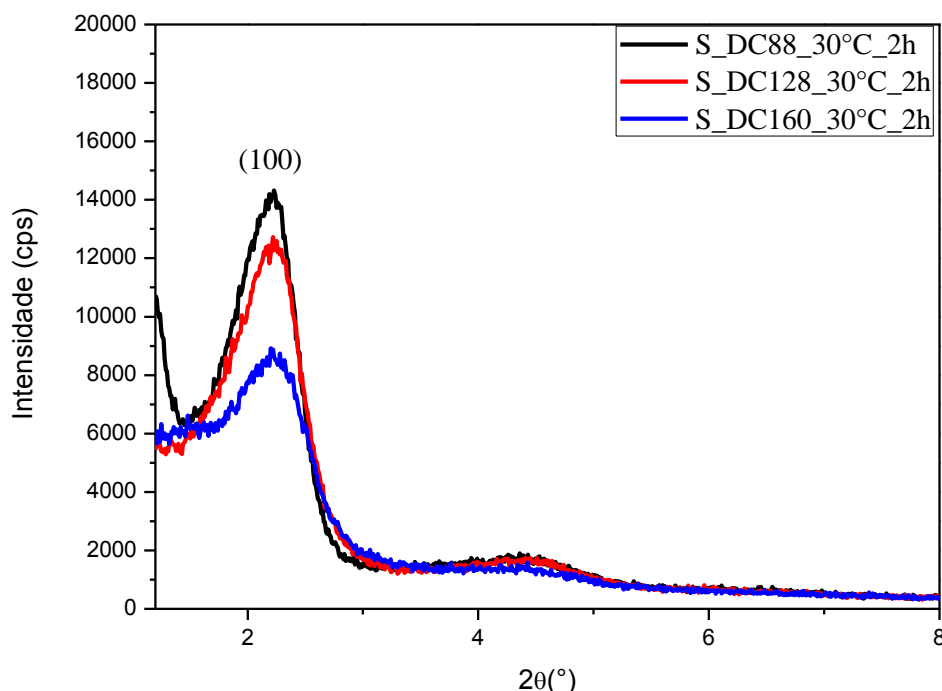


Figura 5.36. Difratograma de raios X das sílicas sintetizadas com dispersão coloidal irradiada em diferentes doses.

Os difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas usando as dispersões coloidais, irradiadas em diferentes doses, resultaram na formação de uma sílica mesoporosa com difratograma similar à MCM-41, possivelmente de baixa organização, pois não houve a formação dos picos referentes aos planos característicos (110), (200) e (210). Comparando essas sílicas com a sintetizada nas mesmas condições, mas sem a etapa de polimerização (Figura 5.37) percebe-se que não houve deslocamento do ângulo 2θ e que apresentam um alargamento do pico principal referente ao plano (100).

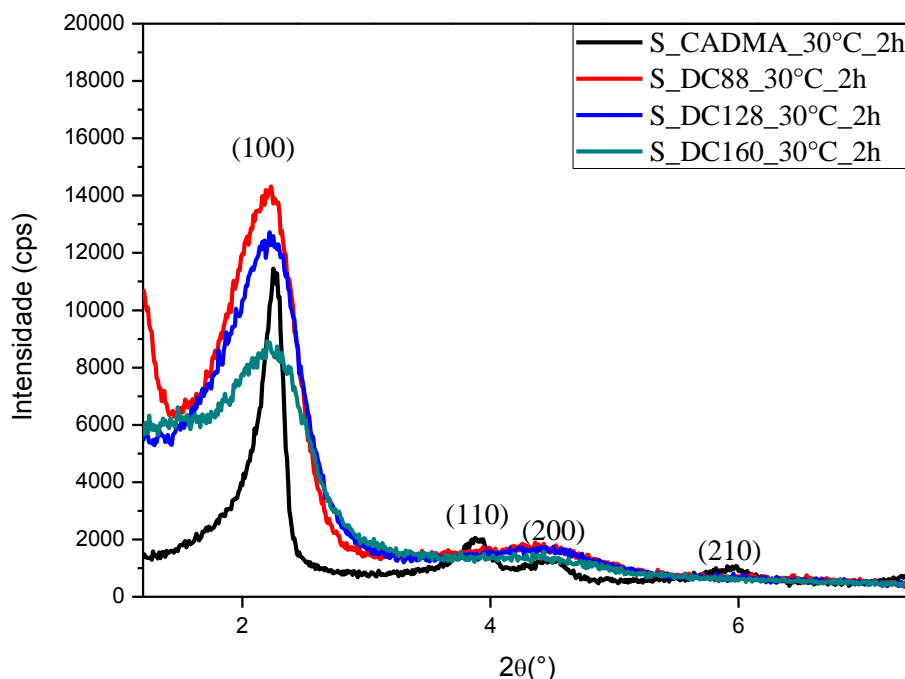


Figura 5.37. Difratoograma de raios X comparando as sílicas sintetizadas com dispersão coloidal irradiada e a CADMA-MCM-41.

Ainda nos difratograma da Figura 5.37, entre as sílicas sintetizadas com dispersões coloidais irradiadas (DC88, DC128 e DC160) nota-se a tendência de formação de sílicas mais organizadas. A sílica mais organizada das três foi a sintetizada com a dispersão coloidal exposta a dose de 88 kGy, seguida pela exposta a 128 e 160 kGy. Como a formação de sílicas mais organizadas está diretamente ligado à formação de micelas regulares, o aumento da conversão da polimerização pode ter ocasionado à formação de micelas irregulares, como o exemplo da Figura 3.16 (b). Além disso, a dispersão coloidal exposta a dose de 88 kGy teve a menor degradação.

Juntamente com as amostras líquidas, amostras da CADMA-MCM-41 sintetizadas a 30 e 70 °C pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) também foram expostas a radiação gama dose de 48 kGy. Os espectros de MAS-RMN ^{13}C (ângulo mágico) dessas amostras são apresentados na Figura 5.38.

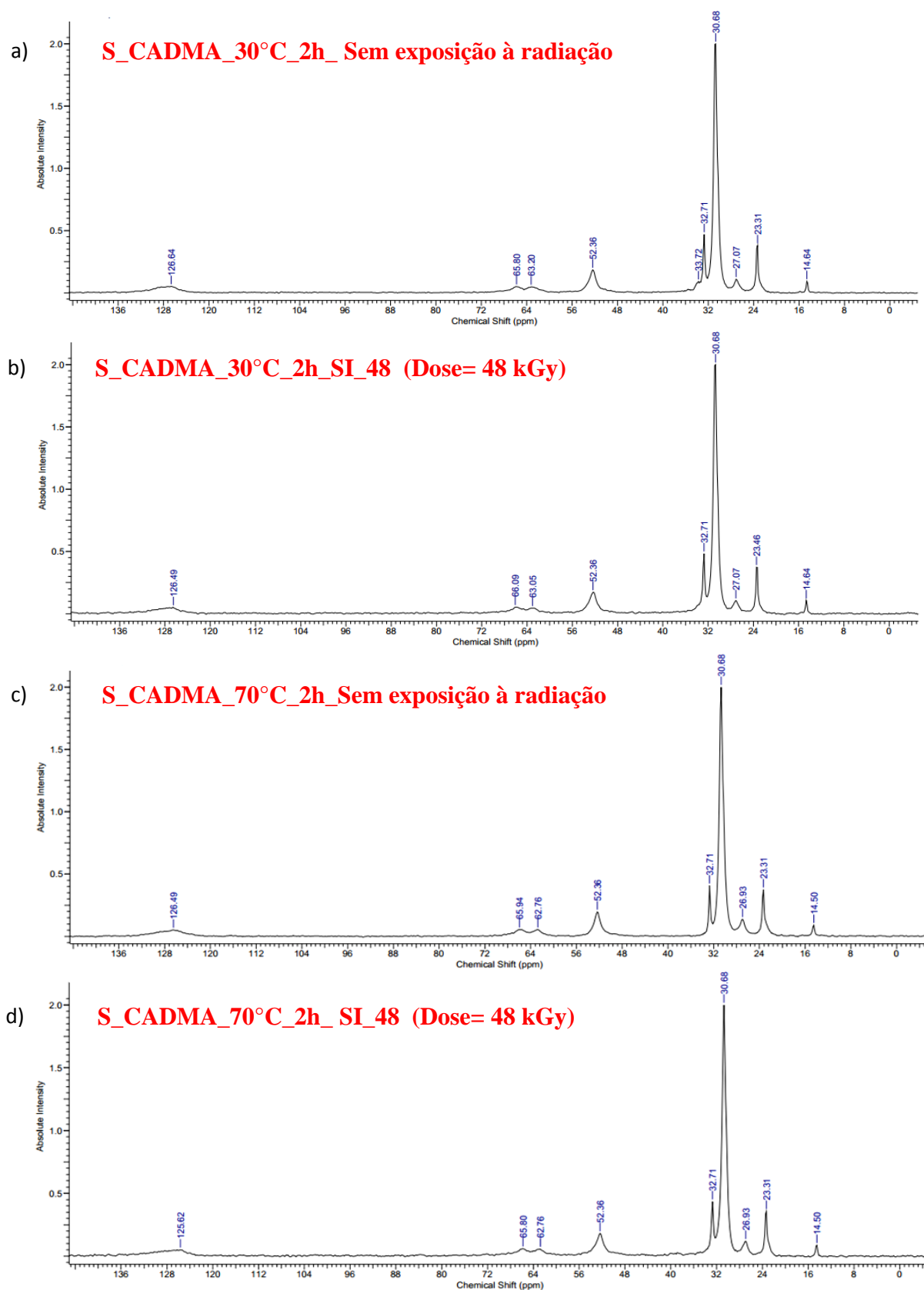


Figura 5.38. Espectros de MAS-RMN ^{13}C para a) CADMA-MCM-41 sintetizada a 30 °C não irradiada; b) CADMA-MCM-41 sintetizada a 30 °C irradiada; c) CADMA-MCM-41 sintetizada a 70 °C não irradiada e d) CADMA-MCM-41 sintetizada a 70 °C irradiada.

Os espectros de MAS-RMN ^{13}C não mostraram diferenças em relação à intensidade e deslocamento químico dos picos referentes aos carbonos do CADMA⁺, contidos nos poros da MCM-41 com e sem exposição à radiação gama. Nesse caso, não foi possível identificar todos os picos dos carbonos presentes no surfactante e a intensidade de alguns picos como o referente à dupla ligação não são evidentes como nas amostras líquidas, impossibilitando assim o cálculo da conversão da reação de polimerização. Esse fato ocorre devido à dificuldade de caracterizar amostras sólidas por meio dessa técnica, há o alargamento dos picos e baixa sensibilidade devido ao tempo de relaxação spin-rede ser mais longo. O MAS-RMN ^{13}C para essas amostras sólidas serão repetidos de forma a melhorar a quantificação e identificação dos picos. Além disso, será feita a medição do tempo de relaxação T_1 para garantir a quantificação. Esses tempos de relaxação T_1 são causados por interações dipolo-dipolo com os hidrogênios diretamente ligados aos átomos de carbono e com os átomos de hidrogênio próximos, podendo levar a detecção parcial do sinal possível (SILVERSTEIN et al., 2006).

McGrath e Drummond (1996) constaram que compostos de amônio quaternário insaturados não anfífilos são extremamente difíceis de polimerizar, entretanto a adição de uma cadeia de hidrocarbonetos ao composto permitiu que as moléculas se alinhassem preferencialmente, favorecendo a polimerização em solução aquosa.

Devido essa dificuldade de realizar a polimerização em fase sólida, acrescentou-se um iniciador a síntese das sílicas pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) a 30 °C durante 2 horas, para ver se sua presença facilita a polimerização. Para comparar as sílicas com e sem iniciador realizou-se apenas testes de DRX e avaliação catalítica, que serão apresentadas na próxima seção.

5.3.3.1 Avaliação Catalítica

Após a exposição à radiação gama (dose = 48 kGy) das CADMA-MCM-41 sintetizadas pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) a 30 e 70 °C sem a adição de iniciador, realizou-se a avaliação catalítica com o objetivo de verificar a estabilidade em relação à CADMA-MCM-41 sintetizada nas mesmas condições, mas não irradiada, como mostra a Figura 5.39.

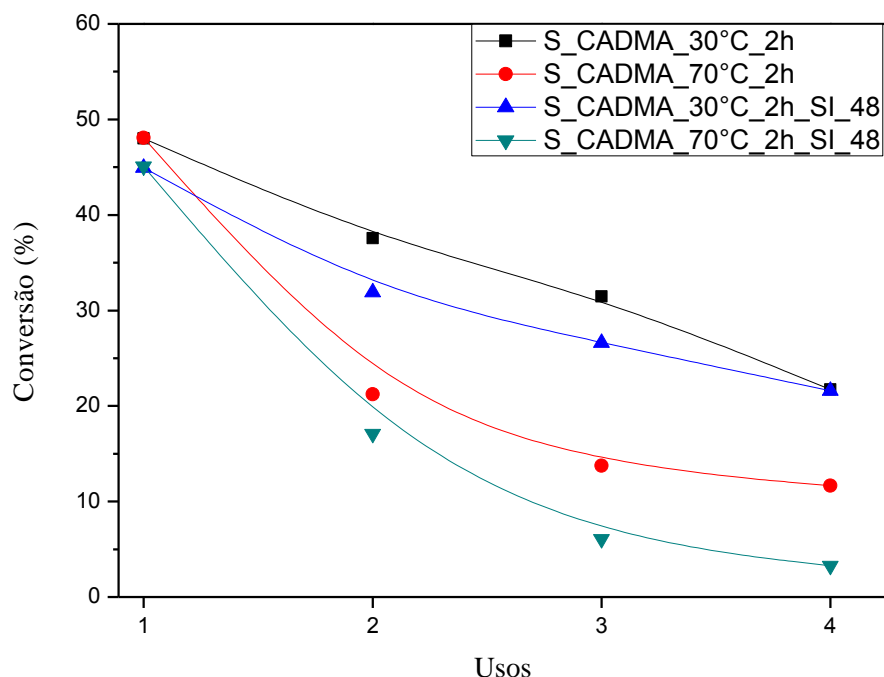


Figura 5.39. Avaliação catalítica da CADMA-MCM-41 irradiadas (48 kGy) e não irradiadas.

A estabilidade catalítica foi afetada negativamente pela exposição à radiação gama, ou seja, para a amostra irradiada sintetizada a 70 °C as conversões foram menores para todos os usos comparados às conversões obtidas usando a CADMA-MCM-41 não irradiada. A sílica CADMA-MCM-41 irradiada sintetizada a 30 °C apresentou conversões menores para os usos 1, 2 e 3, mas no quarto uso a conversão foi a mesma do material não irradiado. Esses testes catalíticos com os catalisadores irradiados não foram repetidos, pois a quantidade irradiada foi insuficiente para realizar as reações em triplicata, como foi feito para as amostras não irradiadas.

Esses catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X, antes de se realizar o primeiro uso e após o quarto uso na reação de transesterificação. Não houve adição de 25% do padrão MFI nesse caso, devido à quantidade limitada dos catalisadores irradiados para caracterização, mas os testes foram realizados de forma quantitativa para possibilitar a comparação entre os difratogramas. A Figura 5.40 apresenta esses difratogramas.

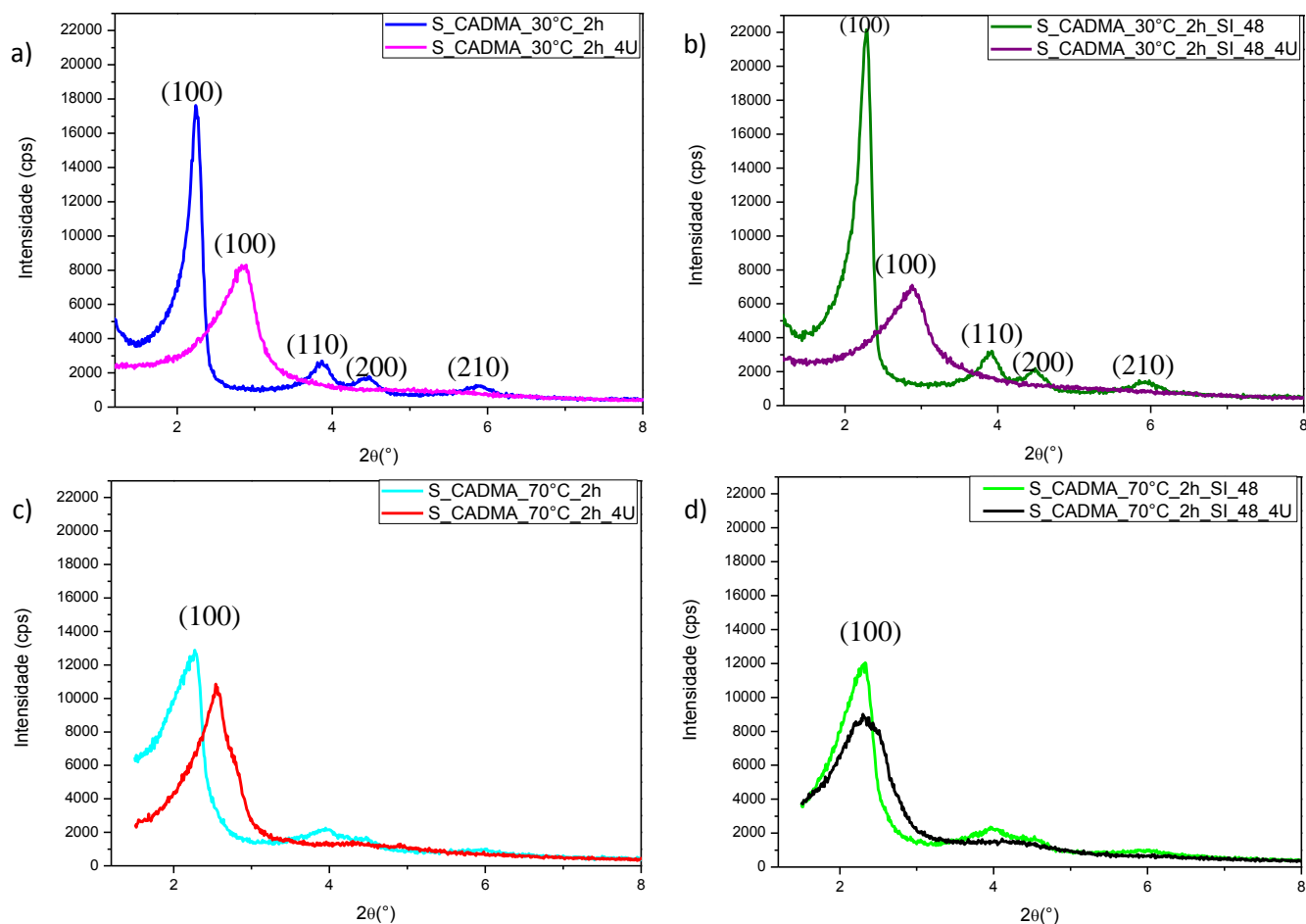


Figura 5.40. Difratogramas de raios X: a) e c) CADMA-MCM-41 não irradiadas sem uso e após o quarto uso; b) e d) CADMA-MCM-41 irradiadas sem uso e após o quarto uso.

O catalisador sintetizado a 30 °C, 2 horas de agitação e irradiado com dose de 48 kGy (b) apresentou aumento da intensidade do pico principal referente ao plano (100) e os demais picos não sofreram alteração, indicando que a radiação não foi capaz de alterar a estrutura. O difratograma de raios X do catalisador após o quarto uso apresentou perda de organização com os sucessivos reusos. Também não houve grandes mudanças na estrutura quando comparamos o catalisador irradiado (d) com o catalisador não irradiado (c) ambos sintetizados a 70 °C e 2 horas de agitação.

Após a caracterização por difratometria de raios X, realizou-se também a análise termogravimétrica para quantificar a perda de massa com o aumento da temperatura.

Na literatura, Zhao et al. (1997), reporta um termograma típico da MCM-41 sintetizada com CTABr. Nesse termograma são observados quatro máximos na taxa de perdas de massa, como se pode ver na Figura 5.10:

- Pico 1 com centro em 323 K está associado à água fisicamente adsorvida, constituindo cerca de 7,3% de perda de massa;
- Pico 2, a cerca de 473 K, está relacionado a decomposição do surfactante, ou seja, a Decomposição de Hoffman, com cerca de 36,5% de perda de massa;



- Pico 3 em 563 K é atribuído a combustão das espécies de carbono remanescente (trimetilamina adsorvida, carbono residual e/ou depositado), contribui com perda de massa igual a 12,3%;
- Pico 4 em 753 K é devido a desidroxilação dos grupos SiOH, com perda de aproximadamente 2,0%.

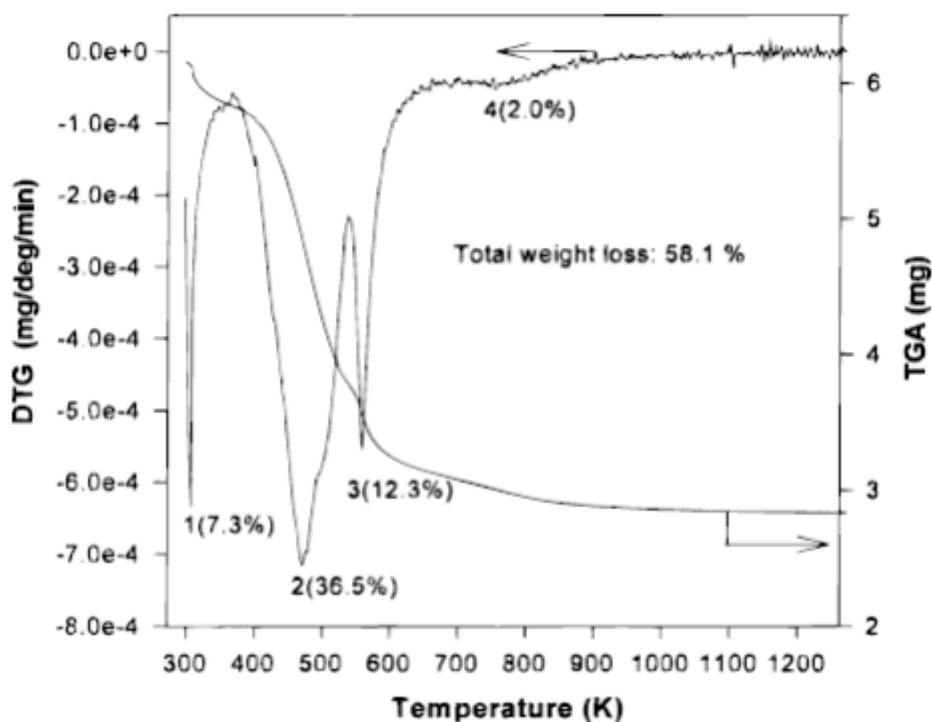
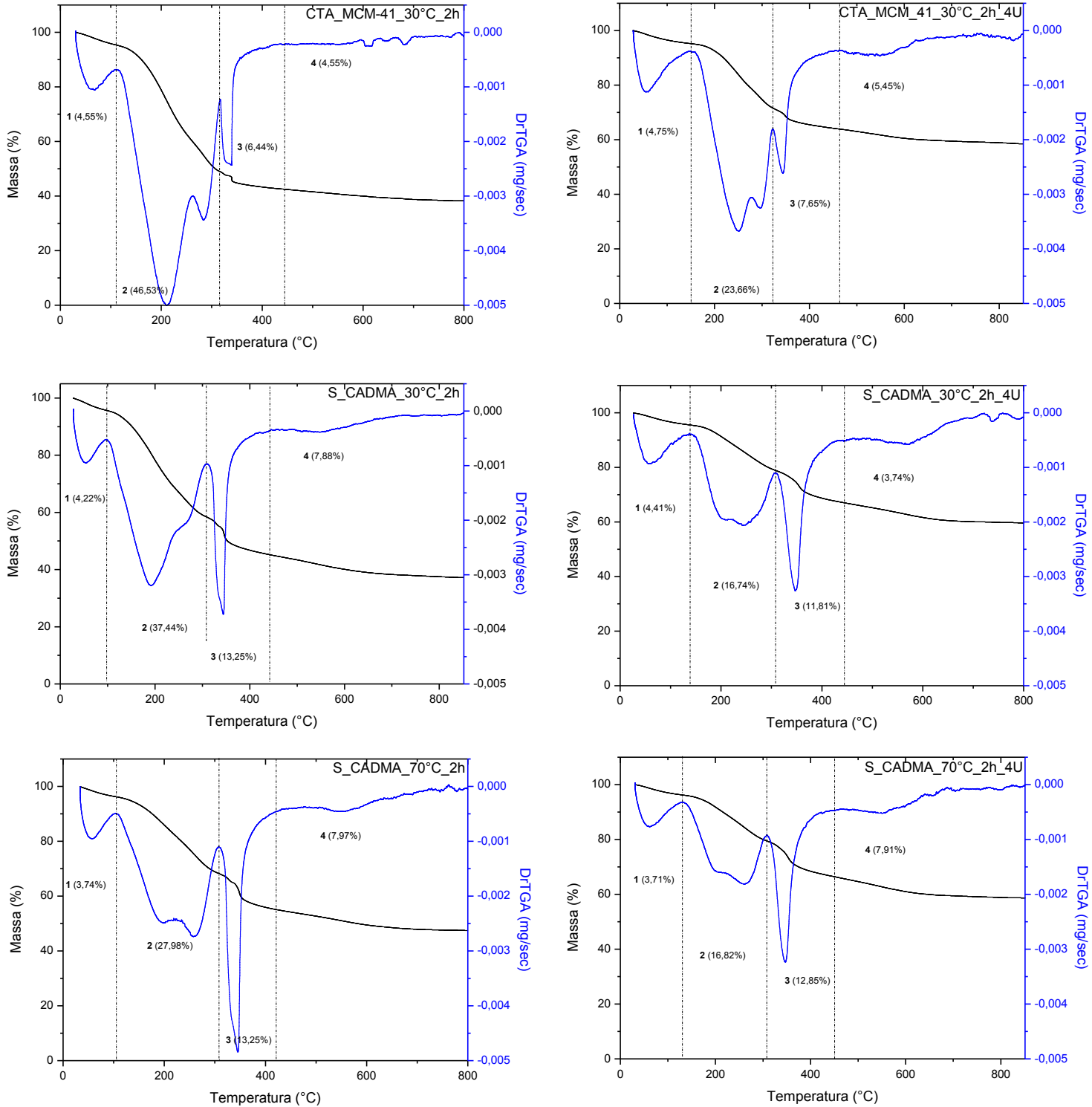


Figura 5.41. TGD e ATG da CTA-MCM-41(ZHAO et al., 1997).

A Figura 5.42 mostra o termograma das amostras sintetizadas com CADMABr e CTABr pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) antes do uso e após o quarto uso na reação de transesterificação. As amostras irradiadas também foram caracterizadas por essa técnica.

Observando a Figura 5.42 constata-se o mesmo comportamento reportado por Zhao et al. (1997) para a CTA-MCM-41, a presença de quatro regiões de perda de massa como a Figura 5.41.



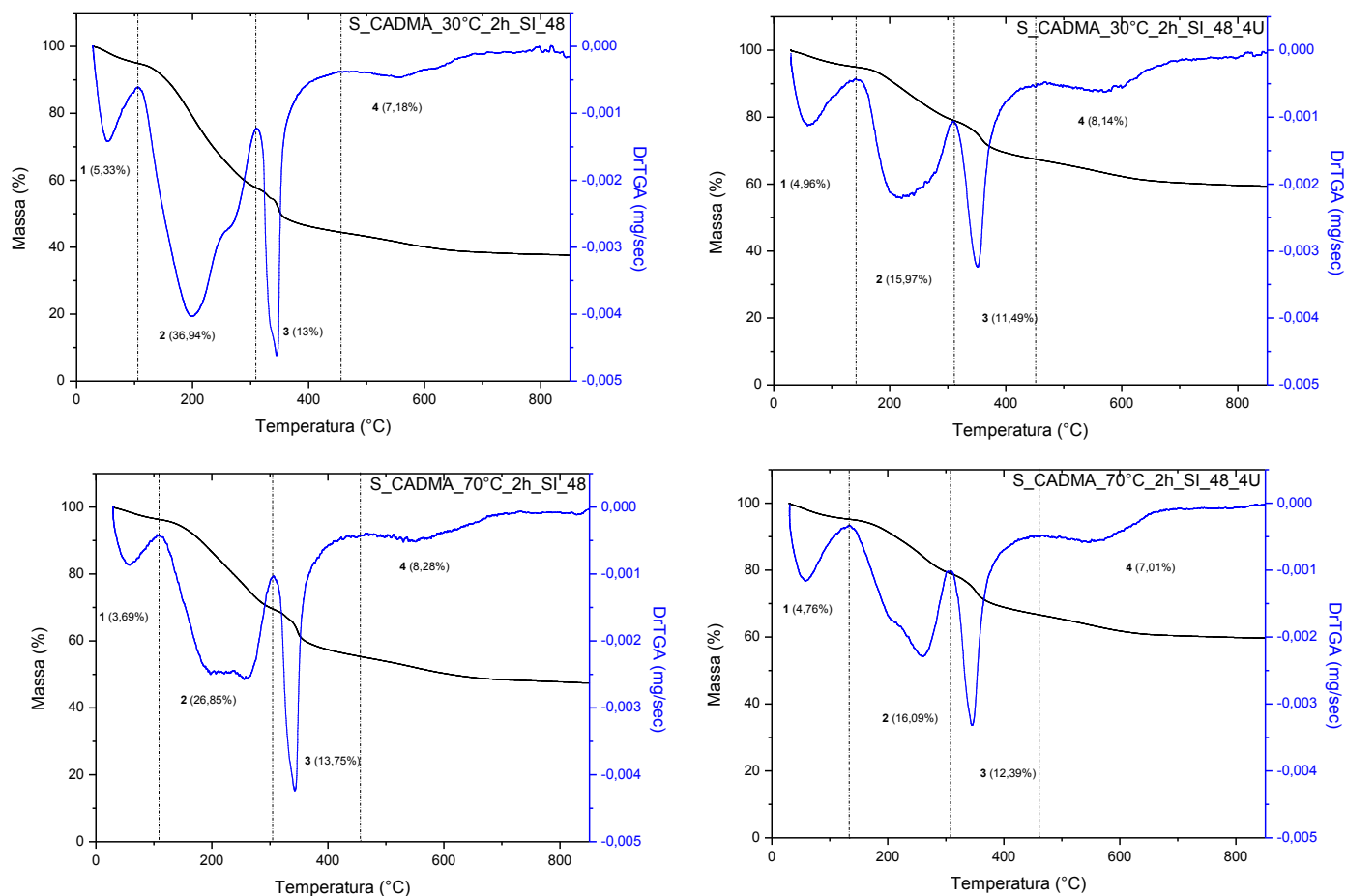


Figura 5.42. Análise termogravimétrica das sílicas sintetizadas com CTABr e CADMABr.

Para melhor entendimento dos resultados obtidos com a ajuda dessa técnica, a curva referente à perda de massa foi separada da derivada (em azul nos gráficos acima), e estão apresentadas na Figura 5.43. Na Figura 5.43 (a) estão as curvas referentes aos catalisadores sintetizados pelo método de Schumacher, Grün e Unger (1999) antes do uso e após o quarto uso, ainda não submetidos à radiação gama. Em (b) estão todos os catalisadores analisados nessa seção incluindo os que sofreram exposição à radiação gama e em (c) todas as curvas de perda de massa dos catalisadores após o quarto uso na reação.

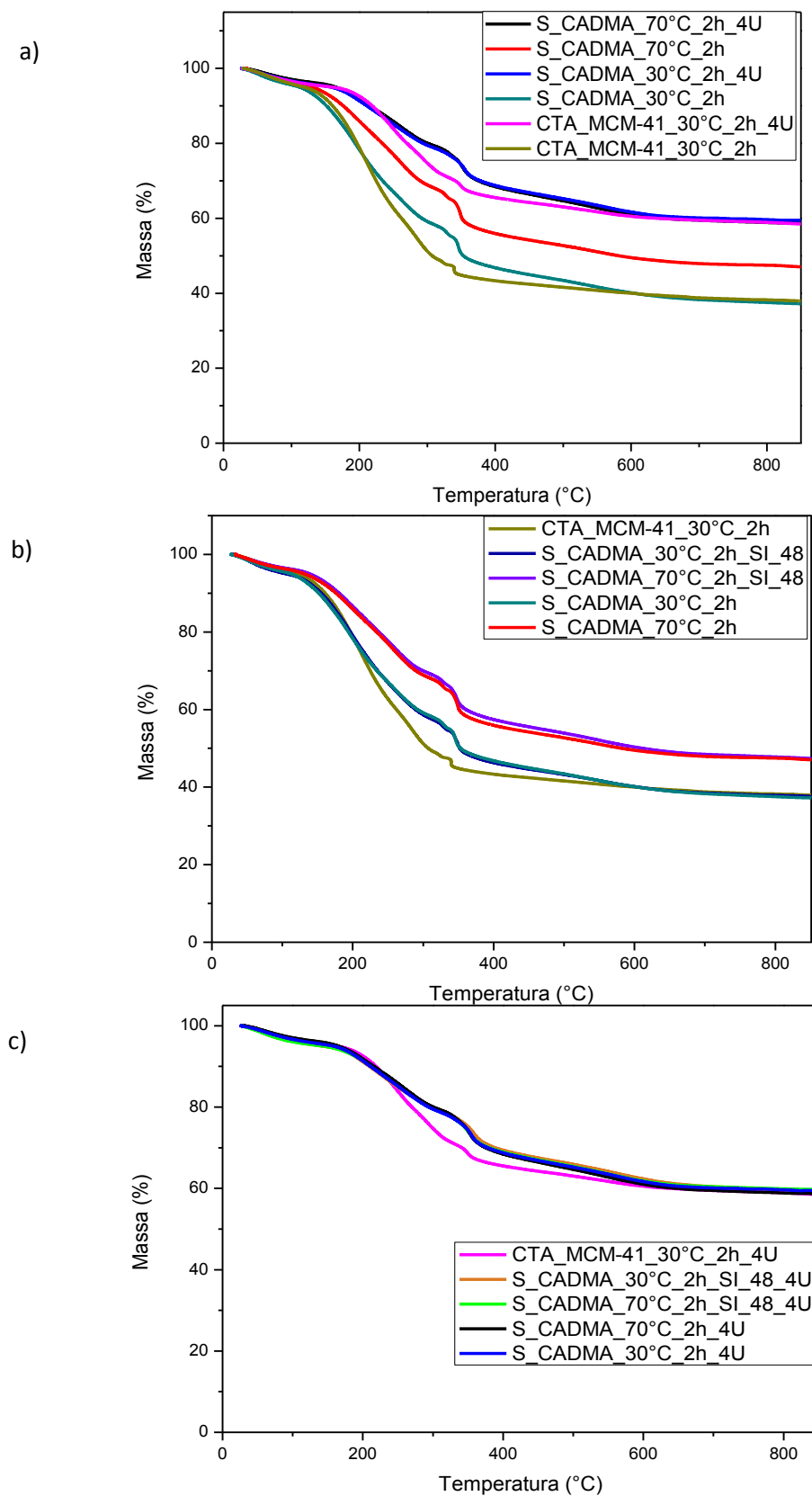


Figura 5.43. Termogramas das sílicas: (a) Comparação entre CTA-MCM-41 e CADMA-MCM-41; (b) sem uso e (c) após o quarto uso;

Em (a) nota-se que a MCM-41 sintetizada com CTABr apresenta uma curva com perda de massa mais acentuada, seguida pela sintetizada nas mesmas condições com CADMABr. Assim como, os difratogramas de raios X e avaliação catalítica da CADMA-MCM-41 se assemelham a CTA-MCM-41, a curva resultante da análise termogravimétrica também se assemelha. Em (b) pode-se ressaltar que as sílicas sintetizadas a 30 e 70 °C com CADMABr e submetidas a radiação (Dose = 48 kGy) tem curvas de perda de massa idênticas as sílicas sintetizadas da mesma forma e não submetidas a exposição radiação gama. Entretanto em (c) todos os catalisadores após o quarto uso tem curvas que se sobrepõem, exceto a amostra contendo CTA⁺.

A perda de material orgânico (os cátions CTA e CADMA) foi calculada e está representada no gráfico de barras da Figura 5.44.

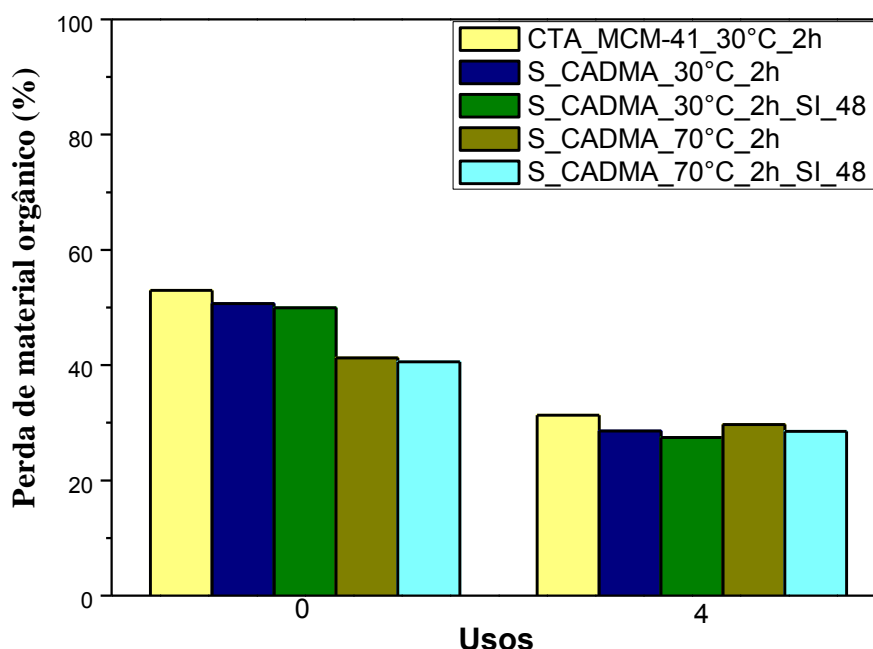


Figura 5.44. Perda de material orgânico das MCM-41 sem uso e após o quarto uso.

Somando as perdas de massa referente ao material orgânico (região II e III da Figura 5.42), verificou-se que a sílica sintetizada com CTABr conseguiu reter a mesma quantidade de material orgânico (~50%) que a sílica sintetizada com CADMABr a 30 °C. As sílicas submetidas à radiação não apresentaram quantidades diferentes de material comparadas aos catalisadores não irradiados, o que comprova a proximidade na atividade catalítica. A CADMA-MCM-41 sintetizada a 70 °C reteve apenas 40% de material orgânico, 10% menos do que a sílica sintetizada a 30 °C. Essa diferença de 10% influenciou diretamente na

atividade catalítica dessa amostra, pois com a menor quantidade de CADMA^+ menor a quantidade de sítios siloxi disponíveis inicialmente para a catálise.

Para complementar a caracterização dessas sílicas, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da sílica sintetizada pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) a 30°C irradiadas e não irradiadas, sem uso (S_CADMA_30°C_2h_SI_48 e S_CADMA_30°C_2h) e após o quarto uso (S_CADMA_30°C_2h_SI_48_4U e S_CADMA_30°C_2h_4U), a fim de confirmar se a radiação gama alterou a morfologia da sílica. A Figura 5.45 mostra as essas imagens de MEV.

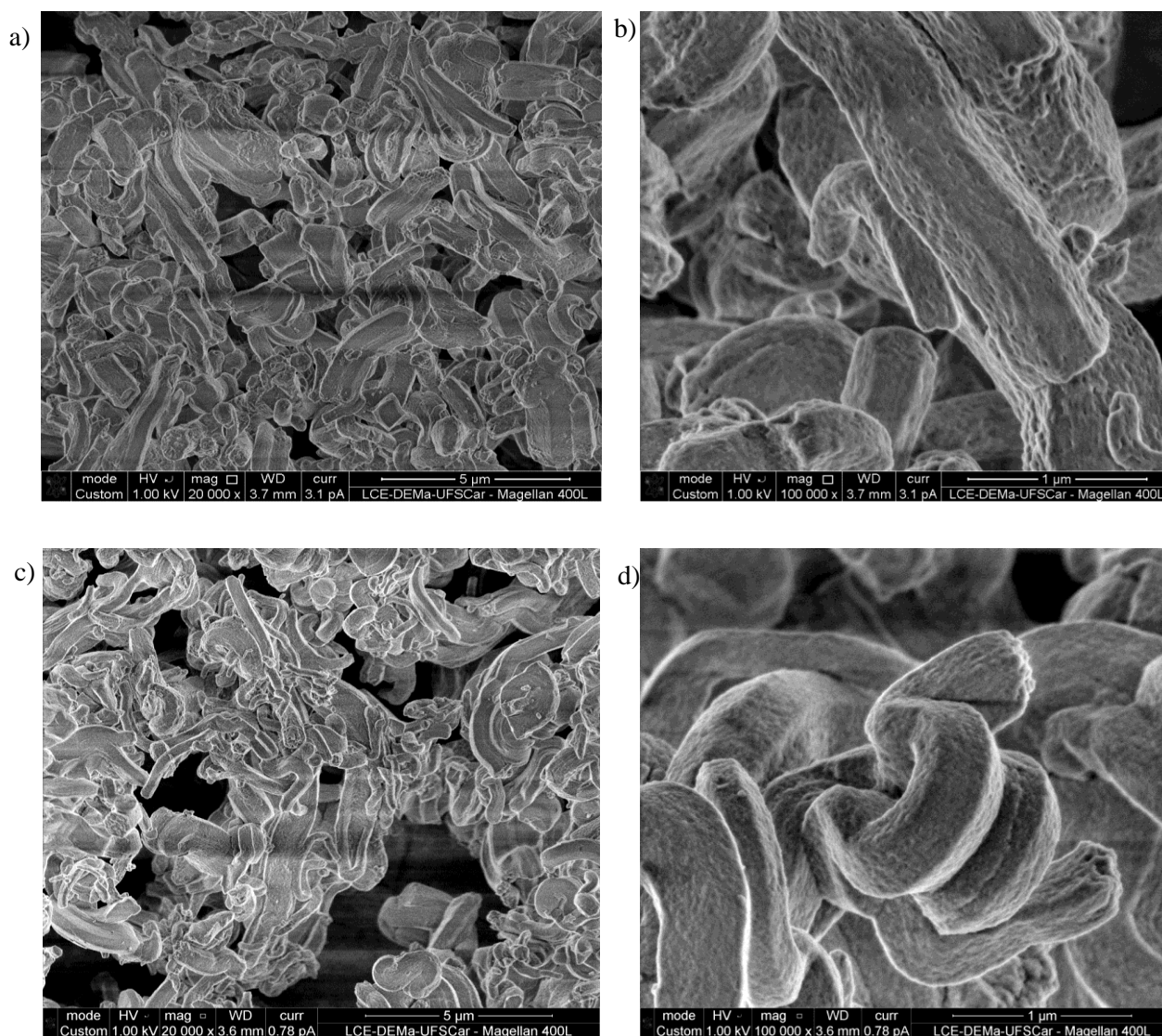


Figura 5.45. Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras não irradiadas (a) e (b) sem uso (S_CADMA_30°C_2h); (c) e (d) após o quarto uso (S_CADMA_30°C_2h_4U).

Comparando a Figura 5.45 e 5.46 nota-se que a morfologia da amostra não se altera com a exposição à radiação gama. Esse fato já esperado, pois a energia da radiação gama do ^{60}Co de 1,2 MeV não modifica a estrutura dos núcleos atômicos, apenas cria modificação a nível eletrônico (ionização e excitação). Em ambas há formação de tubos que se entrelaçam de forma irregular e não uniforme (“snake-like”). Comportamento similar se observou com os sucessivos usos na reação de transesterificação.

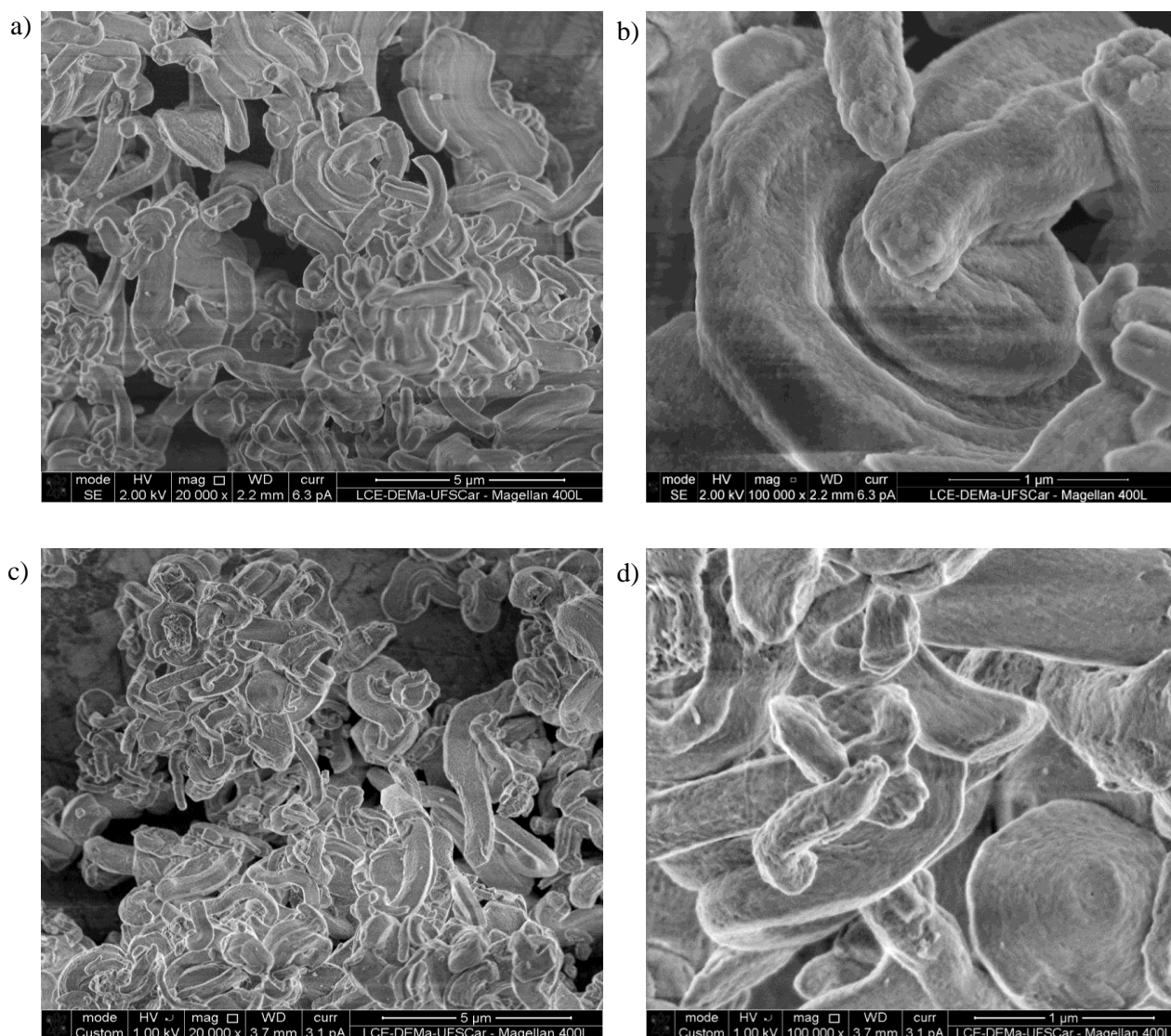


Figura 5.46. Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras irradiadas (a) e (b) sem uso (S_CADMA_30°C_2h_SI_48); (c) e (d) após o quarto uso (S_CADMA_30°C_2h_SI_48_4U).

Comparando as microscopias obtidas do material irradiado e não irradiado com as obtidas por Araujo et al. (2013) nota-se a diferença na morfologia resultante da mudança do

surfactante CTABr pelo CADMABr. O material sintetizado por Araujo et al. (2013) foi obtido pelo método de Schumacher, Grün e Unger (1999) e nas mesmas condições das realizadas nesse trabalho: a 30 °C e com 2 horas de agitação usando o surfactante CTABr. A micrografia da CTA-MCM-41 (Figura 5.47 a e b) revelou partículas com morfologia pouco definida, semelhantes a pequenas esferas.

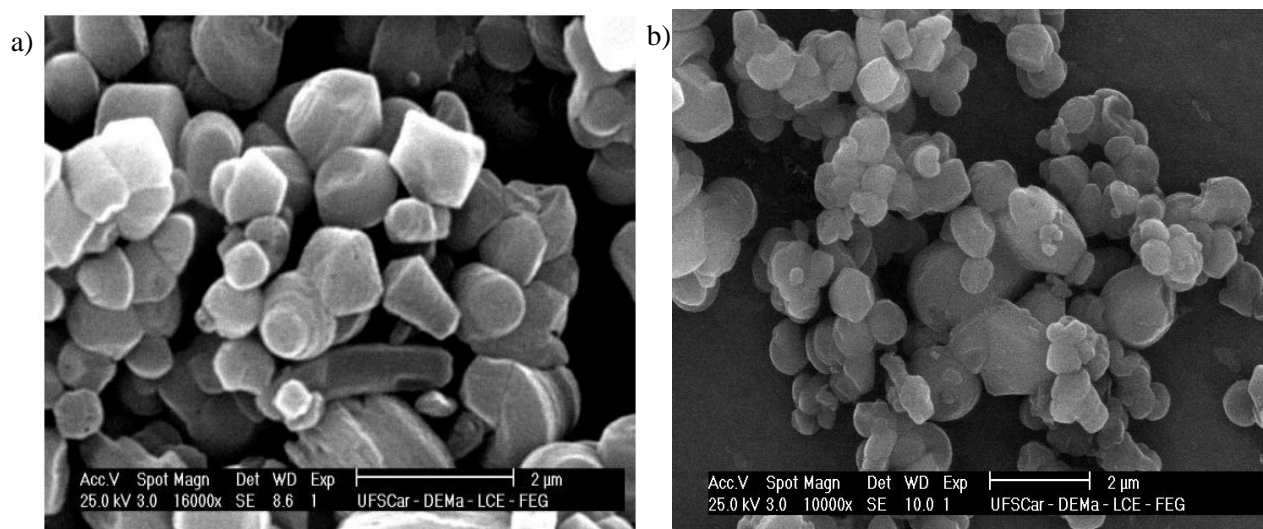


Figura 5.47. Micrografias Eletrônicas de Varredura (a) sem uso (CTA_MCM_41_30°C_2h); (b) após o quarto uso (CTA_MCM_41_30°C_2h_4U) (ARAUJO et al.,2013).

Com os primeiros resultados catalíticos das CADMA-MCM-41 sem adição de iniciador irradiadas a doses de 48 kGy, os novos experimentos com radiação gama foram realizados com a adição de iniciador na síntese para posterior exposição a doses iguais a 128 e 160 kGy. Para possibilitar a comparação também foram realizadas exposição às mesmas doses dessas sílicas sem adição de iniciador. Os resultados da avaliação catalítica encontra-se na Figura 5.48.

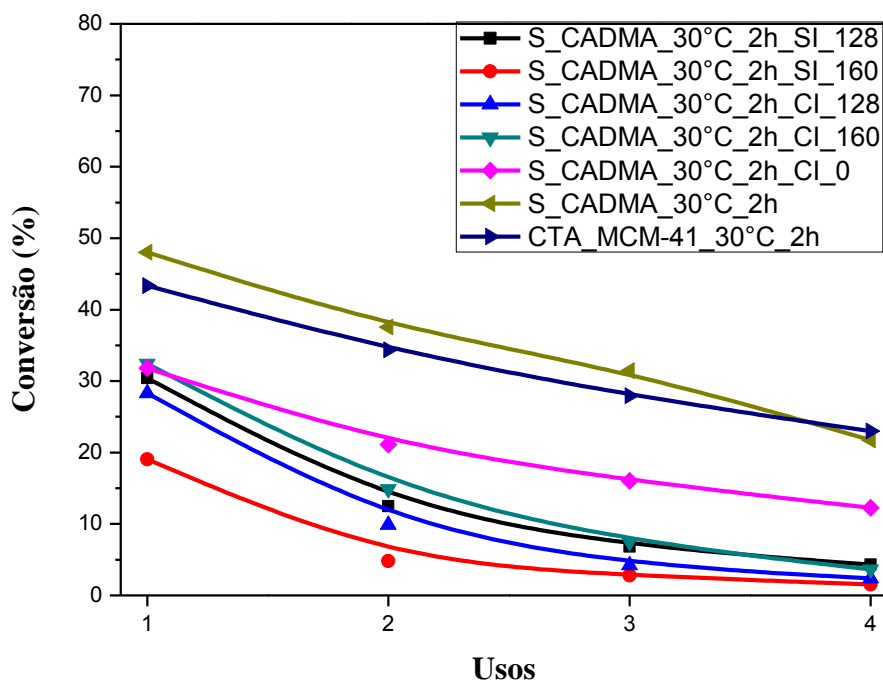


Figura 5.48. Avaliação Catalítica das CADMA-MCM-41 irradiadas e não irradiada.

Com a avaliação catalítica verificou-se a maior desativação para o catalisador exposto a radiação gama, em relação à amostra S_CADMA_30°C_2h_CI_0 (com iniciador e não exposta a radiação) e a S_CADMA_30°C_2h (sem iniciador e não exposta a radiação). Entre as CADMA-MCM-41 expostas a radiação gama a menos estável foi a exposta a dose de 160 kGy sem a presença de iniciador e a mais estável foi a exposta a dose de 160 kGy com a adição de iniciador. Sugerindo que a presença do iniciador em fase sólida favoreceu a polimerização e menor degradação da amostra.

Cada reação foi realizada em duplicata e cada injeção do produto da reação no GC em triplicata, assim os valores das conversões apresentadas na Figura 5.48 são médias obtidas. Os desvios padrão estão na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.

Testes	Desvios Padrão			
	USO 1	USO 2	USO 3	USO 4
S_CADMA_30°C_2h_SI_128	0,31	2,44	1,28	0,32
S_CADMA_30°C_2h_SI_160	2,98	0,57	0,55	0,15
S_CADMA_30°C_2h_CI_128	2,15	1,97	0,46	0,25
S_CADMA_30°C_2h_CI_160	0,37	1,07	0,18	0,18
S_CADMA_30°C_2h_CI_0	0,48	3,85	1,27	0,53

Os desvios padrão calculados para esse conjunto de amostras variam para cada uso, ente $\pm 0,15\%$ e $\pm 3,85\%$ da conversão média obtida.

Esses catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X, antes de se realizar o primeiro uso e após o quarto uso na reação de transesterificação. Não houve adição de 25% do padrão MFI nesse caso, devido à quantidade limitada dos catalisadores irradiados para caracterização, mas os testes foram realizados de forma quantitativa para possibilitar a comparação entre os difratogramas. A Figura 5.49 apresenta esses difratogramas.

Os difratogramas de raios X da Figura 5.49 (c, d, e), mostram a perda de organização da sílica após o quarto uso na reação modelo de transesterificação, ainda devido à lixiviação dos cátions de CADMA. No entanto, o difratograma das amostras (a e b) sintetizadas sem adição de iniciador e submetidas à radiação gama em diferentes doses (128 e 160 kGy) possuem mínima perda de organização após o quarto uso. Apresentando os três picos referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), característicos da MCM-41, sem alargamento dos picos e com pequeno deslocamento para ângulos maiores indicando a contração do material.

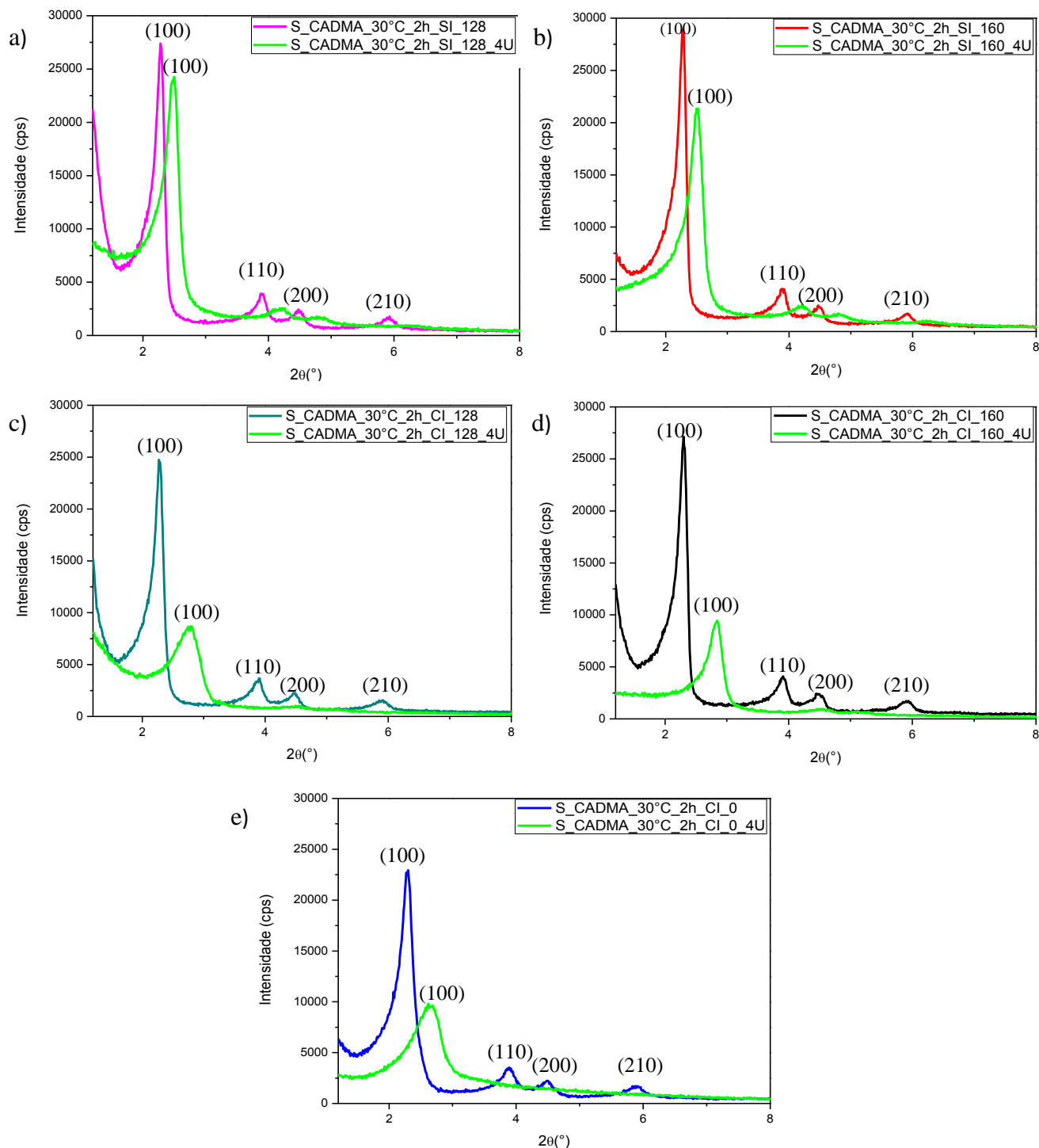


Figura 5.49. Difratoigramas de raios X das CADMA-MCM-41 sem uso e após o 4^o uso: a) sem iniciador e dose = 128 kGy; b) sem iniciador e dose = 160 kGy; c) com iniciador e dose = 128kGy; d) com iniciador e dose = 160 kGy; e) com iniciador e não irradiada.

A permanência da estrutura após o quarto uso, confirmada pelos difratogramas das amostras a e b da Figura 5.49, combinada com a alta desativação na avaliação catalítica

reafirma a ideia da presença da maior parte dos sítios catalíticos acessíveis estão na superfície das sílicas, mas que são facilmente lixiviados. Sendo assim, a maior parte dos sítios não está acessível para a reação gerando baixa estabilidade.

Como os resultados de avaliação catalítica não foram totalmente satisfatórios usando as amostras sólidas expostas a diferentes doses de radiação gama, novos experimentos foram realizados para a fase líquida. As dispersões coloidais de CADMABr já irradiadas com doses iguais a 88, 128 ou 160 kGy foram utilizadas para posterior síntese do catalisador MCM-41 e submetidas a testes catalíticos. Os resultados da avaliação catalítica encontra-se na Figura 5.50.

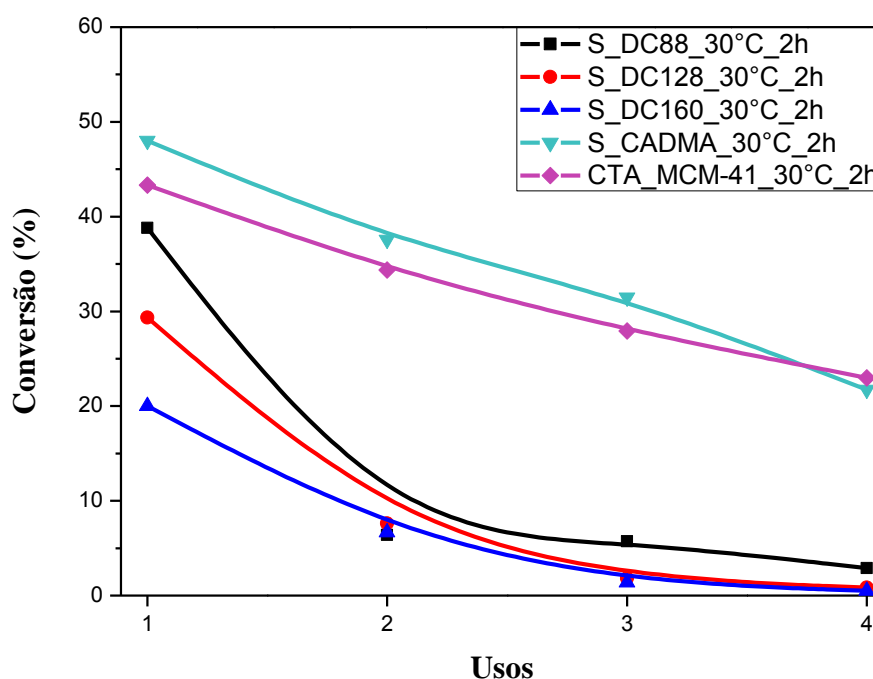


Figura 5.50. Avaliação Catalítica das CADMA-MCM-41 sintetizadas com dispersões coloidais irradiadas.

As CADMA-MCM-41 desorganizadas (Figura 5.36), sintetizadas com dispersões coloidais irradiadas em diferentes doses, apresentaram maior desativação (Figura 5.50) do que a sílica sintetizada nas mesmas condições, mas sem a etapa de submissão a radiação gama (S_CADMA_30°C_2h e CTA_MCM-41_30°C_2h). Cada reação foi realizada em duplicata e cada injeção do produto da reação no GC em triplicata, assim os valores das conversões apresentadas na Figura 5.50 são médias obtidas. Os desvios padrão estão apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.

Testes	Desvios Padrão			
	USO 1	USO 2	USO 3	USO 4
S_D88_30°C_2h	1,17	0,55	0,89	0,95
S_D128_30°C_2h	1,39	0,88	0,08	0,16
S_D168_30°C_2h	1,50	0,06	0,32	0,18

Os desvios padrão calculados para esse conjunto de amostras variam para cada uso, entre $\pm 0,06\%$ e $\pm 1,5\%$ da conversão média obtida.

Os catalisadores sintetizados com dispersões coloidais irradiadas foram caracterizados por difratometria de raios X, antes de se realizar o primeiro uso e após o quarto uso na reação de transesterificação. A Figura 5.51 apresenta esses difratogramas.

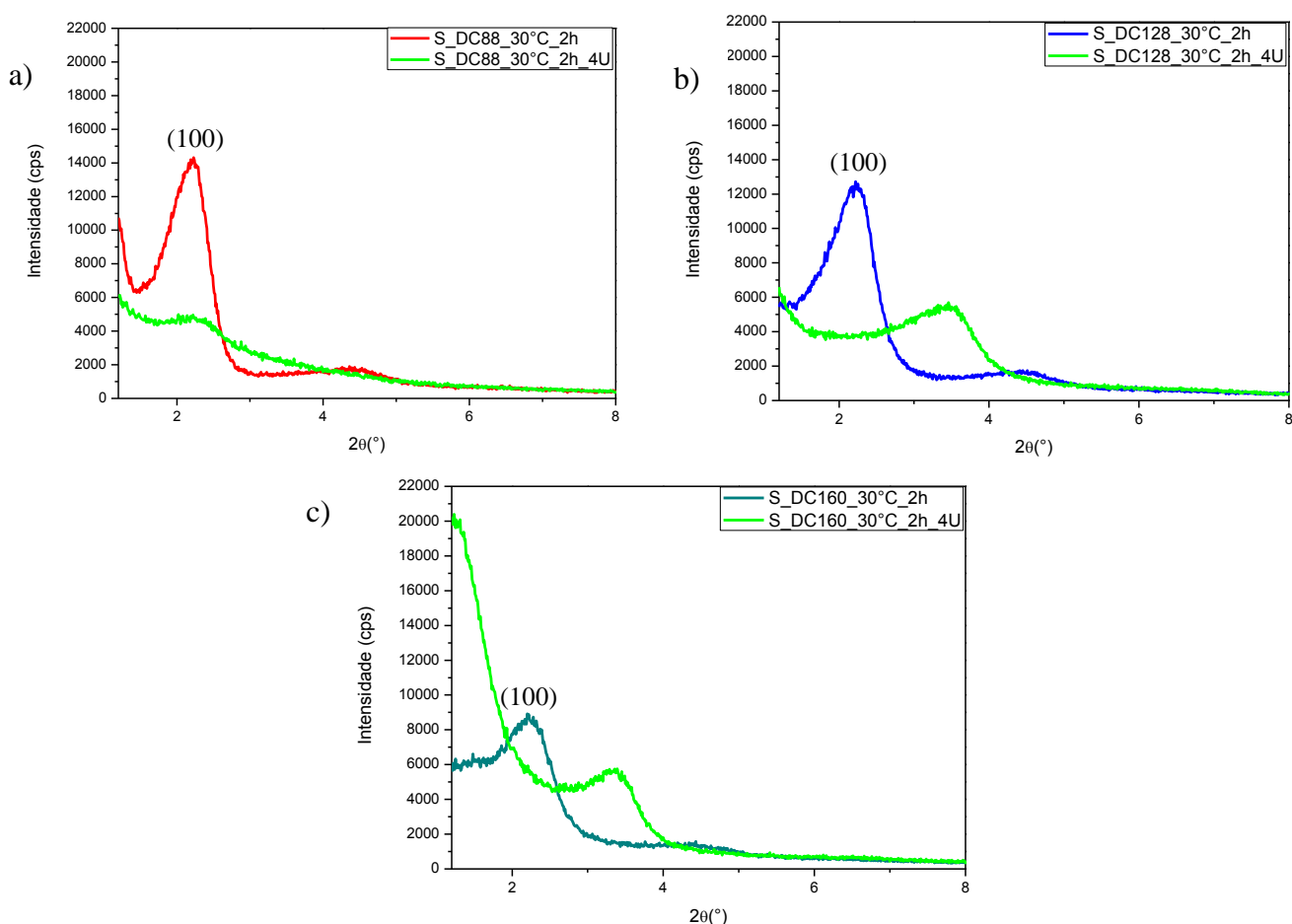


Figura 5.51. Difratogramas de raios X das CADMA-MCM-41 (sem uso e após o 4º uso) sintetizadas com dispersões coloidais irradiadas em diferentes doses: a) 88 kGy; b) 128 kGy e c) 160 kGy.

Os difratogramas da Figura 5.51 mostram a perda de organização das sílicas após o quarto uso na reação modelo. Todas as amostras quando reutilizadas, independente da dose de radiação absorvida, apresentaram deslocamento para ângulos 2θ maiores, indicando a contração dos materiais.

Até o momento não foi possível obter melhores resultados para a estabilidade catalítica da MCM-41, pois a polimerização em fase sólida ainda não ocorreu para as doses de radiação utilizadas. Mas há possibilidade de conseguir melhores resultados com a polimerização e assim dificultar a lixiviação dos CADMA⁺.

6. CONCLUSÕES

Entre os diversos surfactantes polimerizáveis, o CADMABr foi o que se apresentou mais viável devido ao baixo custo dos reagentes. Obteve-se o surfactante pela metodologia de Paleos, Dais e Angelos Malliaris (1984) e otimizou-se a síntese, atingindo 90% de rendimento de sólido com apenas 1 hora de agitação a 65 °C. Pela análise elementar de CHN e RMN ¹³C comprovou-se a formação do novo surfactante. Através dos testes de SAXS das dispersões coloidais de CADMA em diferentes concentrações constatou-se a formação de micelas e um comportamento similar do CTABr em água, necessário para a formação da MCM-41 pelo mecanismo cooperativo.

O método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) foi utilizado para a síntese com o novo surfactante CADMABr e após a síntese constatou-se por meio de difratometria de raios X a baixo ângulo a formação da sílica MCM-41. A CADMA-MCM-41, sintetizada a 30 °C e 2 horas de agitação, mostrou-se a amostra mais ativa na reação de transesterificação, mas o catalisador ainda apresenta lixiviação dos cátions.

O método modificado de Candeias et al. (2002) foi escolhido para verificar a formação da MCM-48 com CTABr e CADMABr. Depois de variar o tempo de agitação, a estrutura desejada só foi obtida com o CTABr e 48 horas de agitação e comprovada por difratometria de raios X a baixo ângulo. A retirada dos 48 mols de álcool adicionados nesse método de síntese resultou na formação da MCM-41, tanto para o CTABr quanto para CADMABr. Todos os catalisadores sintetizados por esse método foram ativos na reação modelo, porém as sínteses que resultaram na estrutura da MCM-48 tiveram menor estabilidade catalítica do que as que resultaram na MCM-41.

O método modificado de Doyle, Ahmed e Hodnett (2006) usa temperatura de síntese de 100 °C e para os testes realizados nessa pesquisa foi modificada para 30 °C, tendo em vista que os melhores resultados catalíticos das amostras sintetizadas pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999) foram a 30 °C. Os resultados de difratometria de raios X para as sínteses preliminares usando o CTABr não resultaram na estrutura desejada, nesse caso a MCM-48.

Os testes iniciais de polimerização com dispersões coloidais de CADMABr em água foram realizados para diferentes tipos e porcentagens de iniciadores, mas sem resultados

satisfatórios. O grupo alila é relatado na literatura como de difícil polimerização e por isso realizou-se testes com radiação gama para diferentes doses (16, 48, 88, 128 ou 160 kGy). Os resultados de quantificação da conversão da polimerização por RMN ^{13}C mostram que houve em torno de 41% de polimerização utilizando a dose de radiação igual a 160 kGy. Porém o aumento da dose de radiação gama absorvida levou a degradação da amostra em fase líquida e conseqüentemente a não formação de uma estrutura MCM-41 bem organizada.

As sílicas submetidas à radiação gama pós-síntese, a dose de 48 kGy sem adição de iniciador, apresentaram modificações mínimas quanto à difratometria de raios X, análise termogravimétrica e morfologia. Quanto à avaliação catalítica, o material irradiado sintetizado a 70 °C mostrou menor estabilidade comparada ao material não irradiado. Já o material irradiado sintetizado a 30 °C não apresentou mudanças significativas na estabilidade.

Aumentando a dose de radiação gama para 128 ou 160 kGy e adicionando 4% Min/Mdc (massa de iniciador por massa de dispersão coloidal) de iniciador (AIBN) a síntese da CADMA-MCM-41, houve maior desativação catalítica, comparado ao material não exposto à radiação gama. Vale ressaltar que as sílicas CADMA-MCM-41 sintetizadas, sem adição de iniciador e submetida às mesmas doses (S_CADMA_30°C_2h_SI_128 e S_CADMA_30°C_2h_SI_160) apesar de apresentar grande desativação catalítica, não apresentaram notável desorganização da estrutura após o quarto uso. Essa característica deve ser bem estudada em trabalhos futuros.

Finalizados os experimentos, podemos ver que boa parte dos questionamentos levantados no início do projeto de pesquisa foi respondida, tais como:

- Foi possível sintetizar um novo surfactante polimerizável?
- Na síntese da MCM-41 foi possível substituir o surfactante CTABr pelo CADMABr?
- A estrutura formada depois da síntese corresponde às sílicas da Família M41S?
- Esse novo material contendo um cátion diferente do CTA^+ é ativo na reação de transesterificação de monoéster?
- A estabilidade obtida foi melhor?

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliação dos diferentes catalisadores (CADMA-MCM-41) na reação de transesterificação de óleos vegetais.
2. Inserção de monômeros, como acrilato de butila e 2-etil-hexila, para realização de uma etapa de copolimerização na síntese da MCM-41 com CADMABr.
3. Avaliação de outros surfactantes catiônicos polimerizáveis na síntese das sílicas da Família M41S.
4. Análise da viscosidade das amostras expostas a radiação gama.
5. Realização da espectroscopia na região de infravermelho das amostras expostas a radiação gama, identificar os grupos formados e comparar com o RMN ^{13}C .
6. Realização da termogravimetria de todas as amostras sólidas expostas à radiação gama.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFREDSSON, V., ANDERSON, M. W. Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy. *Chem. Mater.*, 8, 1141–1146, 1996.

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

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

ARAÚJO, J. A. , CRUZ, F. T. , CRUZ, I. H., CARDOSO, D. Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, 14–21, 2013.

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.*, 63, 333-338, 2004.

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

BANDYOPADHYAY, M; BIRKNER, A.; VAN DEN BERG, M. W. E.; KLEMENTIEV, K. V.; SCHMIDT, W.; GRÜNERT, W.; GIES, H. Synthesis and characterization of mesoporous MCM-48 containing TiO₂ nanoparticles, *Chem. Mater.*, 17, 3820-3829, 2005.

BECK, J. S., SCHMITT, K. D., HIGGINS, J. B., SCHLENKERT, J. L. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, 14, 10834–10843, 1992.

BEHRENS, P.; GLAUE, A.; HAGGENMTILLER, C.; SCHECHNER, G. Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas. *Solid State Ionics* ,101-103, 255-260, 1997.

BLIN, J. L., SU, B.-L. Tailoring Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas Using One or Two Organic Auxiliaries as Expanders. *Langmuir*, 18, 5303-5308, 2002.

BOOTE, B., SUBRAMANIAN, H., RANJIT, K. T. Rapid and facile synthesis of siliceous MCM-48 mesoporous materials. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 43, 4543–4545, 2007.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley: New York, II, 3, 1999.

BRASIL. Lei n°11097/2005. E Resolução CNPE N°6. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA. Disponível em: [http:// www.senado.gov.br/legbras](http://www.senado.gov.br/legbras). Acesso:4/10/13.

BRAUN, D., CHERDRON, H., REHAHN, M., RITTER, H., VOIT, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 4th ed., pp. 171, 180–181, 2005.

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

BRONKEMA, J. L.; BELL, A. T. Mechanistic studies of methanol oxidation to formaldehyde on isolated vanadate sites supported on MCM-48, *J. Phys. Chem. C*, 111, 420-30, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, n. 2, 309-319, 1938.

BUTLER, G. B.; BUNCH, R. L. Preparation and polymerization of unsaturated quaternary ammonium compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3120-3122, 1949.

CAI, Q.; LIN, W. -Y.; XIAO, F. -S.; PANG, W. -Q.; CHEN, X. -H.; ZOU, B. -S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous Mesoporous Mater.*, 32, 1-15. 1999.

CAMARGO, A. C.; WALDER, J. M. M. *Princípios da Irradiação. Laboratório de Irradiação de Alimentos e Radioentomologia. CENA/USP. 2007. Disponível em: <http://www.cena.usp.br/irradiacao/principios.htm>. Acesso 23/09/2013.*

CANDEIAS, E. A.; CARROTT, M. M. L. R.; CARROTT, P. J. M.; SCHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K. K. Pore structural characteristics of mesostructured materials prepared under different conditions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 144, 363–370, 2002.

CHENG, C.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si] -MCM-41. *J. Chem. Soc.*, 93, 193–197, 1997.

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

CORMA, A.; IBORA, S. Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 49, 239–302, 2006.

CRUZ, F. T.; CARDOSO, D. Transesterificação catalítica usando sílica híbrida contendo poliácridatos encapsulados, *Química Nova*, aceito para publicação, 2014.

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

CULLITY, D. B. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Pub, 1967.

DOYLE, A. M.; AHMED, E.; HODNETT, B. K. The evolution of phases during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48. *Catalysis Today*, 116(1), 50–55, 2006.

EHLERMANN, D. A. E. Food Irradiation. In: SPIESS, W.E.L.; SCHUBERT, H. (Ed). *Engineering and food: Preservation processes and related techniques*. London: Elsevire Applied Science, 2, 760-773, 1990.

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

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

FABIANO, D. P.; MARTINS, L.; OLIVEIRA, A. C.; CARDOSO, D., Processo catalítico à base de peneiras moleculares para reações de transesterificação. PI 0803611-0, 2008.

FABIANO, D. P; CARDOSO, D.; CRUZ, I. H. ; TOKUMOTO, SILVA, S. C. F. Processo de Obtenção de Peneiras Moleculares Mesoporosas de Estabilidade Aperfeiçoada. PI1002575-8 A2, 2012.

FITZGERALD, P. A; WARR, G. G. Structure of polymerizable surfactant micelles: insights from neutron scattering. *Advances in colloid and interface science*, 179-182, 14–21, 2012.

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

GIES, H.; GRABOWSKI, S.; BANDYOPADHYAY, M.; GRÜNERT, W.; TKACHENKO, O. P.; KLEMENTIEV, K. V.; BIRKNER, A. Synthesis and characterization of silica MCM-48 as carrier of size-confined nanocrystalline metal oxides particles inside the pore system. *Microporous Mesoporous Mater.* , 60, 31-42, 2003.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials : control of porosity and morphology, 27, 207–216, 1999.

HAMID S.M.; SHERRINGTON D.C. Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth) acrylates: 1. Synthesis, melting and interfacial behaviour. *Polymer*. 28, 325–31, 1987.

HAMID S.M.; SHERRINGTON D.C. Polymerized micelles: fact or fancy. *J Chem Soc Chem Commun*. 936–938, 1986.

HARTMANN, M.; BISCHOF, C. Mechanical Stability of Mesoporous Molecular Sieve MCM-48 Studied by Adsorption of Benzene, n-Heptane, and Cyclohexane, *J.Phys. Chem. B*, 103, 6230–6235, 1999.

HYDE A.J.; ROBB D.J.M. The apparent molecular weights of polymerized soap micelles. *J. Phys. Chem.* 67, 2089–92, 1963.

IUPAC, Pure and Applied Chemistry, manual of symbols and terminology, v.31, p.578, 1978.

KIM, H.-J.; JANG, K.-S.; GALEBACH, P.; GILBERT, C.; TOMPSETT, G.; CONNER, W. C.; JONES, C. W.; NAIR, S. Seeded growth, silylation, and organic/water separation properties of MCM-48 membranes. *Journal of Membrane Science*, 427, 293–302, 2013.

KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. *Revista A&G*, 47, Tomo XII, No. 2., 2001.

KODOAMA, T. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels, *Progr. Energy Combust.Sci.*, 29, 567, 2003.

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

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. A unified interpretation of high-temperature pore size expansion process in MCM-41 mesoporous silicas, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4590-4598, 1999.

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; YOSHIDA, M.; FUJII, H.; SUGI, Y. “Organic-silicate Hybrid Catalysts Based on Various Defined Structures for the Knoevenagel Condensation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 70, 135-149, 2004.

KUMAR, D., SCHUMACHER, K., HOHENESCHE, C. F. VON, GRÜN, M. MCM-41 , MCM-48 and related mesoporous adsorbents : their synthesis and characterisation, 188, 109–116, 2001.

LASCHEWSKY, A. Molecular concepts, self-organisation and properties of polysoaps. *Adv Polym Sci*, 124,1–86, 1995.

LIND, A.; DU FRESNE VON HOHENESCHE, C.; SMÅTT, J.-H.; LINDÉN, M.; UNGER, K. K. Spherical silica agglomerates possessing hierarchical porosity prepared by spray drying of MCM-41 and MCM-48 nanospheres. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66(2-3), 219–227, 2003.

LIU, R.; WANG, X.; ZHAO, X., FENG, P. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*, v. 46, p.1664-1669, 2008.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR, J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5353-5363, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise, *Química Nova*, 24, n. 6, 885-892, 2001.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour*, 70, 1-15. 1999.

MANIASSO, N. Ambiente Micelares em Química Analítica. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.

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, *Appl. Catal. A*, 312, 77-85, 2006.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. D. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Peneiras moleculares. Edição especial. Maio 2001.

MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K.; SCHUMACHER, K.; UNGER, K. K.; UNIVERSITA, J. G. Surface Functionalization and Stabilization of Mesoporous Silica Spheres by Silanization and Their Adsorption Characteristics, (14), 4014–4019, 2002.

MBILENI, C. N.; PRINSLOO, F. F.; WITCOMB, M. J.; COVILLE, N. J. Synthesis of mesoporous carbon supports via liquid impregnation of polystyrene onto a MCM-48 silica template. *Carbon*, 44(8), 1476–1483, 2006.

MCGRATH, K. M.; DRUMMOND, C. J. Polymerisation of liquid crystalline phases in binary surfactant / water systems. *Colloid & Polymer Science*, 274, 316–333, 1996.

MEYERS, D. *Surfactant Science and Technology*. ed. 20. VCH Publishers, Inc. New York. 1988.

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

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

MORAES, J. R. *Manual dos óleos vegetais e suas possibilidades energéticas*. Confederação Nacional da Indústria, Departamento de Assistência à Média e Pequena Indústria. 1981.

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

PALEOS, C. M.; DAIS, P.; ANGELOS MALLIARIS, N. R. C. Polymerization of allyldimethyldodecylammonium. *Journal of Polymer Science*, 22, 3383–3391, 1984.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE. 2003.

REICHMANIS, E.; O'DONNELL, J. H. The effects of radiation on high-technology polymers. Washington DC: American Chemical Society, 1989.

ROSEN, M. J. Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons, New York. ed.2. 1989.

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

SCHUMACHER, K.; RAVIKOVITCH, P. I.; DU CHESNE, A.; NEIMARK, A. V.; UNGER, K. K. Characterization of MCM-48 Materials. Langmuir, 16(10), 4648–4654, 2000.

SEBRAE. Cartilha Biodiesel, 64 p. Brasília – DF, 2007.

SELIEM, M. K.; KOMARNENI, S.; BYRNE, T.; CANNON, F. S.; SHAHIEN, M. G.; KHALIL, A. A.; ABD EL-GAID, I. M. Removal of perchlorate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetics and isotherm studies. Applied Clay Science, 71, 21–26, 2013.

SELIEM, M. K.; KOMARNENI, S.; PARETTE, R.; KATSUKI, H.; CANNON, F. S.; SHAHIEN, M. G.; KHALIL, A. A.; ABD EL-GAID, I. M. Perchlorate uptake by organosilicas, organo-clay minerals and composites of rice husk with MCM-48. Applied Clay Science, 53(4), 621–626, 2011.

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

SILVA, S. C. F.; CRUZ, I. H.; TOKUMOTO, M. S.; CARDOSO, D.; FABIANO, D. P. Processo de obtenção de peneiras moleculares mesoporosas de estabilidade aperfeiçoada, PI1002575-8, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. H. (traduzido por Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro). Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. ed.7., p. 198-221, 2006.

SOLTERO, J. F. A.; PUIG, J. E.; SCHULZ, P. C.; ESPINOZA-MARTÕÂ, M. L. Polymerization of aqueous liquid-crystalline allyldimethyldodecylammonium bromide. Colloid & Polymer Science, 1219, 1215–1219, 1999.

STEIN; MELDE; in: TEXTER, J. Reactions and synthesis in surfactant systems. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, v. 100, 2001.

STUCKY, G.D.; MONNIER, A.; SCHÜTH, F.; HUO, Q.; MARGOLESE, D.; KUMAR, D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA,

B.F. Molecular and atomic arrays in nano-and mesoporous materials synthesis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240, 187-200, 1994.

SUMMERS, M.; EASTOE, J. Applications of polymerizable surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 137–152, 2003.

TRIBET, C.; GABORIAUD, R.; GAREIL, P. Analogy between micelles and polymers of ionic surfactants: A capillary isotachophoretic aggregates in water-organic study of small ionic solutions, *Journal of Chromatography*, 608, 131–141, 1992.

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, 1, 97-119, 1998.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, W. J.; ROTH, M. E.; LEONOWICZ, S. B.; MCCULLEN, S. D.; HELLRING, J. S.; BECK, J. L.; SCHLENKER, D.; OLSON, H.; SHEPPARD, E. W. Effect of Surfactant/ Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chem. Mater.*, v.6, n.2, p. 2317-2326, 1994.

WEITKAMP, J.; HUNGER, M.; RYMSA, U. Base Catalysis on Microporous and Mesoporous Materials: Recent Progress and Perspectives. *Micropor. Mesopor. Mater.* 48, 255-270, 2001.

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

YAMAKAWA, C. K. Estudo dos parâmetros texturais da peneira molecular mesoporosa Si-MCM-41. Trabalho de Graduação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

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

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

APÊNDICE A

Abaixo seguem os reagentes utilizados na preparação do surfactante, síntese da MCM-41 e MCM-48, além dos reagentes utilizados na reação de transesterificação.

Tabela: Reagentes utilizados.

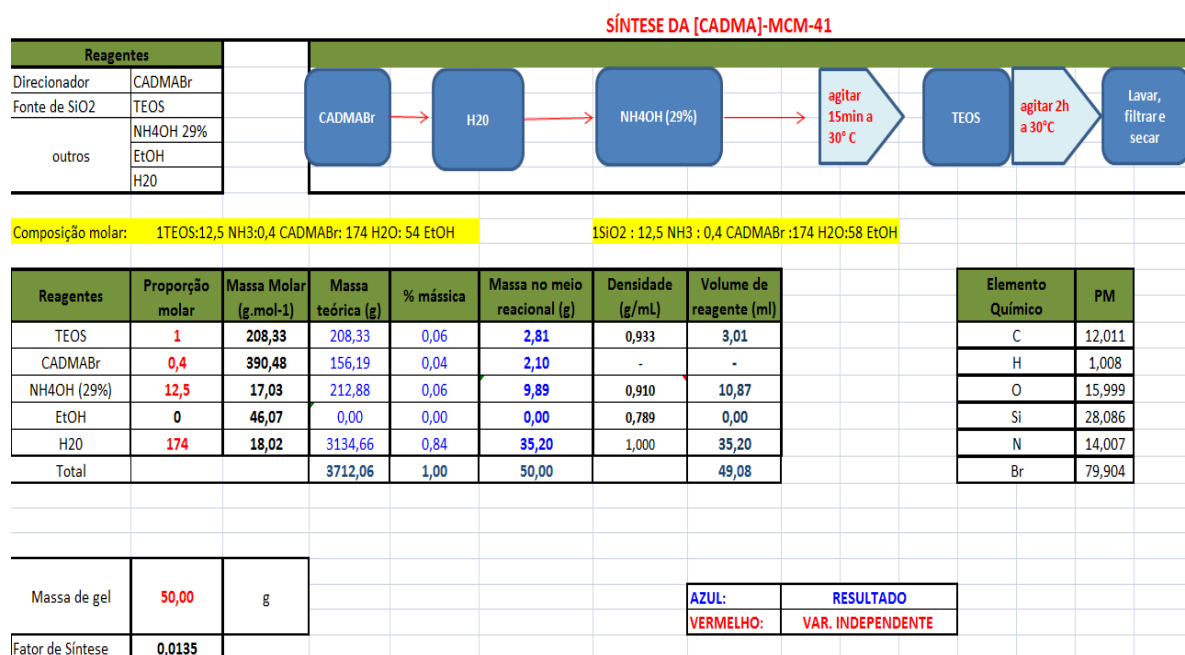
REAGENTE	FORMULA QUÍMICA	MARCA
Acetato de Etila	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	Synth
Acetato de Metila	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	VETEC
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	ACRÓS ORGANICS
Acetonitrila	CH_3CN	SIGMA-ALDRICH
Ácido Nítrico	HNO_3	MERCK
AIBN	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$	DEMA
Água deionizada	H_2O	
Ar sintético		AGA
Benzoína (98%)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$	Acros
Brometo de Cetiltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Br N}$	ACROS ORGANICS
Brometo de Alila	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	SIGMA-ALDRICH
Hélio	He	AGA
Hidrogênio	H_2	AGA
Hidróxido de Amônio PA ((25-30%))	NH_4OH	QHEMIS
Metanol	CH_3OH	Synth
N,N-Dimetil hexadecilamina	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$	TCI
Ortossilicato de Tetraetila	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	ACRÓS ORGANICS
Persulfato de Amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	SIGMA-ALDRICH
Persulfato de Potássio	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	SIGMA-ALDRICH
Peróxido de Hidrogênio (29%)	H_2O_2	Synth

APÊNDICE B

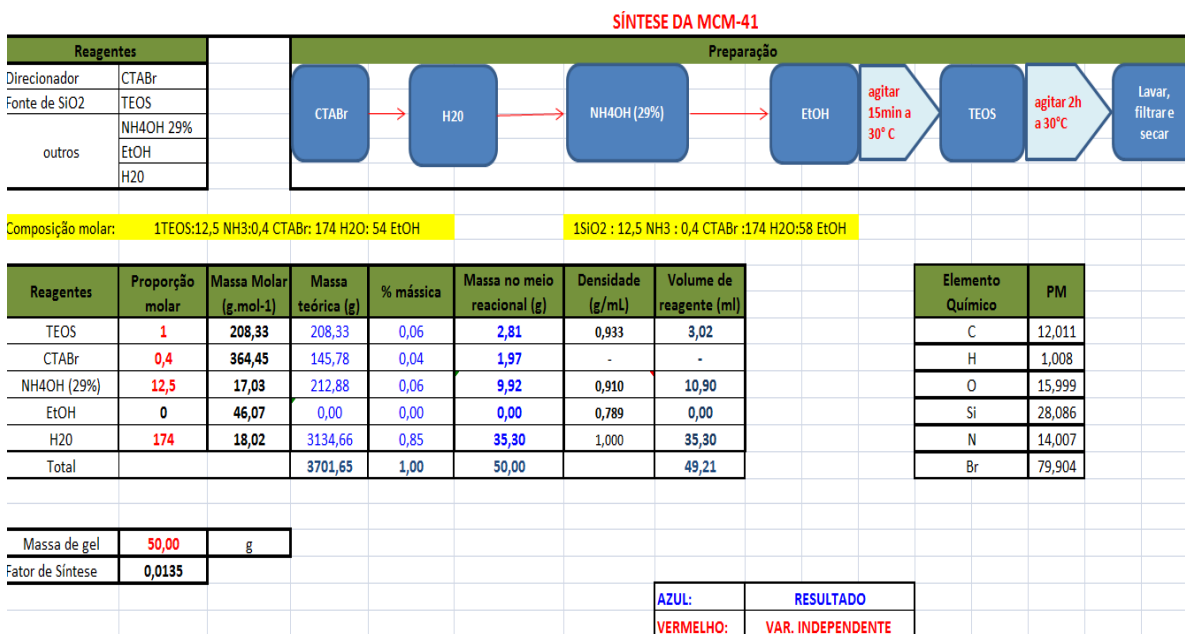
Planilhas utilizadas na síntese dos catalisadores:

- Método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999):

Para CADMABr como surfactante:

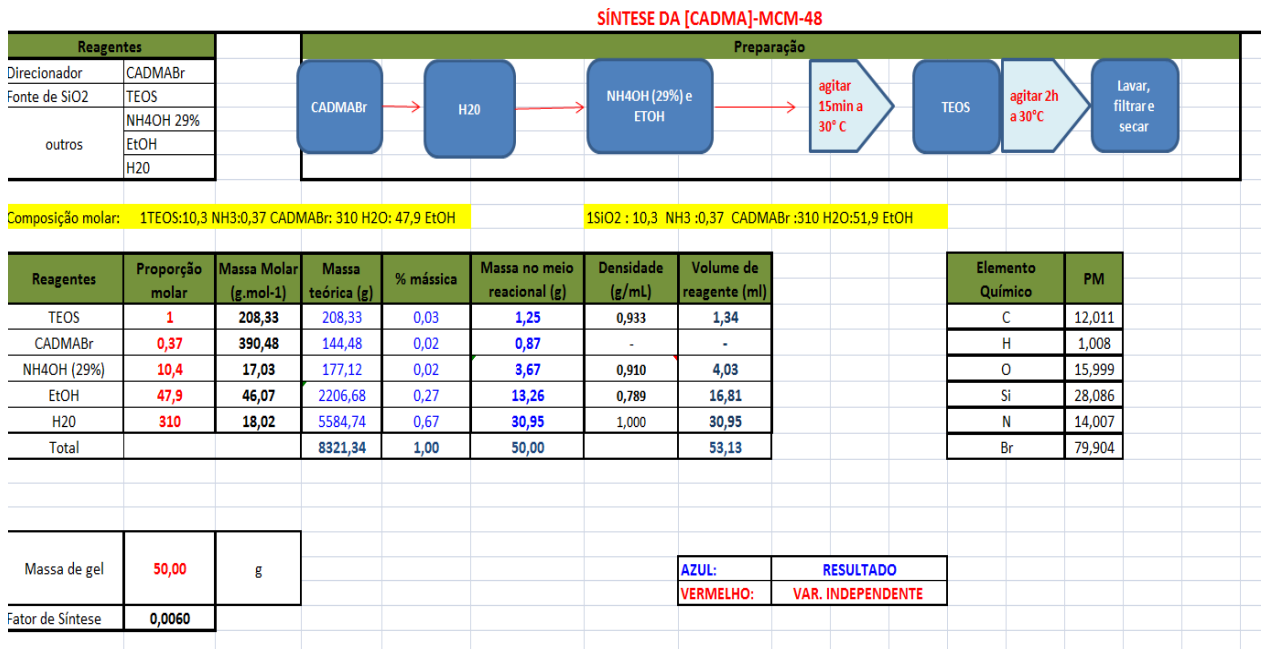


Para CTABr como surfactante:

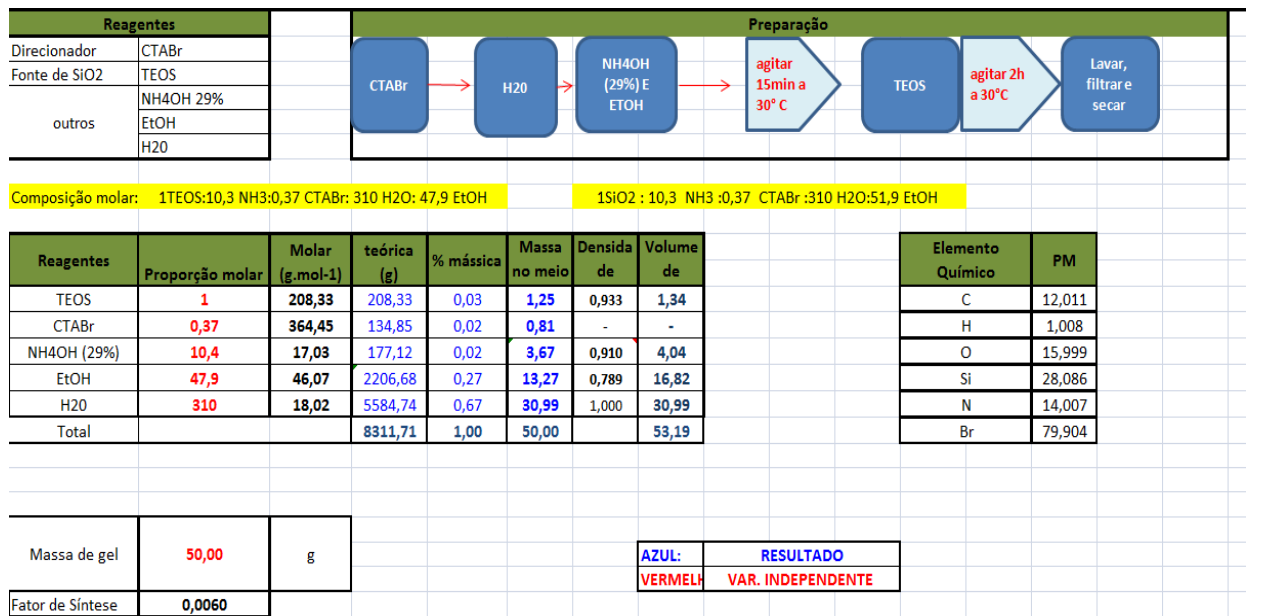


- Método de modificado de Candeias et al. (2002):

Para CADMABr como surfactante:

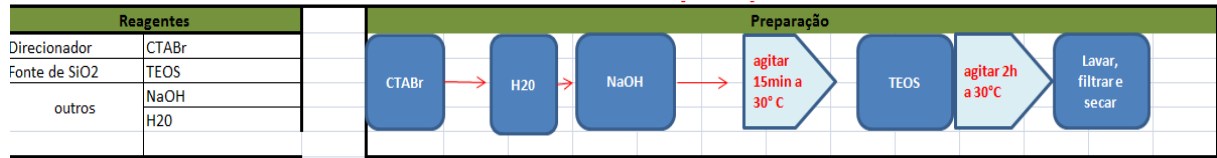


Para CTABr como surfactante:



- Método modificado de Doyle, Ahmed e Hodnett (2006):

Para CTABr como surfactante:



Composição molar: 1TEOS:0,5 NaOH:0,55 CTABr: 101,4 H2O 1SiO:0,5 NaOH:0,55 CTABr: 101,4 H2O:4 ETOH

Reagentes	Proporção molar	Molar (g.mol-)	Massa teórica (g)	% mássica	Massa no meio	Densidade	Volume de
TEOS	1	208,33	208,33	0,09	4,62	0,933	4,95
CTABr	0,55	364,45	200,45	0,09	4,44	-	-
NaOH	0,5	40,00	20,00	0,01	0,44	2,130	0,21
H2O	101,4	18,02	1826,75	0,81	40,50	1,000	40,50
Total			2255,52	1,00	50,00		45,65

Elemento Químico	PM
C	12,011
H	1,008
O	15,999
Si	28,086
N	14,007
Br	79,904
Na	22,990

Massa de gel	50,00	g
Fator de Síntese	0,0222	

AZUL:	RESULTADO
VERMELH	VAR. INDEPENDENTE

APÊNDICE C

Cromatograma típico da reação de transesterificação do acetato de etila e metanol:

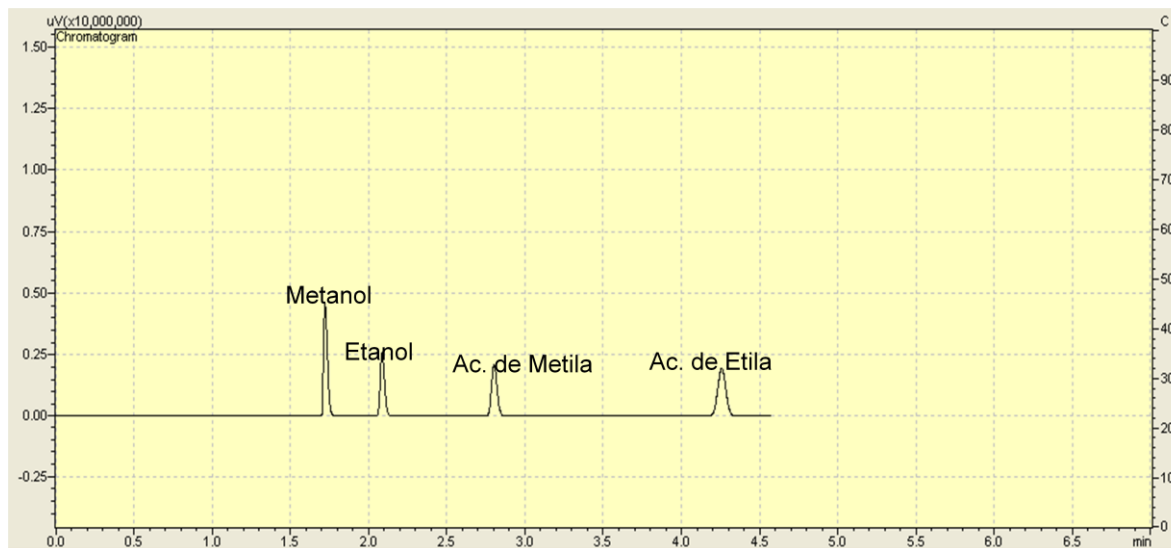


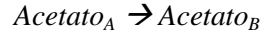
Figura: Gromatograma típico da reação de transesterificação.

Tempos de retenção durante a análise cromatográfica:

- $tr_{\text{Metanol}} = 1,7 \text{ min};$
- $tr_{\text{Etanol}} = 2,0 \text{ min};$
- $tr_{\text{Ac. Metila}} = 2,7 \text{ min};$
- $tr_{\text{Ac. Etila}} = 4,2 \text{ min}.$

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 início do Apêndice C.

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:

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

APÊNDICE D

Irradiador Multipropósito de ^{60}Co do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP- São Paulo-SP)

O Irradiador Multipropósito de ^{60}Co localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP- São Paulo-SP) tem capacidade semi-industrial. A câmara tem um volume utilizável de $6,47\text{ m}^3$, possibilitando a exposição à radiação gama de até 14 caixas simultaneamente movimentadas por um sistema de transporte, como apresentado na Figura.

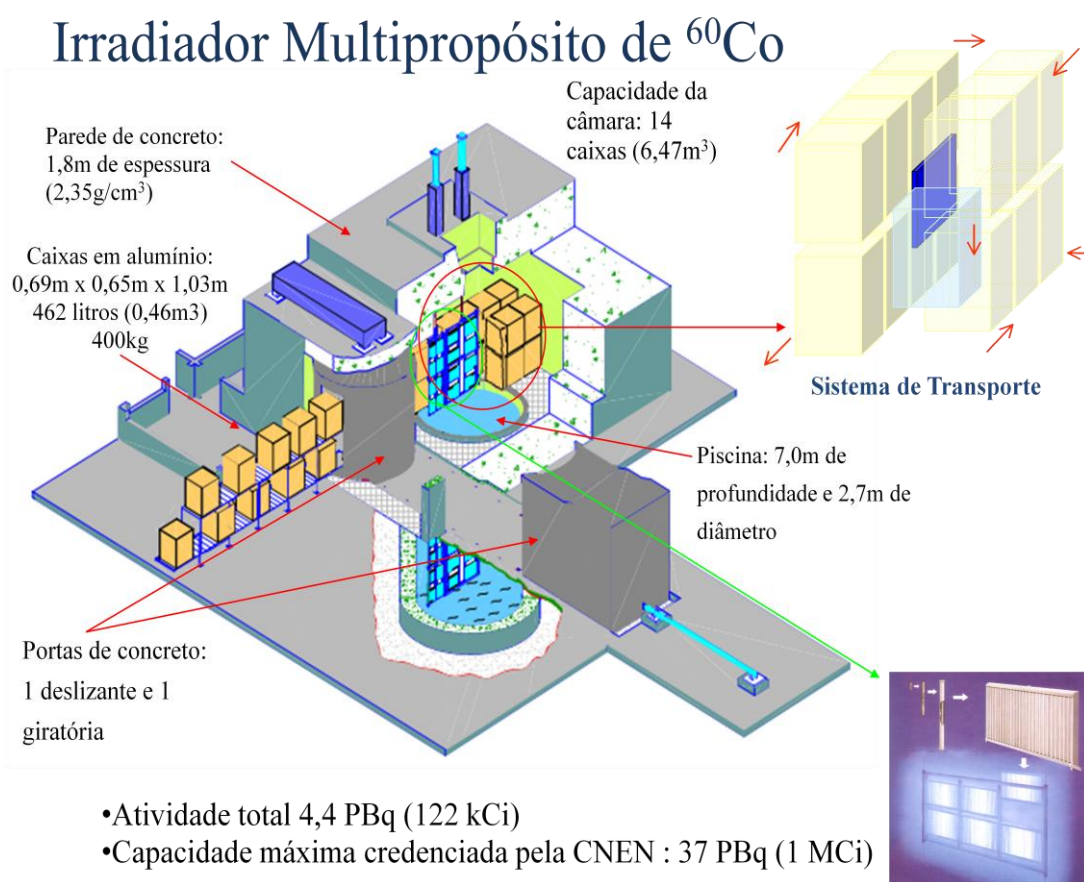


Figura: Esquema representativo do Irradiador Multipropósito de ^{60}Co usado para irradiar as amostras sólidas e líquidas.

A fonte de radiação de ^{60}Co utilizada tem capacidade de aproximadamente 130 kCi. Quando a porta de concreto deslizante é aberta, as barras contendo ^{60}Co ficam no fundo de uma piscina de 7 m de profundidade e 2,7 m de diâmetro. Tal sistema, evita que a radiação

chegue até a câmara principal, assim como, a parede de concreto de 1,8 m de espessura evita que a radiação atinja o ambiente externo.

O princípio da técnica é a interação da radiação gama com o elétron do orbital mais afastado do núcleo da matéria, para a produção de grande quantidade de átomos carregados eletricamente (íons), ou seja, a radiação gama é uma radiação ionizante e não gera uma interação nuclear (não gera radioatividade).

A temperatura de processamento é a ambiente, mas há elevação de temperatura durante a absorção de energia, cerca de 0,239 °C por kGy (por exemplo, para 25bkGy ocorre a elevação da temperatura em 6 °C). Em casos particulares em que há degradação do material exposto a radiação gama com o aumento da temperatura, é possível realizar um processo a frio.

Os efeitos da radiação nos materiais podem ser diversos, como:

- Redução da carga microbiana, desinfecção e esterilização de materiais biológicos, produtos médicos e farmacêuticos, tecidos biológicos (sangue, osso, membranas), alimentos, ervas medicinais, cosméticos, papéis e obras de arte;
- Retarda a maturação de frutas e legumes;
- Inibe o brotamento nas cebolas, batatas, etc.
- Intensifica a cor de gemas (pedras semipreciosas);
- Modificações em materiais poliméricos: degradação, reticulação ou reação de crosslinking;

É usado um sistema dosimétrico (o dosímetro de PMMA) para garantir que a dose correta de radiação foi aplicada ao produto. Este sistema é adequado às faixas de utilização (0,1 a 3kGy; 1 a 30kGy; 5 a 50kGy), apresenta estabilidade e reprodutibilidade, facilidade de calibração, rastreabilidade e é simples de ser utilizado.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Condições de síntese para MCM-48 utilizando NH_4OH	15
Tabela 3.2. Condições de síntese para MCM-48 utilizando NaOH	16
Tabela 3.3. Exemplos de surfactante. Adaptado de: (MANIASSO, 2001)	19
Tabela 4.1. Locais que possuem fontes de radiação gama.	36
Tabela 4.2. Amostras submetidas à radiação gama	38
Tabela 4.3. Deslocamento químico dos grupos do CADMABr (SILVERSTEIN, 2006).	45
Tabela 4.4 Configuração do Cromatógrafo.	48
Tabela 5.1. Resultado do CHN do CADMABr	52
Tabela 5.2. Resultado do CHN do CADMABr em número de átomos.....	52
Tabela 5.3. Distâncias intermicelares calculadas com os dados de SAXS	56
Tabela 5.4. Parâmetros estruturais calculados pela técnica de DRX.....	58
Tabela 5.5. Parâmetros estruturais calculados pela técnica de DRX.....	60
Tabela 5.6. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos.	62
Tabela 5.7. Parâmetros estruturais calculados pela técnica de DRX.....	64
Tabela 5.8. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos..	66
Tabela 5.9. Parâmetros estruturais calculados pela técnica de DRX.....	67
Tabela 5.10. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos... ..	74
Tabela 5.11. Parâmetros estruturais dos catalisadores CTA-MCM-48.	75
Tabela 5.12. Parâmetros estruturais da CTA-MCM-41 e CADMA-MCM-41..	78
Tabela 5.13. Porcentagem de iniciador nos testes preliminares de polimerização.....	81
Tabela 5.14. Cálculo da conversão da reação de polimerização.	86
Tabela 5.15. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos... ..	103
Tabela 5.16. Desvios padrão das conversões (%) obtidas nos testes catalíticos... ..	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação da reação de transesterificação para produção do biodiesel.	5
Figura 3.2. Mecanismo para catálise básica heterogênea. Adaptado de: (CORDEIRO et al., 2011).....	6
Figura 3.3. Esquema representativo das estruturas que compõem a família M41S e seus respectivos difratogramas de raios X característicos: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50. Adaptado de: (BEHRENS et al., 1997; KRESGE et al, 1992).....	8
Figura 3.4 Mecanismos propostos para a formação da MCM-41 (STEIN; MELDE, 2001) ..	12
Figura 3.5. Disposição dos canais na estrutura e o difratograma (BRINKER, 1996).....	12
Figura 3.6. Avaliação catalítica da CTA-MCM-41 na condensação de Knoevenagel (MARTINS et al., 2006)..	13
Figura 3.7. Avaliação catalítica da CTA-MCM-41 na transesterificação de monoéster (FABIANO, 2010a).....	14
Figura 3.8. Avaliação catalítica dos catalisadores com o aumento da razão estireno/CTA (ARAUJO et al., 2013) ..	14
Figura 3.9. Resultado para transesterificação de óleo de canola (FABIANO et al., 2010b)...	17
Figura 3.10. Surfactante catiônico e a estrutura micelar formada. Adaptado de: (PAL; BHAUNIK, 2013). ..	18
Figura 3.11. Reação de quaternização para síntese de surfactantes catiônicos polimerizáveis..	20
Figura 3.12. Reação de quaternização para a síntese do CADMABr.	20
Figura 3.13. “Surfmers” com cauda polimerizável (tipo T) e cabeça polimerizável (tipo H) (FITZGERALD; WARR, 2012).....	21
Figura 3.14. Modelo de polimerização micelar topoquímica para “ <i>surfmer</i> ” (a) tipo T e (b) tipo H. (HAMID; SHERRINGTON, 1986) ..	22
Figura 3.15. Polimerização micelar proposta por Hamid e Sherrington (1987) dos “ <i>surfmer</i> ” (a) tipo T e (b) tipo H.....	22
Figura 3.16. Representações esquemáticas dos modelos (a)“ <i>local micelle</i> ”, (b) “ <i>regional micelle</i> ” e (c) “ <i>molecular micelle</i> ”. (LASCHEWSKY, 1995) ..	23
Figura 3.17. Formação de radicais do termoiniciador AIBN ..	24
Figura 3.18. Formação de radical da Benzoína após exposição à luz UV ..	25
Figura 3.19. Espectros eletromagnéticos (CAMARGO; WALDER, 2007) ..	25

Figura 3.20. Monômero do surfactante insaturado e seu polímero correspondente. (TRIBET; GABORIAUD; GAREIL, 1992)	26
Figura 4.1. Fluxograma dos experimentos de síntese do CADMABr.....	29
Figura 4.2. Fluxograma de síntese das sílicas usando CTABr e CADMABr.	31
Figura 4.3. Fluxograma de síntese das sílicas usando CADMABr.	32
Figura 4.4. Fluxograma de síntese das sílicas usando CADMABr e CTABr.	34
Figura 4.5. Caixa com lâmpadas ultravioletas UV-C.....	35
Figura 4.6. Ampola de vidro usada para amostras sólidas e líquidas.....	37
Figura 4.7. Montagem do equipamento para análise de amostras líquidas	40
Figura 4.8. Parâmetros estruturais do arranjo mesoporoso hexagonal (ARAUJO et al., 2013)	42
Figura 4.9. Difratomogramas das amostras padrão usadas no cálculo do GO(%): (a) CTA-MCM-41; e (b) CTA-MCM-48.....	43
Figura 4.10. Reação modelo de transesterificação de monoéster.....	46
Figura 4.11. Reator utilizado para avaliação catalítica (MARTINS et al., 2006)	47
Figura 5.1 Rendimento do CADMABr para reação com 25% de excesso de Brometo de alila e 4 horas de reação.....	49
Figura 5.2. Variação do excesso de Brometo de Alila e a influência do solvente..	50
Figura 5.3. Rendimentos de CADMABr obtidos com a variação do tempo reacional..	51
Figura 5.4 Nomenclatura das amostras de síntese do CADMABr	52
Figura 5.5. Identificação dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono presentes no CADMABr.	53
Figura 5.6. RMN ¹³ C do precipitado obtido pelo método de síntese do CADMABr.....	53
Figura 5.7. RMN ¹³ C obtido do ADDABr similar ao CADMABr (PALEOS; DAIS; ANGELOS MALLIARIS, 1984)... ..	54
Figura 5.8. Espectros de SAXS para diferentes concentrações molares de CADMABr e CTABr em água.....	54
Figura 5.9. Espectros de SAXS de uma dispersão coloidal de CTABr (ASWAL et al., 2004).....	55
Figura 5.10. Nomenclatura das sílicas mesoporosas sintetizadas... ..	56
Figura 5.11. Difratomogramas de raios X para síntese a 30 °C com CADMABr... ..	57
Figura 5.12. Comparação dos difratogramas de raios X da MCM-41 com CTA e CADMA.	58

Figura 5.13. Fisissorção de N ₂ da CADMA-MCM-41 sem uso e após o quarto uso.....	59
Figura 5.14. Sílicas sintetizadas a 30 e 70°C com CTABr e CADMABr.....	60
Figura 5.15. Avaliação catalítica das sílicas sintetizados pelo método modificado de Schumacher, Grün e Unger (1999)	61
Figura 5.16. Difratoformas de raios dos materiais sintetizados após o quarto uso.....	63
Figura 5.17. Variação do grau de organização para a CADMA-MCM-41.....	65
Figura 5.18. Avaliação catalítica das sílicas com variação de temperatura de síntese.....	65
Figura 5.19. Difratoformas de raios X das CADMA-MCM-41 após o quarto uso.. ..	66
Figura 5.20. Difratoformas de raios X para síntese a 30°C com CTABr.	68
Figura 5.21. Difratoformas de raios X para síntese de Candeias et al. 2002	69
Figura 5.22. Difratoformas de raios X para síntese a 30°C com CADMABr.. ..	70
Figura 5.23. Difratoformas de raios X para síntese a 30°C com e sem adição de álcool.	71
Figura 5.24. Avaliação catalítica das sílicas sintetizadas pelo método modificado de Candeias et al, (2002) variando o tempo de síntese	72
Figura 5.25. Avaliação catalítica das sílicas com variação do método de síntese.....	73
Figura 5.26. Difratoformas de raios X das CTA-MCM-48 (a) antes do uso e (b) após o 4º uso	74
Figura 5.27. Difratoformas de raios X dos catalisadores após o quarto uso.....	76
Figura 5.28. Difratoformas de raios X das amostras sintetizadas com CTABr: (a) com adição de álcool e (b) sem; e com CADMABr: (c) com adição de álcool e (d) sem	77
Figura 5.29. Difratoformas de raios X das sílicas sintetizadas pelo método modificado de Doyle; Ahmed e Hodnett (2006).	79
Figura 5.30. Solubilidade dos iniciadores com o aumento da T (°C).. ..	80
Figura 5.31. Ampolas de vidro borossilicato: a) antes da exposição, b) após 8 horas de exposição à radiação gama	82
Figura 5.32. Espectros de RMN ¹³ C para as dispersões coloidais de CADMABr.....	83
Figura 5.33. Espectros de RMN ¹³ C para as dispersões coloidais de CADMABr irradiadas.	85
Figura 5.34. Ampolas com dispersão coloidal exposta em doses de 88, 128 e 160 kGy.....	86
Figura 5.35. Conversão da polimerização (%) de CADMABr em água.....	87
Figura 5.36. Difratoformas de raios X das sílicas sintetizadas com dispersão coloidal irradiada em diferentes doses.	88

Figura 5.37. Difratoogramas de raios X comparando as sílicas sintetizadas com dispersão coloidal irradiada e a CADMA-MCM-41.	89
Figura 5.38. Espectros de MAS-RMN ¹³ C para a) CADMA-MCM-41 sintetizada a 30 °C não irradiada; b) CADMA-MCM-41 sintetizada a 30 °C irradiada; c) CADMA-MCM-41 sintetizada a 70 °C não irradiada e d) CADMA-MCM-41 sintetizada a 70 °C irradiada.	90
Figura 5.39. Avaliação catalítica das CADMA-MCM-41 irradiadas (48 kGy) e não irradiadas.	92
Figura 5.40. Difratoogramas de raios X: a) e c) CADMA-MCM-41 não irradiadas sem uso e após o quarto uso; b) e d) CADMA-MCM-41 irradiadas sem uso e após o quarto uso.....	93
Figura 5.41. DTG e TGA da CTA-MCM-41 (ZHAO et al., 1997).....	94
Figura 5.42. Análise termogravimétrica das sílicas sintetizadas com CTABr e CADMABr.	96
Figura 5.43. Termogramas das sílicas (a) Comparação entre CTA-MCM-41 e CADMA-MCM-41 (b) sem uso (c) após o quarto uso.....	97
Figura 5.44. Perda de material orgânico das MCM-41 sem uso e após o quarto uso.	98
Figura 5.45. Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras não irradiadas (a) e (b) sem uso (S_CADMA_30°C_2h); (c) e (d) após o quarto uso (S_CADMA_30°C_2h_4U).	99
Figura 5.46. Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras irradiadas (a) e (b) sem uso (S_CADMA_30°C_2h_SI_48); (c) e (d) após o quarto uso (S_CADMA_30°C_2h_SI_48_4U).	100
Figura 5.47. Micrografias Eletrônicas de Varredura (a) sem uso (CTA_MCM_41_30°C_2h); (b) após o quarto uso (CTA_MCM_41_30°C_2h_4U). (ARAUJO et al., 2013).....	101
Figura 5.48. Avaliação catalítica das CADMA-MCM-41 irradiadas e não irradiada.....	102
Figura 5.49. Difratoogramas de raios X das CADMA-MCM-41 sem uso e após o 4° uso: a) sem iniciador e dose = 128 kGy; b) sem iniciador e dose = 160 kGy; c) com iniciador e dose = 128kGy; d) com iniciador e dose = 160 kGy; e) com iniciador e não irradiada	104
Figura 5.50. Avaliação Catalítica das CADMA-MCM-41 sintetizadas com dispersões coloidais irradiadas.	105
Figura 5.51. Difratoogramas de raios X das CADMA-MCM-41 (sem uso e após o 4° uso) sintetizadas com dispersões coloidais irradiadas em diferentes doses: a) 88 kGy; b) 128 kGy e c) 160 kGy	106