

Efeito da basicidade de síntese da CTA-MCM-41: uma estratégia para aumentar a estabilidade catalítica na transesterificação

Laura L. Silva*; Iago W. Zapelini; Dilson Cardoso

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise, www.labcat.org - 13565-905, São Carlos SP, *e-mail: laurasilva@ufscar.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Sílicas híbridas sintetizadas com surfactantes catiônicos possuem sítios básicos devido à presença de ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) gerados pelo balanço de carga com a cabeça polar do surfactante (geralmente CTA $^+$). Diversas modificações podem ser utilizadas na síntese da CTA-MCM-41 para aumentar sua atividade catalítica. Uma maneira é substituir o cátion CTA $^+$ por outros com diferentes cabeças hidrofílicas para melhorar a basicidade do sítio e controlar o formato e o tamanho das partículas, aumentando a acessibilidade ao sítio. No entanto, apesar de apresentarem excelente atividade catalítica na transesterificação, elas geralmente desativam durante o reuso. Neste trabalho, sílicas híbridas foram sintetizadas, variando a razão molar CTABr:SiO₂ e a basicidade da mistura de síntese para verificar a influência desses parâmetros no número de sítios e na estabilidade catalítica. As sílicas híbridas foram caracterizadas e avaliadas cataliticamente na reação de transesterificação modelo. Os resultados mostraram que o aumento do pH da síntese causou um aumento no número de cátions retidos na estrutura e uma quantidade mais significativa de sítios silóxi. Esse efeito proporcionou a sua maior estabilidade catalítica após o reuso.

Palavras-chave: Sílica híbrida, Transesterificação catalítica, MCM-41, Surfactantes catiônicos, Sítios básicos silóxi

ABSTRACT - Hybrid silicas have basic catalytic sites due to the presence of siloxy anions ($\equiv\text{SiO}^-$) associated with organic cations (usually CTA $^+$). Currently, in the literature, there are different modifications in the synthesis with the purpose of increasing the catalytic activity of these silicas, for example the substitution of CTA $^+$ by cations with different hydrophilic heads to increase the basicity of the site, control of the shape and size of the particles for increase accessibility to sites. In this work, the hybrid silicas were synthesized by varying the CTABr: SiO₂ molar ratio and basicity of the synthesis mixture to verify the influence on the amount of siloxy sites and catalytic stability. Hybrid silicas were characterized by X - ray diffractometry, thermogravimetry and scanning electron microscopy, in addition to being catalytically evaluated in the transesterification model under mild conditions. The increase in the basicity of synthesis provided the formation of hybrid silicas more stable catalytically after four uses in the transesterification, due to the increase of the number of cations retained in the structure and consequently, more amount of siloxy sites.

Keywords: Hybrid Silica, Catalytic Transesterification, MCM-41, Cationic Surfactants, Siloxy sites

Introdução

As reações de transesterificação dos óleos vegetais ou gorduras animais são utilizadas para obter biodiesel e o glicerol como produtos. A reação de transesterificação mais explorada nessa área é a catalisada por sítios básicos em meio homogêneo (1), embora ela possa ocorrer na presença de catalisadores ácidos e enzimáticos. Essa rota em fase homogênea apesar de ser rápida e ter alta conversão, apresenta pontos negativos que motivam a busca por alternativas. Entre esses pontos negativos pode-se citar a dificuldade de separação do catalisador após a reação e impossibilidade de reutilizar do catalisador nas reações subsequentes. O uso de catalisadores heterogêneos permite a produção de biodiesel e glicerol sem a contaminação com o catalisador e sem os demais problemas gerados pelo uso de catalisadores homogêneos. Neste sentido, diversos estudos têm sido realizados usando peneiras moleculares como catalisadores básicos (2). Dentre elas, as sílicas

híbridas mesoporosas, principalmente a MCM-41, tem se revelado bastante ativas (2-4).

A MCM-41 pertence à família M41S e foi apresentada pela primeira vez em 1992 por cientistas da Mobil Oil Corporation (5). Essa sílica possui um arranjo mesoporoso hexagonal com sistema de poros unidimensional e um difratograma característico com picos referentes aos planos (100), (110), (200) e (210). O material é denominado de CTA-MCM-41, devido à presença desse cátion na sílica e apresentam sítios básicos pela presença dos ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) na boca dos poros e na superfície do material (6). Considerando a importância do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, este trabalho tem como objetivo apresentar novas modificações na síntese de sílicas híbridas, comparando a estrutura obtida e a estabilidade catalítica na reação modelo de transesterificação. Propõe-se variar a proporção de

surfactante CTABr (Brometo de Cetiltrimetilamônio) e modificar a basicidade de síntese utilizando NaOH.

Experimental

Síntese das sílicas híbridas

Para síntese das sílicas utilizou-se o método modificado de Araújo et al. (2013) (4) com as seguintes composições molares: 1SiO_2 : 12,5NH₃; xCTABr: 174H₂O: 4EtOH e 1SiO_2 : 0,5NaOH; xCTABr: 174H₂O: 4EtOH, onde x = 0,2; 0,4, 0,5 ou 0,6. Os 4 mols de etanol na composição de síntese são resultantes da hidrólise do ortossilicato de tetraetila (TEOS) usado como fonte de sílica. A nomenclatura adotada foi x-NH para a síntese utilizando hidróxido de amônio e x-Na para as sílicas sintetizadas com hidróxido de sódio, sendo que a letra x indica a proporção molar de surfactante utilizada na síntese (x = 0,2, 0,4, 0,5 ou 0,6). O rendimento mássico de SiO₂, em percentagem (R(%)), de todas as sínteses de sílicas híbridas realizadas foi calculado utilizando a Equação 1. Para esse cálculo, foi tomada a razão entre a massa de sílica (SiO₂) precipitada, calculada a partir da análise termogravimétrica, e a massa de sílica presente na quantidade de TEOS utilizada na síntese de cada uma das sílicas híbridas.

$$R(\%) = \frac{(M_{\text{SiO}_2})_{\text{sólido}}(g)}{(M_{\text{SiO}_2})_{\text{MR}}(g)} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Caracterização

As sílicas híbridas foram caracterizadas por difratometria de raios X, em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex 600. A radiação usada foi do K α do Cu e os dados foram coletados em uma variação angular 2 θ de 1,2 a 10°. A Equação 2 foi usada para calcular a distância interplanar do plano (100) (d_{100} (nm)).

$$d_{100} = \frac{0.15418}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (\text{Equação 2})$$

Com essa técnica também foi possível determinar a intensidade relativa (IR%) das sílicas (Equação 3), relacionando à intensidade do pico principal (referente ao plano (100)) da amostra e a intensidade do mesmo pico para a amostra padrão (CT0.4-NH12.5).

$$IR(\%) = \left(\frac{H_{\text{AMOSTRA}}}{H_{\text{PADRÃO}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para caracterizar as propriedades vibracionais das sílicas híbridas. Foram coletadas 64 varreduras para cada espectro em uma resolução espectral de 4 cm⁻¹ usando um espetrômetro FTIR Bruker Vertex 70 operando no modo de reflexão total atenuada (ATR).

A termogravimetria (TG) das sílicas híbridas foi realizada com o intuito de identificar e quantificar a perda de massa

do material orgânico. A análise foi feita em um equipamento Shimadzu e modelo DTG-60H, com aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera oxidante (ar sintético) a 40 mL.min⁻¹. Obteve-se também imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio da marca FEI Company modelo Magellan 400 L, operando a 25 Kv.

Avaliou-se a atividade e estabilidade catalítica das sílicas híbridas na reação modelo de transesterificação do acetato de etila com metanol. Essa reação foi realizada em um reator batelada encamisado com capacidade volumétrica de 100 mL, a temperatura constante de 30 °C, usando 4% (m/m) de catalisador, tempo de reação de 10 minutos e uma razão molar álcool/éster igual a 6. A análise dos produtos da reação foi realizada por cromatografia gasosa, no cromatógrafo Shimadzu GC 2010. Utilizando a Equação 4 foi possível obter a estabilidade relativa (ER%) das sílicas híbridas relacionando a conversão obtida no 4º uso e a obtida no 1º uso da avaliação catalítica.

$$ER(\%) = \frac{C_{4^{\circ}\text{USO}}}{C_{1^{\circ}\text{USO}}} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

Resultados e Discussão

As Figuras 1a e 1b apresentam os difratogramas de raios X das sílicas híbridas sintetizadas com a razão x CTA⁺ (x= 0,2; 0,4; 0,5 ou 0,6) para as composições 1SiO_2 :12,5 NH₄OH e 1SiO_2 : 0,5 NaOH, respectivamente.

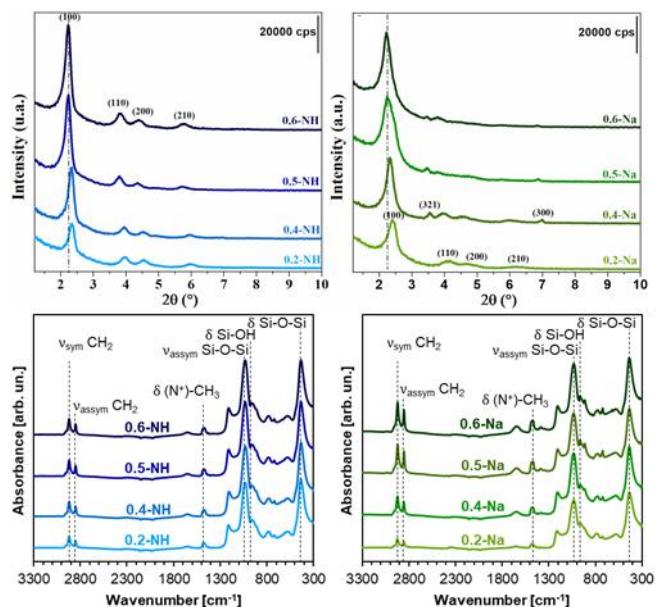


Figura 1. Difratogramas e espectros de FTIR das sílicas híbridas obtidas com x CTA⁺: a) e c) x-NH (1SiO_2 :12,5 NH₄OH); b) e d) x-Na (1SiO_2 : 0,5 NaOH).

Como pode-se observar na Figura 1a, os difratogramas de raios X a ângulos pequenos das sílicas híbridas sintetizadas com a razão x CTABr: 12,5 NH₄OH (pHi ≈ 12) em todas as proporções foram típicos da estrutura MCM-41 (com todos os picos referentes aos quatro planos característicos) (7). Nota-se também que o aumento da quantidade do surfactante na síntese proporcionou um aumento de intensidade do pico principal (plano (100)), indicando maior intensidade relativa (IR%) (Tabela 1). Esse comportamento possivelmente foi favorecido pela maior quantidade de micelas em meio aquoso, ou seja, essa maior quantidade de micelas favoreceu a maior organização dos poros da sílica e consequentemente a formação de sílicas mais organizadas.

Os difratogramas da Figura 1b mostram que houve a formação da estrutura MCM-41 utilizando 0,5 NaOH: 174 H₂O (pHi ≈ 13,8) para todas as proporções de CTABr (x CTABr: 1 SiO₂, x = 0,2; 0,4; 0,5 e 0,6). Neste caso, houve a formação dos picos referentes aos quatro planos característicos da estrutura (plano (100), (110), (200) e (210)) e o pico principal teve um aumento da intensidade com o aumento da proporção molar de surfactante na síntese. As sílicas 0,4-Na, 0,5-Na e 0,6-Na apresentaram, além dos quatro picos principais, um pico em $2\theta \approx 6,9^\circ$ referente ao plano (300). Esse resultado indica que há uma maior quantidade de poros dispostos de forma hexagonal, porém essas sílicas também apresentaram um pico em $2\theta \approx 3,5^\circ$ referente ao plano (321) da estrutura MCM-48 (5). Esse pico foi identificado quando se comparou os difratogramas dessa sílica com um padrão da MCM-41 e MCM-48 contido no programa PDXL do difratômetro Miniflex da Rigaku. Além disso, verificou-se a relação entre as distâncias interplanares teóricas (d_{hkl}) e as distâncias calculadas para cada sílica híbrida. Segundo Deekamwong et al., (2017) (8), os cátions Na⁺ podem afetar a densidade de carga da interface entre os íons oriundos do surfactante utilizado e os silicatos, de forma a modificar a formação da estrutura mesoporosa, o que justificaria a presença desse pico (321) a estrutura com a mudança da fonte de hidroxilos.

Com os difratogramas de raios X da Figura 1a e Figura 1b, obtidas com diferentes proporções molares de surfactante (0,2; 0,4; 0,5 ou 0,6 CTABr: 1 SiO₂), foi possível calcular e comparar alguns parâmetros estruturais tais como a distância interplanar (d_{100}) (Equação 2) e o grau de intensidade relativa (IR%) (Equação 3), como pode-se observar na Tabela 1. Observa-se na Tabela 1 que o aumento da razão molar x CTABr: 1 SiO₂, independente da basicidade de síntese, resultou em variação na distância interplanar das sílicas e um aumento na intensidade relativa (IR (%)) das amostras. Ao comparar os valores de 2θ (Tabela 1) das sílicas 0,2-NH e 0,6-NH, por exemplo, observa-se que com o aumento proporção de surfactante na síntese ocorreu um deslocamento do pico principal referente ao plano (100) para ângulos 2θ menores, indicando uma possível expansão dos poros ou um aumento da espessura

de parede. Isso foi verificado para as sílicas sintetizadas com xCTA:0,5 NaOH (0,6-Na e 0,2-Na). Entre o conjunto de sílicas híbridas, a 0,6-NH apresentou a maior intensidade relativa (Tabela 1), cerca de 47% maior que a amostra padrão (0,4-NH) e 14% mais organizada que a amostra 0,6-Na. A diminuição na proporção de surfactante na síntese de 0,4 para 0,2CTABr: 1SiO₂, ocasionou uma diminuição no grau de organização em 37% para a sílica com 0,2-NH. Porém, as sílicas híbridas 0,2-NH e 0,2-Na apresentaram IR% igual ou superior a 63%.

Tabela 1. Parâmetros estruturais das sílicas para o plano (100).

Sílica	2θ (°)	d_{100} (nm)	IR (%)
x-NH			
0,6	2,23	3,96	147
0,5	2,24	3,94	134
0,4	2,34	3,78	100
0,2	2,34	3,78	62,9
x-Na			
0,6	2,22	3,98	133
0,5	2,24	3,94	120
0,4	2,33	3,79	92,3
0,2	2,40	3,68	70,3

Os rendimentos (R(%)) das sílicas híbridas sintetizadas com xCTABr:12,5NH₄OH foram de aproximadamente 92%. Enquanto a síntese utilizando a proporção xCTA:0,5NaOH apresentou uma diminuição do rendimento mássico para 80%, devido ao aumento da pH da síntese, o que ocasiona a dissolução parcial da sílica no meio reacional.

Os espectros de FTIR das sílicas híbridas foram utilizados para confirmar a presença de CTA⁺ nas amostras (Figura 1c e d). O sinal de flexão (N⁺)-CH₃ é detectado em 1480 cm⁻¹, o que também permite atribuir a presença de grupos ≡SiO⁻CTA⁺ (8). Portanto, esses materiais apresentam sítios básicos devido à presença de grupos siloxi gerados pela compensação de carga com cátions surfactantes. Duas bandas adicionais correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH₂ na cadeia alquílica hidrofóbica de CTA⁺ foram detectadas em 2853 e 2924 cm⁻¹ em todas as amostras (9). Outros modos vibracionais relacionados à parede de sílica polimérica estão presentes em 440 cm⁻¹ (flexão Si-O), 1043 cm⁻¹ (alongamento Si-O) e 960 cm⁻¹ (flexão Si-OH) (9,10).

Observa-se nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 2), que a aumento da composição CTABr: 1SiO₂ e aumento da basicidade de síntese levou a alterações na morfologia das sílicas híbridas.

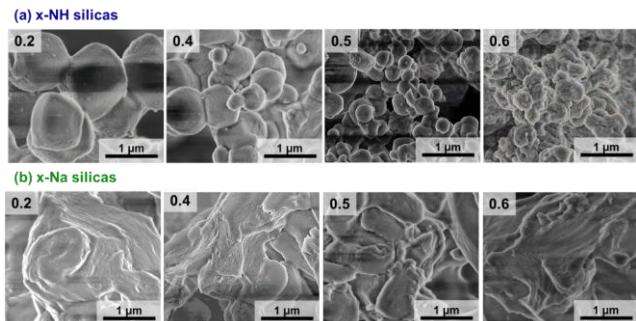


Figura 2. MEV com ampliação de 100.000x (1 μ m) das sílicas: a) x-NH; e b) x-Na com x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6.

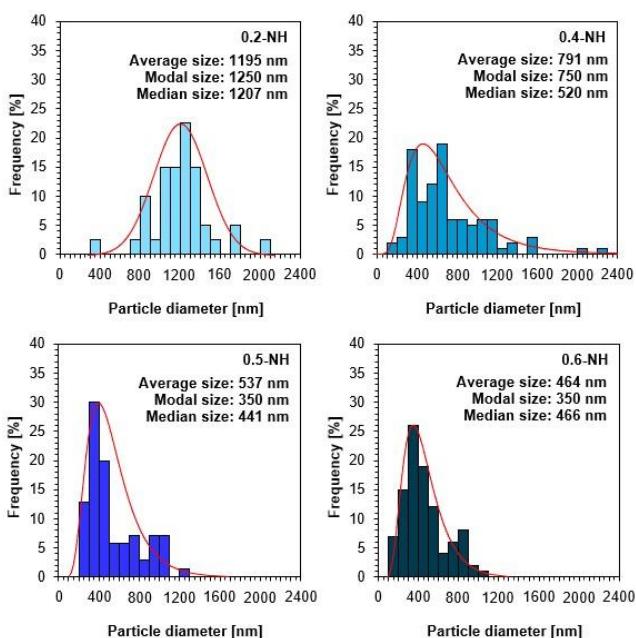


Figura 3. Distribuição média do diâmetro das partículas das sílicas x-NH calculada usando imagens de MEV no programa Image J.

Nota-se na Figura 2 (a) que o aumento da proporção de CTABr (0,2 para 0,6 CTABr:1SiO₂) na síntese das sílicas híbridas x-NH favoreceu a formação de menor tamanho de partículas. Houve uma redução no tamanho médio das partículas de aproximadamente 1,2 para 0,5 μ m (Figura 3) com o aumento da quantidade de CTA⁺ na síntese de sílica com hidróxido de amônio. Esse efeito pode ser devido à significativa formação de núcleos e à alta velocidade de precipitação das partículas, ambos eventos que levaram à redução de suas dimensões.

A morfologia apresentada na literatura (4) para a 0.4-NH, revela partículas com forma pouco definida, semelhantes a pequenas esferas de diferentes diâmetros, assim como a obtida (Figura 2b). As sílicas híbridas x-Na (Figura 2b) apresentaram uma superfície rugosa irregular sem definição na forma das partículas. Além disso, o aumento da quantidade de CTABr na síntese dessas sílicas (x-Na) não

modificou a forma das partículas como na síntese com hidróxido de amônia ($p\text{H}_i \approx 12$). Neste caso, a forma mais definida das partículas pode ser devido a influência do pH da dispersão de síntese, sendo que essa maior basicidade possivelmente desfavoreceram a definição da forma e o crescimento das partículas. No maior valor de pH há a rápida hidrólise do TEOS, e, portanto, a condensação de sílica também acontece rapidamente, precipitando partículas de forma irregular.

Após a caracterização, as sílicas híbridas foram avaliadas cataliticamente na reação modelo de transesterificação e verificou-se tanto a influência da variação da composição molar de surfactante (xCTABr:1SiO₂) quanto da basicidade de síntese (Figura 4).

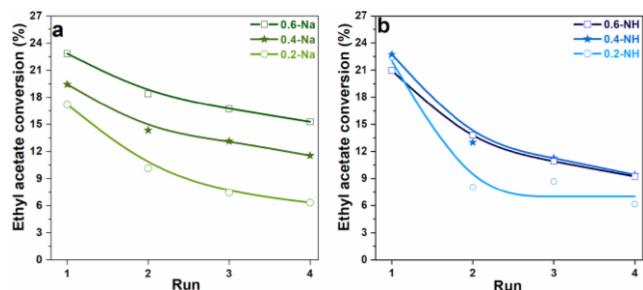


Figura 4. Conversões (%) de acetato de etila em acetato de metila para as sílicas híbridas com xCTA⁺: a) x-NH; b) x-Na.

Observa-se que a atividade catalítica inicial (Figura 4b) da 0.4-Na (17,2%) e 0.6-Na (17,5%) foi similar a das sílicas 0.2-NH, 0.4-NH e 0.6-NH (Figura 4a), mas apresentaram melhora na estabilidade após quatro usos. A sílica 0.2-Na foi a que apresentou a menor atividade catalítica inicial (13,5%). A diferença entre a conversão obtida no primeiro e no quarto uso na avaliação catalítica da 0.6-Na e 0.4-Na foi de 6 a 9%, ou seja, uma perda de 34 a 50% da conversão inicial, enquanto para a 0.4-NH essa perda foi de 60%.

Tabela 2. Estabilidade relativa (ER(%)) das sílicas híbridas.

Sílica híbrida	x-NH	x-Na
	ER(%)	
0.6	42,6	65,5
0.5	37,5	50,3
0.4	39,9	51,1
0.2	26,1	33,6

A Tabela 2 apresenta a estabilidade relativa (ER(%)) das sílicas híbridas, calculada utilizando a Equação 4. As sílicas híbridas x-NH e x-Na, aumentando a proporção molar de 0,2 para 0,6 CTABr, tiveram maior estabilidade relativa. Para as x-NH aumentou de 26 para aproximadamente 43% e as

sílicas x-Na esse aumento foi de 34 para 66%. Além da maior organização da estrutura, esse aumento da quantidade de surfactante CTABr e da basicidade na síntese favoreceu a maior incorporação de cátions na estrutura MCM-41 e consequentemente, maior quantidade de sítios básicos siloxi disponíveis na boca dos poros e na superfície das sílicas.

As curvas de termogravimetria (Figura 5) permitiram quantificar o teor de cátions CTA^+ ocluídos nos catalisadores preparados. Para ilustração, a Figura 5 mostra os termogramas sob atmosfera oxidante, da sílica híbrida padrão 0.4-NH e da 0.4-Na a qual apresenta o mesmo perfil observado por Zhao et al. (11). Através da curva da derivada (DTG), é possível identificar quatro eventos de perda de massa, as quais fora atribuída à dessorção da água fisicamente adsorvida (R1), à decomposição do surfactante via reações de eliminação de Hoffman (R2), à eliminação de carbono residual (R3) e à desidroxilação dos silanóis (R4).

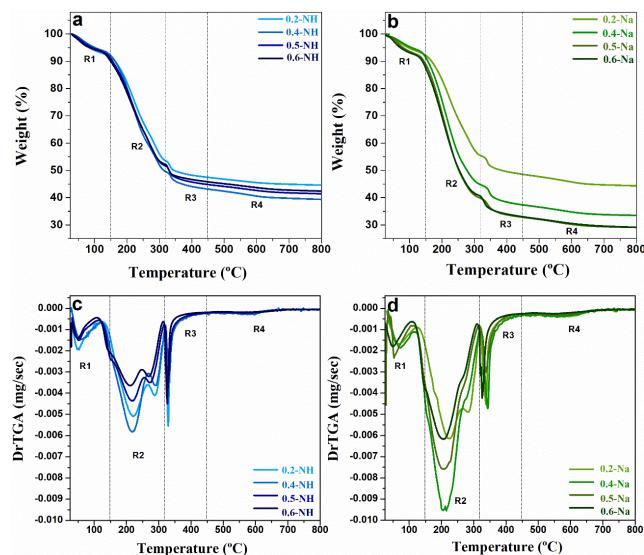


Figura 5. Análise termogravimétrica das sílicas x-NH e x-Na.

Com base nessas atribuições, calculou-se a perda de massa em cada região R1 ($T < 150^\circ\text{C}$), R2 ($150 < T < 320^\circ\text{C}$), R3 ($320 < T < 450^\circ\text{C}$) e R4 ($T > 450^\circ\text{C}$), sendo a perda de material orgânico representada pela soma das regiões R2 e R3 e a porcentagem de sílica contida em cada amostra ($\text{SiO}_2\%$) tomada como a massa percentual remanescente após a queima na termobalança. A razão molar de cátions por sílica ($n_{\text{cátions}}/n_{\text{sílica}}$) foi obtida dividindo o valor molar da perda de material orgânico pela quantidade molar de sílica, cujos valores são apresentados na Tabela 3.

Com relação à variação do teor de surfactante, é possível constatar pela Tabela 3 uma tendência no aumento da razão $n_{\text{cátions}}/n_{\text{sílica}}$ à medida que se utiliza maior quantidade de surfactante na preparação das sílicas, conforme resumido na Figura 6. Esse resultado é esperado uma vez que, quanto maior a quantidade de cátions presentes no meio reacional,

maior a probabilidade de os mesmos serem incorporados à estrutura da CTA-MCM-41. Porém, essa tendência é mais pronunciada para as amostras x-Na, o que corrobora com os resultados de difratometria de raios X (Figura 1 e Tabela 1), nos quais se observaram maior organização (IR(%)) à medida que se elevou a quantidade de surfactante na preparação das sílicas com $\text{pHi} \geq 13,8$. Esse resultado pode ser uma influência direta do número de agregação (N_{agg}) do surfactante, ou seja, a quantidade de cátions CTA^+ contidos em uma micela que na síntese dará origem aos poros das sílicas híbridas. Anachkov et al. (2012) (12) e Zana et al. (1999) (13), afirmam que entre as variáveis que aumentam o número de agregação dos surfactantes está a maior basicidade da dispersão aquosa.

Tabela 3. Perda de massa das sílicas x-NH e x-Na.

Sílica	R1(%)	R2(%)	R3(%)	R4 (%)	$\frac{n_{\text{cátions}}}{n_{\text{sílica}}}$
0.6-NH	6,06	41,82	7,31	3,40	0,25
0.5-NH	6,22	42,22	6,75	4,30	0,26
0.4-NH	7,91	42,57	6,37	3,79	0,26
0.2-NH	8,48	38,05	6,03	2,85	0,21
0.6-Na	7,32	52,26	7,43	3,86	0,43
0.5-Na	7,39	52,87	6,94	3,67	0,43
0.4-Na	8,64	46,64	7,38	3,87	0,34
0.2-Na	7,85	36,74	6,86	4,19	0,21

De forma geral, observa-se pelos dados da Tabela 3 que a perda de massa em R1 é maior para as amostras sintetizadas com NaOH, indicando que essas sílicas são mais hidrofóbicas que as preparadas com NH₄OH. Ao mesmo tempo, as perdas de massa referentes à decomposição do composto orgânico foram maiores também para as sílicas x-Na, o que pode ser melhor observado pelas razões $n_{\text{cátions}}/n_{\text{sílica}}$. Nesse sentido, constatou-se que o uso de hidróxido de sódio permite a elevação do teor de cátions CTA^+ que podem ser incorporados à estrutura da CTA-MCM-41, com aumento de 72% na quantidade de cátions ocluídos comparando as amostras 0.6-NH e 0.6-Na. Por último, na região R4, relativa à formação de água por condensação dos silanóis, não foi observada tendência em relação ao uso de maior quantidade de surfactante ou da variação da base na síntese.

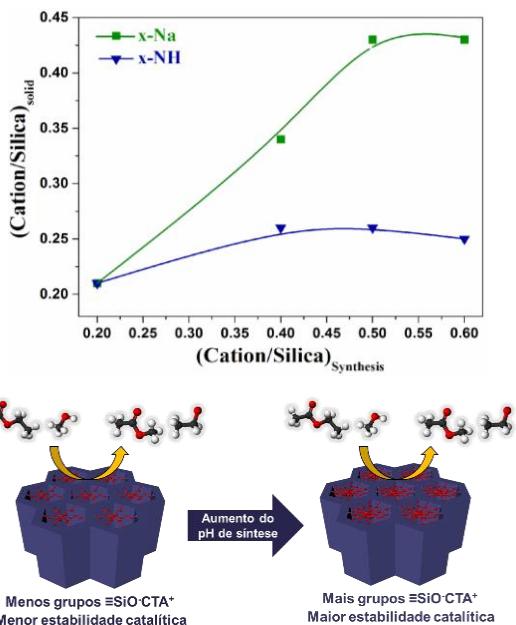


Figura 5. Ncátions/nsílica para as sílicas sintetizadas com xCTABr: 1SiO₂: 12.5NH₄OH e xCTABr: 1SiO₂: 0.5NaOH.

Em termos de atividade no primeiro uso, não foi possível observar uma relação entre as conversões e o teor de surfactante ocluído nas sílicas, uma vez que as amostras apresentaram a mesma atividade inicial, exceto para a sílica 0.2-Na (Figura 4). Novamente, esse resultado indica que a maior incorporação dos cátions CTA⁺ se dá de forma a promover a formação de mesoporos, elevando a organização da sílica, porém gerando sítios silóxi que não são acessíveis para catálise. Entretanto, à medida que se incorpora mais cátions na sílica, observa-se um aumento da estabilidade relativa (ER(%)) após o quarto uso, mais expressivamente para as sílicas x-Na, mostrando o efeito positivo do uso de maiores concentrações de surfactante na preparação desses catalisadores com maior basicidade de síntese (14).

Conclusões

Obteve-se sílicas híbridas com estrutura MCM-41 substituindo NH₄OH por NaOH, comprovada por difratometria de raios X (DRX). Avaliando as sílicas pode-se concluir que o aumento do pH de síntese e o aumento da proporção de CTABr, resultou em uma sílica híbrida com maior estabilidade catalítica após quatro usos na reação modelo de transesterificação. Essa melhor estabilidade deve-se a maior razão molar de cátions por sílica retido para este material tal como sintetizado e consequentemente, maior quantidade de sítios básicos silóxi acessíveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes pela bolsa de doutorado e a FAPESP Processo 2016/21033-2 pelo apoio financeiro.

Referências

1. F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1-15.
2. L. Martins, T. J. Bonagamba, E. R. de Azevedo, P. Bargiela, D. Cardoso, *Appl. Catal. A* **2006**, *312*, 77-85.
3. D. P. Fabiano, B. Hamad, D. Cardoso, N. Essayem, *J. Catal.* **2010**, *276*, 190-197.
4. J. A. Araújo, F. T. Cruz, I. H. Cruz, D. Cardoso, *Microporous Mesoporous Mater.*, **180**, *2013*, 14–21.
5. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
6. Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii, Y. Sugi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *70*, 135-149.
7. L. L. Silva, I. P. Alkimim, P. A. S. Vasquez, D. Cardoso, *Catalysis Today*, **2017**, *289*, 2-13.
8. K. Deekamwong, C. Kaiyasuan, J. Jitcharoen, J. Wittayakun, *Materials Chemistry and Physics*, **2017**, *201*, 384-390.
9. S. M. Holmes, V. L. Zholobenko, A. Thursfield, R. J. Plaisted, C. S. Cundya and J. Dwye, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2025-2032
10. A. Palani, N. Gokulakrishnan, M. Palanichamy, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *304*:152–158.
11. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6525-6531.
12. S. E. Anachkov, K. D. Danov, E. S. Basheva, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2012**, *183–184*, 55–67.
13. R. Zana, J. Frasch, M. Soulard, B. Lebeau, J. Patarin, *Langmuir*, **1999**, *15*, 2603-2606.
14. L. L. Silva, I. W. Zapelini, D. Cardoso, *Silicon* **2024**, *16*, 765-773.