



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Avaliação do MoO_3 suportado em material micro-mesoporoso
na reação de transesterificação do óleo de soja**

André Miranda da Silva

Campina Grande - PB

2019

André Miranda da Silva

**Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso
na reação de transesterificação do óleo de soja**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, na área de concentração em Catálise Heterogênea.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa

Campina Grande - PB

2019

S586a

Silva, André Miranda da.

Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja / André Miranda da Silva. – Campina Grande, 2019.

135 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa Barbosa".

Referências.

1. Catálise Heterogênea. 2. Transesterificação. 3. Biodiesel. 4. MCM-22/MCM-41. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

CDU 66.097.3(043)

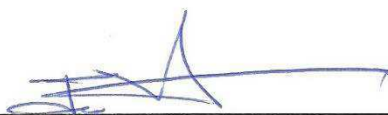
Tese de doutorado aprova em 12 de Agosto de 2019 pela banca examinadora
constituída dos seguintes professores:



Prof.ª Dr.ª Bianca Viana de Sousa Barbosa
Orientadora
(UFCG/CCT/UAEQ)



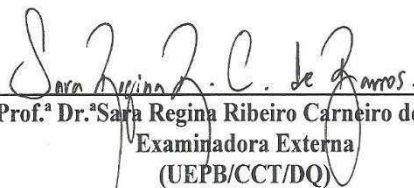
Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof. Dr. Jose Jailson Nicácio Alves
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof.ª Dr.ª Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Examinadora Externa
(UFCG/CCT/UAEMA)



Prof.ª Dr.ª Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros
Examinadora Externa
(UEPB/CCT/DQ)

Campina Grande - PB

2019

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, por me abençoar todos os dias e por estar sempre ao meu lado me dando forças para sempre seguir adiante e confiante.

A minha avó Maria das Dores por sempre acreditar em mim e me apoiar em todos os momentos da minha vida, se hoje estou encerrando mais uma etapa em minha vida é porque a base educacional que ela me deu foi enorme, além do incentivo a alcançar os meus sonhos e nunca desistir.

A minha mãe Maria de Lourdes por todo amor dedicado e paciência ao longo desses anos e ao meu pai Antônio.

A minha orientadora Prof.^a Bianca Viana minha eterna gratidão primeiramente por ter me dado um sim e me aceitado como orientando, por sempre acreditar no meu trabalho e na minha capacidade, por sua amizade, por todos os seus ensinamentos, pela paciência, pelas suas críticas que sempre são construtivas, por suas sugestões, pelos investimentos na minha vida acadêmica e por toda dedicação ao meu trabalho.

Ao meu companheiro na jornada da vida no dia a dia, Airton, por toda paciência durante esses quatro anos, inclusive em dias de correções de artigos, de textos e seminários, por todo incentivo para nunca desistir e por toda dedicação.

A toda minha família pelo apoio, pois a base e segurança que ela me transmite são de fundamental importância para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores Ana Cristina, André Fiquene, José Jailson, e Sara Regina pelo tempo disponibilizado para corrigirem e contribuírem com o meu trabalho.

A minha grande amiga Franciele Oliveira por todo apoio em todos os momentos e por sempre estar ao meu lado, pelas risadas e pela paciência.

Ao grupo de pesquisa do híbrido do LACCBIO, Caroline Vasconcelos, Paula Mikaelly, Nahanni Jacômo e Vitória de Andrade por me ensinar a trabalhar em equipe, pela paciência, amizade, confiança, troca de ensinamentos e conhecimentos científicos.

Aos Laccbianos, Carlos Eduardo, Heloísa Nascimento, Ítalo Barros e Roseane Andrade pelas contribuições e amizade e a Bruno Taveira, Mateus Andrade, Mário Gomes e Ruth Queiroz pelas conversas, risadas e por suas amizades. E aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela acolhida na instituição e contribuições profissionais.

A CAPES pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

“Tudo passa...”

Chico Xavier

PUBLICAÇÕES

I. Prêmios e títulos

Caroline Vasconcelos Fernandes, Vitória de Andrade Freire, André Miranda da Silva, Bianca Viana de Sousa. **Catalisador híbrido micro-mesoporoso na categoria I.** I Olimpíada de Inovação da Paraíba, Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

II. Capítulos de livros publicados

SOUZA, H. N.; SILVA, A. M.; ALVES, J. J. N.; BARBOSA, B. V. S. **Reutilização do catalisador do tipo MoO₃/MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja.** In: Antonella Carvalho de Oliveira (Org.), Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5. 1ed.: Ponta Grossa: Atena Editora, 2019, v.1, p. 45-52.

SILVA, A. M.; FREIRE, V. A.; FERNANDES, C. V.; COSTA, F. O.; SOUSA, B. V. **Incorporação do óxido de magnésio na zeólita MCM-22 utilizando a técnica de impregnação por complexação.** In: Marcia Regina Werner Schneider Abdala. (Org.). Ciência e Engenharia de Materiais. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2018, v. 1, p. 61-68.

III. Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. FREIRE, V. A.; SILVA, A. M.; CALDAS, P. M. B.; SOUSA, B. V. **Síntese do material micro-mesoporoso ZSM-5/MCM-41 para ser destinada a reação de transesterificação.** In: III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e V Workshop de Engenharia de Petróleo, 2018, Salvador/BA.

2. FREIRE, V. A.; SILVA, A. M.; CALDAS, P. M. B.; SOUSA, B. V. **Uso de diferentes zeólitas na obtenção de material micro-mesoporoso para aplicação em reação de transesterificação.** In: III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e V Workshop de Engenharia de Petróleo, 2018, Salvador/BA.

3. SOUZA, H. N.; SILVA, A. M.; SOUSA, B. V. **Reutilização do catalisador do tipo MoO₃/MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja.** In: III Congresso

Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e V Workshop de Engenharia de Petróleo, 2018, Salvador/BA.

4. FREIRE, V. A.; SILVA, A. M.; FERNANDES, C. V.; SOUSA, B. V. **Influência da temperatura no desenvolvimento de material micro-mesoporoso.** In: 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió/AL.

5. SILVA, A. M.; FREIRE, V. A.; FERNANDES, C. V.; SOUSA, B. V. **Avaliação da concentração de NH₄OH na síntese do híbrido para aplicação em reação de transesterificação.** In: II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e IV Workshop de Engenharia de Petróleo, 2016, Natal/RN.

6. SILVA, A. M.; FREIRE, V. A.; FERNANDES, C. V.; CALDAS, P. M. B.; SOUSA, B. V. **Obtenção de materiais micromesoporosos para serem destinados a reação de transesterificação.** In: II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e IV Workshop de Engenharia de Petróleo, 2016, Natal/RN.

7. SILVA, A. M.; FREIRE, V. A.; FERNANDES, C. V.; COSTA, F. O.; SOUSA, B. V. **Incorporação do óxido de magnésio na zeólita MCM-22 utilizando a técnica de impregnação por complexação.** In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22º CBECIMAT), 2016, Natal/RN.

IV. Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. SILVA, A. M. DA; FREIRE, V. A.; FERNANDES, C. V.; CALDAS, P. M. B.; SOUSA, B. V. **Avaliação do teor da zeólita MCM- 22 na obtenção de materiais híbridos.** In: 11º Encontro Regional de Catálise - Regional 1 (N-NE-DF), 2016, Brasília/DF.

2. SILVA, A. M.; FREIRE, V. A.; FERNANDES, C. V.; CALDAS, P. M. B.; SOUSA, B. V.; ALVES, J. J. N. **Obtenção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo soja utilizando catalisador do tipo MgO/MCM-22.** In: 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2016, Natal/RN.

SILVA, André Miranda. **Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Bianca Viana de Sousa Barbosa.

RESUMO

A reação de transesterificação dos óleos vegetais ou das gorduras animais para produção de biodiesel vem se destacando devido ao uso obrigatório do biodiesel no óleo diesel. E na reação de transesterificação utiliza-se uma fonte de triglicerídeos, um álcool de cadeia curta e um catalisador com propriedades específicas para a reação. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos do tipo micro-mesoporosos, os quais possuem tanto sítios ácidos ativos quanto acessibilidade de moléculas volumosas se destaca devido a união de diferentes propriedades em um único material. A ativação catalítica desses materiais é realizada mediante a incorporação de um metal como o molibdênio que quando incorporado ao suporte confere a formação de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted ao suporte. O objetivo desta pesquisa foi avaliar o potencial catalítico do trióxido de molibdênio suportado na estrutura micro-mesoporosa do tipo MCM-22/MCM-41 em diferentes condições reacionais da transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. A zeólita MCM-22 foi obtida pelo método hidrotérmico estático; o suporte MCM-22/MCM-41 foi sintetizado pelo método de semente, adicionando diferentes percentuais de MCM-22 ao gel de síntese da MCM-41; a incorporação do MoO₃ ao suporte foi realizada por impregnação de saturação de poros e a reação de transesterificação foi realizada em um reator de batelada. As variáveis reacionais foram avaliadas em relação ao percentual de ésteres convertidos mediante um planejamento fatorial do tipo 2³ + 3PtCt e os produtos transesterificados foram caracterizados por densidade, viscosidade e índice de acidez. Nos difratogramas foram identificados a estrutura da zeólita MCM-22, do material micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41 e os picos referentes ao MoO₃. A partir dos termogramas, a temperatura de ativação por calcinação do suporte e do MoO₃ foi de 550 °C. Nas micrografias foram encontradas partículas esféricas envolvidas por aglomerados de partículas que representam tanto a fase microporosa quanto a fase mesoporosa dos materiais micro-mesoporosos, e hastes compridas referente ao MoO₃. De acordo com as propriedades texturais obtidas pelo método de BET a redução dos parâmetros mediante a incorporação do MoO₃. A partir do planejamento fatorial verificou-se que a reação utilizando o catalisador com 15% de MoO₃, temperatura de 150 °C e 3h de reação, converteu 100% dos triglicerídeos presentes no óleo de soja em ésteres metílicos o que especifica o óleo obtido em biodiesel de acordo com a norma estabelecida pela resolução dada pela ANP N° 45 de 25/08/2014. Em relação as caracterizações que especificam o óleo transesterificado como biodiesel, foi observado que a densidade, viscosidade e índice de acidez tenderam a ficar dentro dos parâmetros estabelecidos pela resolução conforme o percentual de ésteres convertidos. De acordo com o tratamento estatístico nos resultados obtidos confirmou-se que as variáveis reacionais e os efeitos entre elas foram significativos no fator resposta (% de ésteres metílicos), sendo o fator tempo o que mais influência na variável resposta.

Palavras-chaves: transesterificação, catálise heterogênea, MCM-22/MCM-41, biodiesel.

SILVA, André Miranda. **Evaluation of MoO₃ supported on micro-mesoporous material in the transesterification reaction of soybean oil.** Thesis of doctorate. Federal University of Campina Grande – UFCG. Advisor: Bianca Viana de Sousa Barbosa.

ABSTRACT

The transesterification reaction of vegetable oils or animal fats for the biodiesel production has been highlighted because of the obligatory use of the biodiesel in diesel oil. And in the transesterification reaction a source of triglycerides, a short-chain alcohol and a catalyst with specific properties for the reaction are used. The development of heterogeneous micro-mesoporous type catalysts, which have both active acid sites and volumetric molecule accessibility stands out due to the union of different properties in a single material. The catalytic activation of those materials is performed through the metal incorporation on the hybrid structure, the molybdenum, for example, confers the formation of the acid sites of Lewis and Bronsted to the support. The objective of this research had been evaluated the molybdenum trioxide supported in the structure of MCM-22/MCM-41 micro-mesoporous material, in different conditions of soybean oil transesterification reaction for biodiesel production. The zeolite MCM-22 was obtained by the static hydrothermal method; the support MCM-22/MCM-41 was synthesized by the seed method, adding different percentages of MCM-22 to the MCM-41 synthesis gel; the MoO₃ incorporation through impregnation by pore saturation and the transesterification reaction was performed in a batch reactor. The reactional variables were evaluated in relation to the percentage of esters converted by a factorial design of the type 2³ + 3PtCt and the transesterified products were characterized by density, viscosity and acidity level. In the diffractograms were identified the MCM-22 zeolite structure, the micro-mesoporous material MCM-22/MCM-41 and the peaks to MoO₃. In the thermograms, the temperature of activation by calcination of the support and MoO₃ was 550 °C. In the micrographs were found spherical particles involved by agglomerates of particles representing both the microporous phase and the mesoporous phase of the micro-mesoporous materials, and long stems relative to MoO₃. According to the textural properties obtained by the BET method, a reduction of the parameters was observed by MoO₃ incorporation. From the factorial design it was verified that the reaction using the catalyst with 15% of MoO₃, temperature of 150 ° C and 3h of reaction, converted 100% of the triglycerides present in soybean oil to methyl esters, which specifies the oil obtained in biodiesel in accordance with the norm established by ANP Resolution N° 45 of 8/25/2014. In relation to the characterizations that specify the transesterified oil as biodiesel, it was observed that the density, viscosity and acidity index tended to be within the parameters established by the resolution according to the percentage of converted esters. According to the statistical treatment in the obtained results it was confirmed that the reactional variables and the effects between them were significant in the response factor (% of methyl esters), being the time factor the one that more influence in the response variable.

Keywords: transesterification, heterogeneous catalysis, MCM-22/MCM-41, biodiesel.

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTMD	Sociedade Americana para Testes e Materiais
BX	Misturas binárias de óleo diesel com X % de biodiesel
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BDDT	Brunauer, Deming e Teller
CMC	Concentração Micelar Crítica
CTABr	Brometo de cetiltrimilamônio
DMA	Anton Paar Density Master
DTG	Termograma diferencial
DI	Dry impregnation
DRX	Difratometria de raios-X
EN/ISO	Aprovado pela organização internacional para padronização
FID	Detector de ionização em chama
GL	Graus de liberdade
HMI	Hexametilenoimina
ICDD	International Center for Diffraction Data®
IPN	Interpenetrante
IZA	Associação internacional de zeólitas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LACCBIO	Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis
LCT	Liquid Crystal Templating
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Mobile Five
MWW	Mobil tWenty tWo
M41S	Família dos materiais silicatos mesoporosos
NBR	Norma Brasileira
PDF	The Powder Diffraction File™
QMA	Quadrado médio ajustado

R	Radicais da reação
SQ	Soma do Quadrado
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
TGA	Thermogravimetric Analyzer
TPAOH	Tetrapropillamônio
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UnB	Universidade de Brasília
UV	Ultra-visível
WI	Wet impregnation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação global de transesterificação de triglicerídeos utilizando um álcool de cadeia curta como solvente reacional, resultando na formação de éster e glicerina.	24
Figura 2. Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeos.	25
Figura 3. Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea: (i) formação de um alcóxido pela reação do álcool com o hidróxido; (ii) ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol; (iii) reação do alcóxido do glicerol, monoacilglicerol ou diacilglicerol com a água.	27
Figura 4. Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificações de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres. ...	28
Figura 5. Rede de tetraedros TO_4 e cátions $[Na^+]$ compensando a carga da zeólita.	33
Figura 6. Representação esquemática da estrutura da zeólita MCM-22. Os círculos em azul correspondem aos anéis de 10 membros, o tracejado em rosa as semicavidades de 12 membros e em verde indicam o direcionador orgânico (hexametilenoimina).	35
Figura 7. Ilustração da supercavidade da MCM-22.	36
Figura 8. Estrutura lamelar individual da estrutura MWW.	36
Figura 9. Estrutura das peneiras moleculares mesoporosas da família (M41S): (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.	38
Figura 10. Formação de materiais mesoporosos por agentes direcionadores de estrutura: (a) modelo de mecanismo cristal líquido e (b) modelo de mecanismo cristal líquido cooperativo.	39
Figura 11. Estrutura da CTA^+ -MCM-41 com o ânion silóxi ($\equiv SiO^-$) na superfície do poro.	40
Figura 12. Representação das estruturas híbridas conformes diferentes metodologias. (a) método convencional, porem com limitações de difusividade de moléculas macroporosas; (b) nanocriatais zeolíticos, responsáveis pelas mesoposidades interparticular (c) e (d) combinações de estruturas híbridas.	42
Figura 13. Mecanismo de obtenção do material micro-mesoporoso: (a) tratamento com o TPAOH (troca iônica) formando o TPA-MCM-41; (b) recristalização e (c) composto final.	43
Figura 14. Mesoestruturação de precursores zeolíticos com fase micelar do surfactante.	44

Figura 15. Representação esquemática do processo de dessilicação por tratamento alcalino.	46
Figura 16. Poliedros que formam a estrutura do α - MoO ₃ (a) representação trigonal e (b) representação dos átomos de coordenação.	49
Figura 17. Esquema das diferentes estruturas do óxido de molibdênio suportado.	50
Figura 18. Fluxograma geral da metodologia.....	56
Figura 19. Fluxograma do processo de síntese do precursor zeolítico MCM-22P.	58
Figura 20. Fluxograma do processo de síntese do material micro-mesoporoso.	60
Figura 21. Fluxograma do processo de incorporação do sal heptamolibdato de amônio.	61
Figura 22. Reator Paar modelo 4848 para produção de biodiesel.....	65
Figura 23. Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel.....	66
Figura 24. Termograma do precursor MCM-22P.....	72
Figura 25. Difratoograma de raios-x do precursor MCM-22P e da zeólita MCM-22. ...	73
Figura 26. Micrografias da MCM-22, nas amplitudes de (a) 10.000X e (b) 20.000X..	76
Figura 27. (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) Distribuição de tamanho de poros da zeólita MCM-22.....	77
Figura 28. Termograma do material micro-mesoporoso.....	78
Figura 29. Difratoograma da peneira MCM-41.	79
Figura 30. Difratoogramas dos materiais micro-mesoporosos.....	80
Figura 31. Micrografias dos materiais micro-mesoporosos (a) MMP 1%, (b) MMP 2%, (c) MMP 3%, (d) MMP 4% (e) MMP 5%, (f) MMP 10% e (g) MMP 15%.....	82
Figura 32. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) MMP 1%, (c) MMP 2%, (e) MMP 3%, (g) MMP 4%, (i) MMP 5%, (k) MMP 10% e (m) MMP 15% e gráfico de distribuição de diâmetro de poros (b) MMP 1%, (d) MMP 2%, (f) MMP 3%, (h) MMP 4%, (j) MMP 5%, (l) MMP 10% e (n) MMP 15%.....	84
Figura 33. Termograma do sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado incorporado no material micro-mesoporoso.	87
Figura 34. Difratoogramas dos catalisadores (a) 5MoO ₃ MMP, (b) 10MoO ₃ MMP e (c) 15MoO ₃ MMP.....	89
Figura 35. Micrografias dos catalisadores (a) 5MoO ₃ MMP, (b) 10MoO ₃ MMP e (c) 15MoO ₃ MMP.....	91

Figura 36. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) 5MoO ₃ MMP, (c) 10MoO ₃ MMP, (e) 15MoO ₃ MMP e gráfico de distribuição de diâmetro de poros (b) 5MoO ₃ MMP, (d) 10MoO ₃ MMP, (f) 15MoO ₃ MMP.....	93
Figura 37. Teor de ésteres metílicos obtidos nas condições do planejamento experimental.....	94
Figura 38. Diagrama de Pareto - nível de significância $\alpha = 0,05$	102
Figura 39. Gráfico normal dos efeitos padronizados.....	102
Figura 40. Gráfico de resíduos versus variável resposta.....	103
Figura 41. Gráficos de contornos que correlacionam (a) a temperatura e o % de MoO ₃ (b) o tempo e o % de MoO ₃ e (c) a temperatura e o tempo reacional, com o percentual de ésteres metílicos convertidos.....	104
Figura 42. Gráficos de superfície de resposta que correlaciona (a) a temperatura e % de MoO ₃ (b) o tempo e % de MoO ₃ e (c) a temperatura e tempo, com o percentual de ésteres metílicos convertidos.....	106
Figura 43. Representação do arranjo hexagonal dos materiais mesoporosos.....	131
Figura 44. Isotermas de adsorção segundo a classificação BDT (Brunauer, Deming e Teller).....	133
Figura 45. Tipos de histereses em isotermas de adsorção e dessorção.....	134
Figura 46. Processo de adsorção e dessorção de um gás.....	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações do Biodiesel conforme a ANP.	31
Tabela 2. Análise de variância (ANOVA).....	52
Tabela 3. Faixa experimental e níveis reais e codificados das variáveis independentes	64
Tabela 4. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^3 incluindo o ponto central.....	64
Tabela 5. Condições operacionais da reação de transesterificação metílica do óleo de soja.....	65
Tabela 6. Matriz de sinais dos fatores e resposta.....	69
Tabela 7. Resultados dos parâmetros cristalográficos da MCM-22.	75
Tabela 8. Parâmetros texturais da zeólita MCM-22 obtidos a 77 K.....	76
Tabela 9. Parâmetros cristalográficos dos materiais MCM-41 e MCM-22/MCM-41. ..	81
Tabela 10. Parâmetros texturais, dos sólidos porosos: MCM-22/MCM-41, MCM-41 e MCM-22.	83
Tabela 11. Parâmetros de rede e tamanho de cristalito dos óxidos de molibdênio.	90
Tabela 12. Propriedades texturais dos catalisadores.	92
Tabela 13. Parâmetros específicos do produto obtido com os catalisadores do tipo $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}/\text{MCM-41}$	97
Tabela 14. ANOVA para planejamento fatorial $2^3 + 3$ PtCt.	99
Tabela 15. Coeficientes do modelo linear completo previsto.....	100
Tabela 16. Percentuais de ésteres metílicos experimentais e de acordo com o modelo.	101
Tabela 17. Compostos moleculares e suas respectivas massas moleculares.	127

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	21
1.1.1. Objetivo Geral	21
1.1.2. Objetivo Específicos	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 BIODIESEL	23
2.1.1 Obtenção de biodiesel por Transesterificação	24
2.1.2 Transesterificação por catálise homogênea	26
2.1.3 Transesterificação por catálise heterogênea	28
2.1.4 Fatores que influenciam na reação de transesterificação	29
2.1.5 As especificações do biodiesel	31
2.2 PENEIRAS MOLECULARES	32
2.3 ZEÓLITAS	32
2.3.1 Zeólita MCM-22	34
2.4 FAMÍLIA MESOPOROSA M41S	37
2.4.1 Peneira molecular mesoporosa MCM-41	38
2.5 MATERIAIS HÍBRIDOS MICRO-MESOPOROSOS	40
2.6 IMPREGNAÇÃO DE METAIS EM SUPORTES POROSOS	47
2.6.1 Catalisadores de Molibdênio	48
2.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	51
3. METODOLOGIA	56
3.1 SÍNTESE DO PRECURSOR MCM-22P	57
3.1.1 Materiais utilizados	57
3.1.2 Síntese do MCM-22P pelo método convencional estático	57
3.2 SÍNTESE DO MATERIAL MICRO-MESOPOROSO MCM-22/MCM-41	59
3.2.1 Materiais utilizados	59
3.2.2 Síntese do material MCM-22/MCM-41 pelo método de semente	59
3.3 INCORPORAÇÃO DO SAL HEPTAMOLIBDATO DE AMÔNIO AO MATERIAL MICRO-MESOPOROSO MCM-22/MCM-41	60
3.3.1 Materiais utilizados	60
3.3.2 Incorporação do sal heptamolibdato de amônio por saturação de poros no material MCM-22/MCM-41	61
3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	62

3.4.1 Termogravimetria (TG/DTG)	62
3.4.2 Difractometria de raios-X (DRX)	62
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
3.4.4 Adsorção física de N₂ (Método de B.E.T.)	63
3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL b^K	63
3.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	65
3.7 CARACTERIZAÇÕES DO BIODIESEL	67
3.7.1 Teor de éster por cromatografia gasosa	67
3.7.2 Densidade e viscosidade	67
3.7.3 Índice de acidez	69
3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	69
4. RESULTADOS E DICUSSÕES	72
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO PRECURSOR MCM-22P E DA ZEÓLITA MCM-22	72
4.1.1 Termogravimetria (TG/DTG)	72
4.1.2 Difractometria de raios X (DRX)	73
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
4.1.4 Adsorção e dessorção física de N₂ (Método de B.E.T.)	76
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MICRO-MESOPOROSOS DO TIPO MCM-22/MCM-41	78
4.2.1 Termogravimetria (TG/DTG)	78
4.2.2 Difractometria de raios X (DRX)	79
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
4.2.4 Adsorção física de N₂ (Método de B.E.T.)	83
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES MoO₃/MCM-22/MCM-41	87
4.3.1 Termogravimetria (TG/DTG)	87
4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)	88
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	91
4.3.4 Adsorção física de N₂ (Método de B.E.T.)	92
4.4 AVALIÇÃO CATALÍTICA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	94
4.4.1 Conversão – Teor de éster	94
4.4.2 Densidade, Viscosidade e Índice de acidez	96
4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	98
5. CONCLUSÃO	110

REFERÊNCIAS	112
ANEXO A	127
ANEXO B	130
ANEXO C	133

1. Introdução e Objetivos

1 INTRODUÇÃO

A catálise produziu um impacto significativo no crescimento das indústrias químicas e de petróleo para cumprir demandas econômicas, políticas e ambientais. Sendo de extrema importância no desenvolvimento da refinaria de petróleo e de produtos petroquímicos, além de ser aplicada em processos de controle. Os recursos, desempenho e custo dos catalisadores determinam a viabilidade comercial da maioria dos processos químicos. Os catalisadores são geralmente classificados como heterogêneos ou homogêneos, dependendo da forma que são empregados no processo (CHAUDHARI, 2016).

Os catalisadores homogêneos empregados industrialmente são dos tipos: ácidos e bases não metálicos, sais metálicos, complexos organometálicos com ligantes monodentado ou bidentados, líquidos iônicos não aquosos (NAILs), aglomerados metálicos e enzimas (ROSS, 2019). Esses catalisadores são dispersos molecularmente na mesma fase (líquido) dos reagentes e têm menos barreiras interfaciais em comparação com os catalisadores heterogêneos (CHAUDHARI, 2016). A catálise heterogênea envolve sistemas nos quais a reação ocorre em diferentes fases, geralmente o catalisador está na fase sólida e os reagentes são gases ou líquidos. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são os metais, óxidos metálicos, sais metálicos ou materiais orgânicos como hidroperóxidos, trocadores iônicos e enzimas (KAKAEI *et al.*, 2019).

O aumento da eficiência dos processos, a substituição de matérias-primas, o desenvolvimento de processos menos poluentes, de tecnologias para controle ambiental e para a produção alternativa de energia são áreas prioritárias que exemplificam a necessidade do desenvolvimento de novos materiais e de ajuste na formulação para obtenção de combustíveis limpos, tais como biogás, bioetanol e biodiesel.

As tecnologias de produção de biodiesel têm evoluído nestas últimas décadas e alcançaram um elevado estágio de desenvolvimento tecnológico, com uma predominância da transesterificação ou alcoólise em meio homogêneo, em que são alcançados elevados rendimentos mássicos de ésteres de ácidos graxos, utilizando o NaOH, o KOH e os metóxidos de Na e K como catalisadores. Apesar disso, existe a busca por outras rotas tecnológicas devido às limitações apresentadas por esta tecnologia dominante, que exige a utilização de álcoois praticamente anidros e de óleos ou gorduras de baixa acidez. Além disso a necessidade de operações unitárias para separação e

purificação dos produtos e recuperação do excesso de álcool que resultam em um processo altamente demandante em energia e geração de águas residuais alcalinas, que requerem o devido tratamento (ARANSIOLA *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2011).

Na reação de transesterificação para produção de biodiesel, a catálise heterogênea surge para minimizar os problemas relacionados a catálise homogênea. Pois estes catalisadores simplificam as etapas de separação e purificação dos co-produtos da reação, podem ser reutilizados em novos ciclos reacionais e não se produz sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triglicerídeos.

Os catalisadores são materiais que não são nem reagentes nem produtos, não participam da reação, tendo como finalidade apenas o aumento da velocidade da reação (LEVENSPEIL, 2000). Os materiais porosos apresentam relevante importância em muitos processos, dentre eles os catalíticos. Com o intuito de se obter materiais com características aperfeiçoadas e que possuam diversas aplicações, tem sido estudado o desenvolvimento de materiais micro-mesoporosos que reúnem em um único material a elevada acidez e estabilidade térmica e hidrotérmica dos materiais microporosos, com a melhor possibilidade de difusão de moléculas grandes dentro dos poros dos materiais mesoporosos (SANTANA, 2015). A fim de potencializar a atividade catalítica desses materiais na reação de transesterificação são inseridos óxidos metálicos na estrutura desses materiais.

O molibdênio é um dos elementos amplamente estudados para modificação das zeólitas (GURDAK, 2016). Embora, na maioria dos casos, os catalisadores de Molibdênio mais convencional esteja associado a processos de redução e oxidação, os estudos mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry, dependendo das suas características físico-químicas (BAIL, 2012).

Visando dar continuidade a pesquisas que fundamentam a inserção da catálise heterogênea na produção de biodiesel, como também o interesse em estudar os sistemas bifuncionais neste processo, foram preparados catalisadores do tipo $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}/\text{MCM-41}$ visando obter biodiesel a partir da reação de transesterificação mediante diferentes condições reacionais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Avaliar a influência do trióxido de molibdênio suportado na estrutura do material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41 em diferentes condições reacionais da transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel.

1.1.2. Objetivo Específicos

- Analisar as propriedades termogravimétricas, estruturais, morfológicas e texturais da zeólita MCM-22.
- Verificar a formação dos materiais micro-mesoporosos utilizando diferentes percentuais em peso da zeólita MCM-22 mediante as propriedades estruturais, morfológicas e texturais.
- Incorporar o trióxido de molibdênio (5, 10 e 15%) na estrutura dos materiais micro-mesoporosos.
- Investigar a influência dos fatores (tempo, temperatura e % de MoO_3) na seguinte variável resposta: % de ésteres metílicos, utilizando um planejamento fatorial do tipo 2^3 com adição de três pontos centrais.
- Qualificar o óleo obtido por densidade, viscosidade, cromatografia gasosa e índice de acidez.
- Avaliar a significância dos fatores adotados na variável resposta por meio da análise estatística.

2. Fundamentação teórica

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIODIESEL

A necessidade de substituição total ou parcial dos combustíveis fósseis por fontes renováveis está associada ao constante aumento da demanda energética, à redução da disponibilidade do petróleo e devido aos problemas ambientais associados a queima de combustíveis fósseis (POUSA *et al.*, 2007). Nesse contexto, a produção de biocombustíveis alternativos ao diesel a partir de óleos e gorduras possui duas rotas: (a) craqueamento ou hidrocraqueamento de materiais graxos para obtenção de hidrocarbonetos, e (b) a esterificação de ácidos graxos ou transesterificação de triglicerídeos para a síntese de monoésteres, conhecidos como biodiesel (DUPONT *et al.*, 2009).

O biodiesel é perfeitamente miscível ao óleo diesel, podendo ser utilizado puro ou em misturas sem que qualquer adaptação nos motores seja necessária. As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada à mistura (PARENTE, 2005).

A Lei nº 13.263/16 estabelece que os percentuais de adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final seja de 8% em 2017, 9% em 2018 e 10% em 2019. Embora o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) tenha aprovado o aumento da mistura em dezembro de 2017, antecipando em um ano o prazo máximo determinado pela Lei nº 13.263/16 e a mistura obrigatória de 10% de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (B10) no ano de 2018.

Vários tipos de óleos vegetais já foram testados na preparação do biodiesel (canola, soja, milho, girassol, mamona, algodão, etc.). Porém o tipo de óleo a ser utilizado na produção do biodiesel depende de fatores geográficos, pois cada região produz um determinado tipo de óleo, segundo sua aptidão. Em alguns países da Europa, por exemplo, é utilizado o óleo de colza, já no Brasil, dependendo da região, pode-se produzir a partir do óleo de soja, babaçu ou mamona (FERRARI *et al.*, 2005). Sendo a soja como principal cultura de cadeia produtiva do biodiesel.

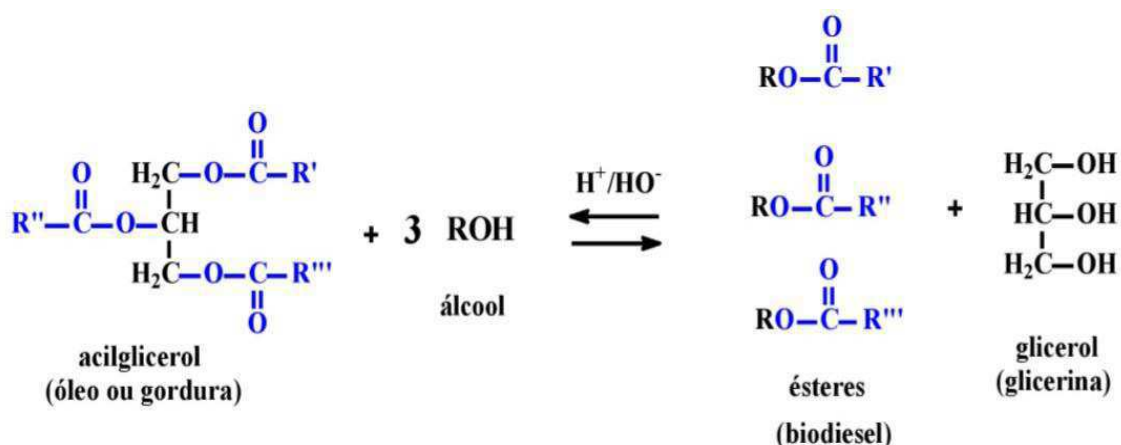
A justificativa para a participação predominante da soja na cadeia do biodiesel é que esta é a única que atende, em sua totalidade três parâmetros básicos. O primeiro é o domínio tecnológico, visto que o Brasil é um dos líderes no desenvolvimento de pesquisas

e geração de conhecimento sobre a soja tropical. O segundo é a escala de produção requerida, uma vez que menos de 20% da produção nacional de soja é suficiente para atender às demandas correntes do programa. Por fim, cita-se a logística, que é facilitada pela ampla distribuição espacial da cultura, pois a soja é uma das únicas matérias-primas com produção em todas as regiões brasileiras (LAVIOLA *et al.*, 2016).

2.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel é obtido através da transesterificação (uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos) dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006). A reação global da transesterificação é representada na Figura 1 em que os radicais da reação estão representados por R', R'' e R''', podem ser diferentes entre si, pois são cadeias de ácidos graxos que estão ligados ao glicerol. Na molécula do biodiesel, o radical R representa a cadeia de hidrocarboneto do álcool utilizado como reagente (ALMEIDA, 2016).

Figura 1. Reação global de transesterificação de triglicerídeos utilizando um álcool de cadeia curta como solvente reacional, resultando na formação de éster e glicerina.

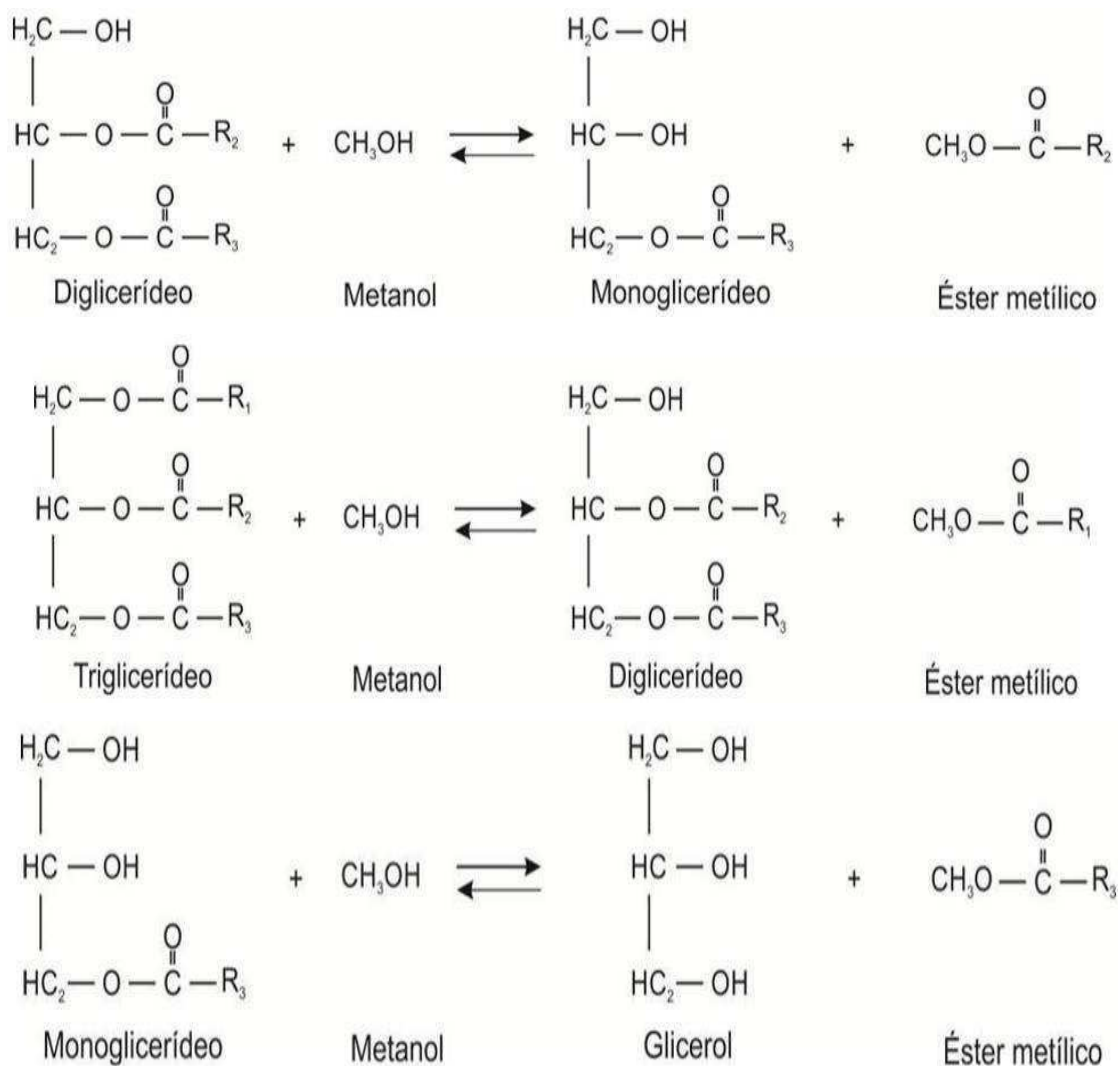


Fonte: ISSARIYAKUL; DALAI, (2014).

O passo a passo da reação é mostrado na Figura 2, na qual verifica-se que inicialmente ocorre a reação reversível de uma molécula de triglicerídeo com álcool, resultando numa molécula de diglicerídeo e éster. Posteriormente, ocorrem outras duas

etapas também reversíveis, isto é, conversão de diglicerídeo em monoglicerídeo e, finalmente, a reação de uma molécula de monoglicerídeo com álcool resultando em uma fase de ésteres e outra glicerídica (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Figura 2. Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: ISSARIYAKUL; DALAI, (2014).

Devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool), geralmente é adicionado em excesso, contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (GERIS *et al.*, 2007).

Apesar do estágio maduro da produção de bioetanol no Brasil, deve-se destacar que todo o biodiesel produzido no país utiliza metanol, que é importado e de origem fóssil. Esta situação é bastante desconfortável, uma vez que o uso de bioetanol levaria a um combustível totalmente renovável. No entanto, tanto a reatividade superior do metanol

quanto ao seu menor custo, mesmo sendo importado, fazem com que ele seja o mono-álcool de preferência da indústria (PINHO *et al.*, 2016).

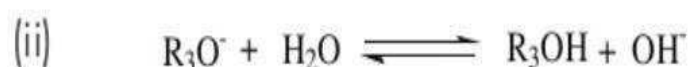
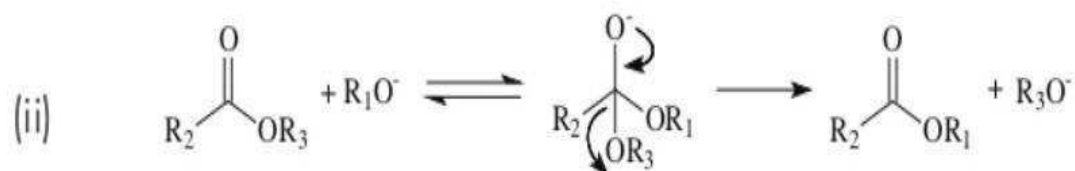
Segundo Suarez (2018), diversos trabalhos realizados em seu laboratório (Laboratório de Materiais e Combustíveis da UnB) ou em outros laboratórios do Brasil ou exterior, mostram que, independentemente do catalisador ou das condições em que se realize a transesterificação, o metanol será sempre mais eficiente que o etanol, seja em velocidade quanto no rendimento final da reação. O uso de álcool etílico para se obter altos rendimentos, exige um maior excesso de álcool, maior temperatura e maior tempo reacional, estas condições mais drásticas acarretam um maior custo de produção. Por outro lado, sabe-se também que o etanol favorece a formação de emulsões no final da reação, sendo necessário destilar o álcool para conseguir uma boa separação da glicerina, o que dificulta e encarece a purificação do biodiesel.

O catalisador utilizado nas reações de transesterificação podem ser classificados de acordo com o seu mecanismo de atuação na reação como ácidos ou básicos; e de acordo com a fase que se apresentam, em homogêneos e heterogêneos. Outra classe de catalisadores são as enzimas, que consistem em moléculas de proteína que tem como função acelerar as reações que ocorrem nos organismos vivos (VIOMAR, 2013).

2.2.1 Transesterificação por catálise homogênea

Nos processos industriais, que utilizam a transesterificação, é largamente utilizada a rota alcalina homogênea, em que o catalisador é uma base forte de Bronsted, usualmente, hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou potássio. Nos casos em que são usados hidróxidos de sódio ou potássio, ocorre a reação prévia dessas bases com o álcool, gerando o alcóxido correspondente e uma molécula de água. O alcóxido reage com o carbono da carbonila do triglicerídeo, via ataque nucleofílico, levando a formação de um intermediário tetraédrico, o qual, após rearranjo, gera uma molécula de monoéster e um novo acilglicerol, conforme ilustrado na Figura 3 (SUAREZ *et al.*, 2015).

Figura 3. Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea: (i) formação de um alcóxido pela reação do álcool com o hidróxido; (ii) ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol; (iii) reação do alcóxido do glicerol, monoacilglicerol ou diacilglicerol com a água.



Fonte: SUAREZ *et al.*, (2015).

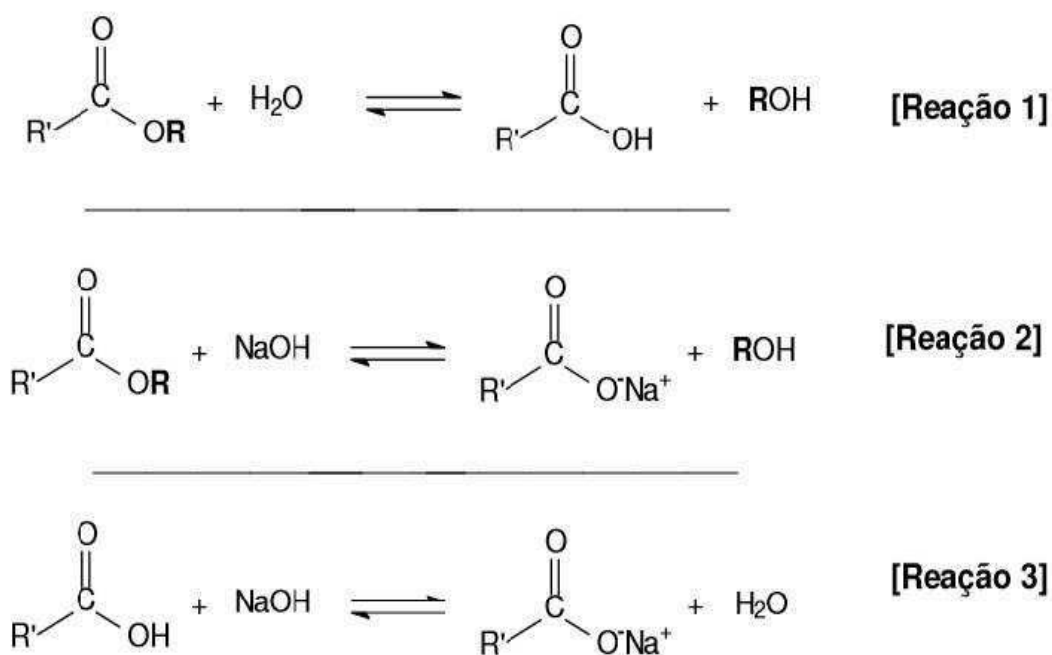
Porém, a principal limitação da rota alcalina básica é a necessidade de um controle rígido da qualidade das matérias-primas, de forma a se ter valores relativamente baixos de ácido graxo livre (< 0,5%) e de água (< 2,0%). Essa restrição se deve à reação da água com triglicerídeos, na presença do catalisador básico, formando sabão. Além de diminuir o rendimento em biodiesel, a formação de sabões leva à formação de emulsões estáveis, as quais dificultam as etapas de separação, lavagem e purificação do biodiesel, aumentando o custo do processo (SUAREZ *et al.*, 2015).

Se houver água no meio reacional uma possível reação secundária pode ocorrer durante a transesterificação catalisada por ácidos que é a hidrólise dos triglicerídeos, ou do éster formado que, conseqüentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos (Figura 4, reação 1). E as reações de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados (Figura 4, reação 2 e reação 3). Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (GARCIA, 2006).

Alguns pesquisadores tem aplicado catalisadores homogêneos em reações de transesterificação, Borges *et al.*, (2014) utilizaram um catalisador homogêneo KOH na transesterificação do óleo de soja via rota metílica e etílica, a qual foram avaliadas

diversas condições reacionais como tempo, agitação, relação molar etanol/óleo, % de catalisador, tipo de catalisador e temperatura. Já Celante *et al.*, (2018) realizaram um estudo da reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica com carbonato de imetila (DMC) catalisado por metóxido de potássio e as variáveis de reação analisadas foram temperatura, relação molar de DMC/óleo e concentração de catalisador.

Figura 4. Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificações de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres.



Fonte: Garcia, (2006).

2.2.2 Transesterificação por catálise heterogênea

Os catalisadores heterogêneos comumente utilizados em reações de transesterificação são: as resinas de troca iônica, óxidos metálicos, sais inorgânicos, zeólitas, compostos de coordenação, entre outros. Os óxidos metálicos, em especial, mostram-se interessantes por serem facilmente obtidos em laboratório e pela possibilidade de controlar as condições necessárias para a catálise (VIOMAR, 2013).

Vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, tais como o óxido de molibdênio em alumina ($\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) com diferentes percentuais de MoO_3 e

calcinados a diferentes temperaturas utilizados na transesterificação do óleo de girassol com metanol (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2011). O óxido de cálcio e trióxido de molibdênio suportado em SBA-15, sendo preparados pelo método de impregnação incipiente e o catalisador testado na reação de transesterificação do óleo de soja para produzir biodiesel (XIE; ZHAO, 2014).

Navas *et al.*, (2018) utilizaram catalisadores básicos heterogêneos para obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja e mamona com metanol e butanol, os catalisadores foram o CaO, MgO e ZnO, tanto só na forma de óxido quanto suportado em γ -Al₂O₃ e as conversões promissoras foram na transesterificação do óleo de mamona com butanol, usando os catalisadores MgO/ γ -Al₂O₃ e ZnO/ γ -Al₂O₃.

2.2.3 Fatores que influenciam na reação de transesterificação

Nas reações de transesterificação, as principais variáveis do processo são razão molar entre álcool/óleo, o catalisador, a temperatura, a taxa de conversão do processo (que está diretamente relacionada ao tempo de reação) e a agitação a ser utilizada. E o rendimento da reação de transesterificação depende do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres, através da otimização das principais variáveis da reação.

A razão molar álcool/óleo vegetal não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo (TOMASEVIC; MARINKOVIC, 2003) mas é um dos principais fatores que influenciam a extensão da reação de transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação do glicerol (GARCIA, 2006).

Na literatura são reportadas várias razões molares e as mais citadas variam de 6:1 até 60:1. Borges *et al.* (2014) estudaram a razão álcool/óleo para a rota etílica 12:1 e 9:1 e para a rota metílica 9:1 e 6:1, os melhores resultados foram obtidos para as reações realizadas com razões molares 12:1 e 6:1, respectivamente. Xie *et al.* (2014) utilizaram a rota metílica variando as razões molares de óleo/metanol entre 1:10 a 1:60 e os melhores resultados foram para a razão 1:50.

A taxa de conversão de óleo em biodiesel é proporcional à concentração e ao tipo de catalisador (BASKAR; AISWARYA, 2016). Xie *et al.* (2018) utilizaram diferentes percentuais em peso do catalisador heterogêneo Fe₃O₄/MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica, foram utilizados os percentuais de catalisador de 0,5, 1, 2, 3, 4% em peso, respectivamente. Com 0,5 % de catalisador houve

uma conversão de 23 % e com o aumento do percentual de catalisador a conversão foi aumentando, alcançando uma conversão máxima de 99,2 % com 3 % de catalisador, que foi devido ao número incremental de sítios cataliticamente ativos para a reação heterogênea. No entanto, a conversão do óleo foi reduzida quando aumentou para 4 % em peso. Este fenômeno foi provavelmente, originado devido ao aumento da viscosidade do sistema heterogêneo quando uma quantidade maior de catalisador foi empregada para a reação, levando à resistência de transferência de massa entre as fases de metanol-óleo-catalisador.

Temperaturas elevadas em reação de transesterificação permitem rendimentos superiores em menores tempos. Porém, é necessário avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo (COSTA, 2011). Na literatura diversas pesquisas demonstram que a temperatura de reação utilizando a catálise heterogênea é maior do que para a catálise homogênea. Em relação a catálise homogênea Borges *et al.* (2014) realizou estudos utilizando 35 °C e 55 °C em que concluiu que a temperatura ideal para a rota etílica é 35 °C e para a rota metílica é a 55 °C, já Celante *et al.* (2018) na rota metílica determinou que deve ser a 80 °C.

Samart *et al.* (2015) utilizaram um planejamento fatorial 2^k para avaliarem os fatores que afetam significativamente a eficiência do processo de produção de éster metílico de ácido graxo (biodiesel). Foi utilizado o catalisador heterogêneo SO₃H-MCM-41 e o óleo de semente de borracha, dentre os fatores avaliados a temperatura entre 100 e 140 °C foram utilizadas, as condições ótimas para maximizar o rendimento do biodiesel obtido a partir da análise da superfície de resposta foi uma teor de catalisador de 14,5 % em peso, um tempo de reação de 48 horas e temperatura de 129,6 °C. Sob estas condições o rendimento foi de $83,10 \pm 0,39\%$ obtido experimentalmente.

Ding *et al.* (2018) investigaram a influência do tempo de reação na produção de biodiesel, variando o tempo entre 1 a 8 horas, o rendimento aumentou quando o tempo de reação se prolongou e o rendimento tendeu a ser uma constante após o tempo de reação excedido a 6 horas. Especificamente, o rendimento do biodiesel foi de apenas 52,69% após 1 h, enquanto o rendimento atingiu 97,85% após 6 h. No entanto, o rendimento foi mantido em aproximadamente 98%, mesmo quando o tempo de reação aumentou continuamente para 8 h. Corroborando que a taxa de conversão aumenta com o tempo de reação.

Dai *et al.* (2015) avaliaram os parâmetros operacionais na reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel utilizando um catalisador de

LiAlO_2 , um dos parâmetros foi o tempo reacional que variaram de 1 a 4 horas de reação. E observaram que a conversão aumentou com o aumento do tempo reacional de 1 para 2 horas e em seguida a conversão diminuiu, provavelmente devido à formação de saponificação em um maior tempo de reação.

A agitação é um fator que desempenha um importante papel na obtenção do biodiesel. Quando a velocidade de agitação é baixa a taxa de conversão de triglicerídeos em monoalquil ésteres também é baixa, todavia quando é muito alta favorece a formação de sabões. Para a transesterificação é possível utilizar agitação mecânica, magnética, por microondas, ultrassom, entre outras (VIOMAR, 2013).

2.2.4 As especificações do biodiesel

No Brasil, as especificações do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional é regida pelo regulamento técnico ANP N° 3/2014 que está anexado a Resolução ANP N° 45, DE 25.8.2014. A Tabela 1, a seguir, apresenta algumas das propriedades do biodiesel, para ser utilizada como especificação para comercialização.

Tabela 1. Especificações do Biodiesel conforme a ANP.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTMD	EN/ISSO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	$\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	3,0 a 6,0	10441	445	ENS ISO 3104
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	ENS ISSO 14103 (5)
Índice de acidez, máx.	$\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$	0,50	14448 -	664 -	EM 14104 (5)

Fonte: Regulamento Técnico ANP N° 3/2014.

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

2.3 PENEIRAS MOLECULARES

As peneiras moleculares são materiais porosos que podem ser aplicados como suporte catalítico nas reações químicas. O conceito de peneira molecular foi criado em 1932 por Mc Bain e se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos coordenados tetraedricamente (MORAIS, 2012).

De acordo com as definições da IUPAC estes materiais são divididos em três classes:

I - Materiais microporosos (tamanho de poro $< 20 \text{ \AA}$);

II - Materiais mesoporosos (20 \AA à 500 \AA);

III - Materiais macroporosos ($> 500 \text{ \AA}$).

Dentre os materiais microporosos as zeólitas são os materiais que mais se destacam. As zeólitas representam um grupo importante na catálise heterogênea da indústria com várias aplicações em larga escala como em refino de óleo e na petroquímica e com potencial crescente como catalisador ambiental e na produção de química fina (ČEJKA *et al.* 2012). E os materiais da família M41S podem ser considerados como a classe mais importante dos sólidos mesoporosos, desde sua descoberta em 1992.

2.4 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídos basicamente de unidades tetraédricas TO_4 (onde $T = \text{Si}$ ou Al), que se encadeiam formando estruturas tridimensionais. A rede de aluminossilicato dá origem a uma estrutura porosa bem

definida, composta de canais e/ou cavidades, que permitem acesso ao interior do espaço intrarreticular. A substituição isomórfica de silício por alumínio nestes materiais leva ao surgimento de cargas negativas estruturais, que precisam ser compensadas por cátions, afim de que a eletroneutralidade seja mantida (ALBUQUERQUE, 2006).

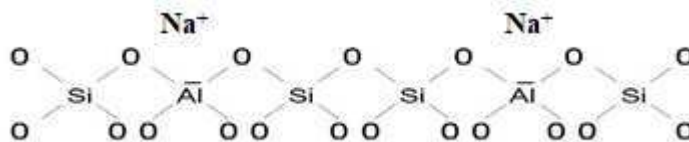
A fórmula estrutural dos materiais zeolíticos é baseada na célula unitária cristalográfica, representada pela Equação 1:



em que n é a valência do cátion M , que pode ser qualquer cátion, em especial alcalinos ou alcalinos terrosos, w é o número de moléculas de água por célula unitária, x e y são o número total de tetraedros por célula unitária, e y/x normalmente tem valores de 1 - 5. No caso de zeólitas com alta quantidade de sílica, o valor de y/x varia de 10 a 100. Outras espécies também são encontradas na rede zeolítica, como por exemplo, cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , e cátions orgânicos, tais como íons alquilamônio que eletroneutralizam a carga negativa que gerada pela substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por átomos de Al^{3+} (WRIGHT, 2008).

A Figura 5 apresenta a estrutura de uma zeólita com o cátion Na^+ como compensação de carga.

Figura 5 - Rede de tetraedros TO_4 e cátions $[Na^+]$ compensando a carga da zeólita.



Fonte: GIANNETO, (1990).

As características mais relevantes das zeólitas são (BASTON, 2007):

- I - Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- II - Tamanho de poros bem definido e com diâmetro da ordem do tamanho das moléculas;
- III - Alta estabilidade térmica e química;
- IV - Um estrutura que permite a criação de sítios ativos ácidos, básicos ou redox, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;

V - Uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade geométrica.

As zeólitas podem possuir dois tipos distintos de acidez, de Lewis e de Brønsted. A acidez de Lewis em um aluminossilicato se relaciona aos cátions compensadores de carga (alcalinos ou alcalino-terrosos) e/ou espécies de alumínio extra-estruturais e é definida pelo poder de aceitação de um par eletrônico pelos sítios (DIXIT e RAO, 1996).

A maior parte da acidez de uma zeólita reside, entretanto, em sua acidez de Brønsted, que se dá pela capacidade de doação de prótons dos sítios. No caso de um aluminossilicato, cada substituição por um átomo de alumínio na rede silícica gera, idealmente, um sítio ácido. A composição de uma zeólita é geralmente relatada pela sua razão molar silício-alumínio (Si/Al) ou sílica-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e essas razões são inversamente proporcionais à *densidade de sítios ácidos* no material (HAW, 2002). Essa razão de componentes é determinada nas condições de síntese da zeólita.

A síntese de zeólitas é conhecida por ser um processo complexo que depende de um amplo número de parâmetros, estes podem influenciar nas taxas de cristalização, nos produtos formados e nas suas propriedades particulares como a morfologia e a distribuição do tamanho do cristal. Estes parâmetros estão inseridos nas condições de cristalização destes materiais, que são definidas como a temperatura, agitação, uso de sementes e envelhecimento, como também podem estar vinculados com a composição química utilizada para a síntese. Assim o pH, a quantidade de água e a razão em mol de reagentes essenciais como direcionadores de estrutura, concentração entre os componentes e a força iônica do meio contribuem para o resultado final (CUBILLAS, 2010).

2.4.1 Zeólita MCM-22

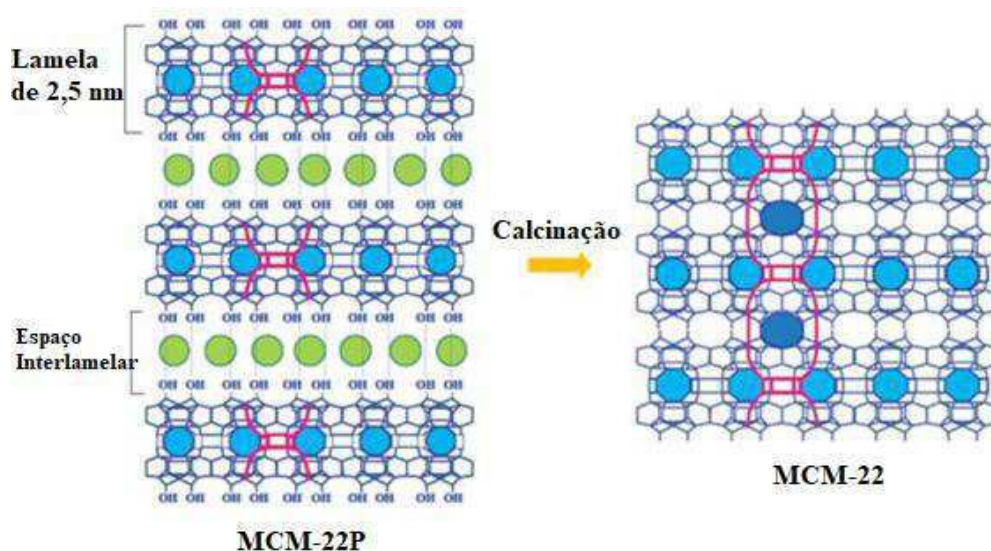
Uma característica da MCM-22 é que ao ser sintetizada se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado de MCM-22P, e só após um processo de calcinação, que promove a desidroxilação entre as folhas em camadas (eliminando o direcionador orgânico), gera a estrutura da MCM-22 (DÍAZ *et al.* 2006).

A zeólita precursora (MCM-22P) é uma estrutura de lâminas empilhadas e alinhadas com espessura de 2,5 nm e apresenta um espaço interlamelar de 0,2 nm que aprisiona o agente direcionador de estrutura hexametilenimina ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}$). Adicionalmente, as lâminas são conectadas com ligações de hidrogênio entre os silanóis

presentes nas superfícies vizinhas. Após a calcinação, há uma contração de aproximadamente 0,2 nm, causada pela retirada do direcionador orgânico ocluído entre as lâminas e pela condensação dos grupos Si-OH da superfície que formam pontes Si-O-Si, assim a zeólita MCM-22 é gerada. Diferente do precursor, a zeólita MCM-22 é uma estrutura tridimensional que não permite modificações estruturais sem que ocorra a degradação do material (RAMOS *et al.* 2013).

A Comissão de Estrutura da International Zeolite Association (IZA) denominou topologia de MWW (Mobil tWenty tWo), na qual a MCM-22 se cristaliza na forma de um precursor lamelar, cujos cristais exibem morfologia hexagonal com a célula unitária do eixo-c perpendicular ao da superfície (CARRIÇO, 2012). A estrutura é constituída por dois sistemas de poros independentes, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6. Representação esquemática da estrutura da zeólita MCM-22. Os círculos em azul correspondem aos anéis de 10 membros, o tracejado em rosa as semicavidades de 12 membros e em verde indicam o direcionador orgânico (hexametilenoinmina).

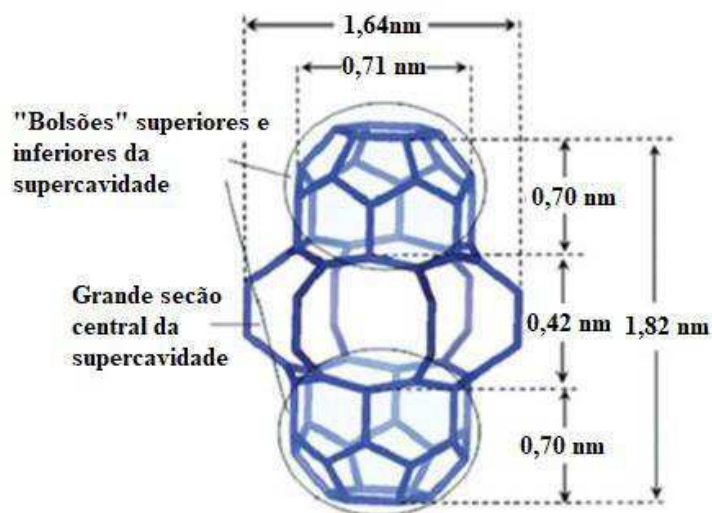


Fonte: Corma *et al.*, (2000).

A estrutura 3D (MCM-22) pertence ao grupo espacial $P6/mmm$ e pode ser atribuída duas formas estruturais ao material: a ortorrômbica e a hexagonal. A sua cela unitária contém oito sítios T (Si/Al) e a topologia do material é composta de dois sistemas de poros: um de canais bidimensionais, compostos por anéis de 10 membros sinusoidais que mantém um diâmetro único (0,4 x 0,55 nm) ao longo de toda estrutura e o outro sistema é tridimensional, definido por um canal de anéis de 12 membros, composto por um

empilhamento de supercavidades, internamente com dimensões de 0,71 nm de diâmetro e 1,82 nm de altura (RAMOS *et al.* 2013). As supercavidades cilíndricas são observadas na Figura 7.

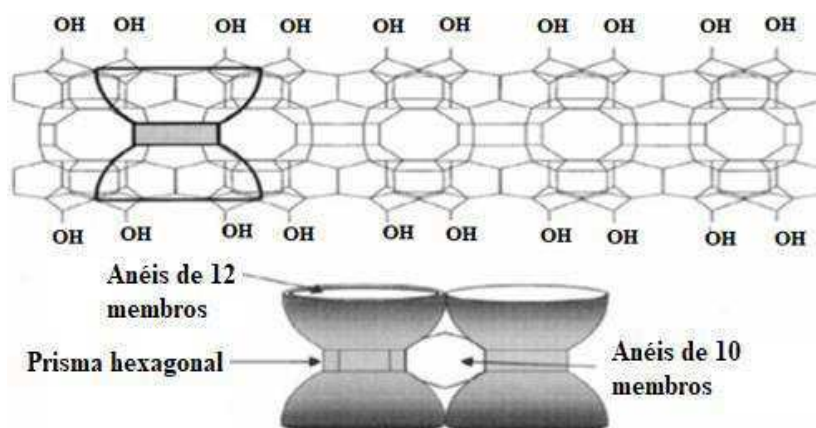
Figura 7. Ilustração da supercavidade da MCM-22.



Fonte: RAMOS *et al.* (2013).

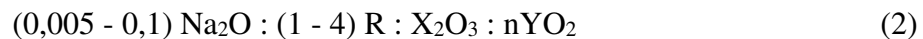
Existem também pequenas cavidades (0,64 x 0,69 nm), denominadas "cups" (bolsos ou copos) externos de 12 membros e estão localizados ao longo de cada canal sinusoidal. Os "cups" correspondem à metade das supercavidades (LAFORGE *et al.* 2003), e são representados na Figura 8. A combinação dos sistemas de 10 e 12 anéis produz um grande espaço vazio elipsoidal no centro da supercavidade, com um diâmetro de 1,64 nm, e uma altura de 0,42 nm, como pode ser observado na Figura 8 (PERGHER *et al.* 2003).

Figura 8. Estrutura lamelar individual da estrutura MWW.



Fonte: CORMA *et al.* (1999).

A zeólita MCM-22 foi sintetizada pela primeira vez e patenteada por pesquisadores da Mobil Oil Corporation em 1990 com a composição molar da Equação 2:



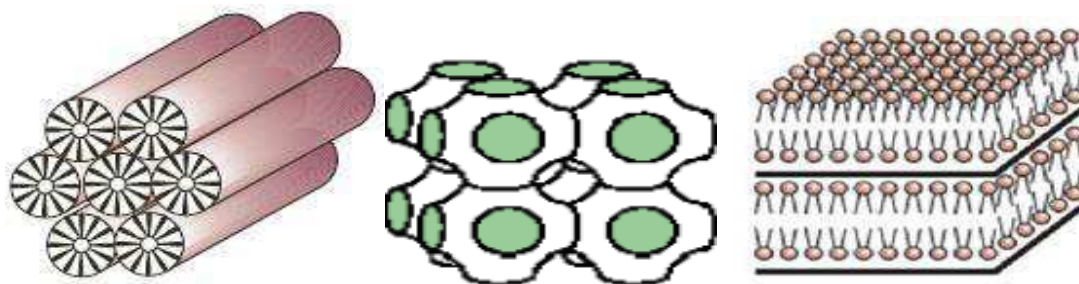
em que X é tipicamente alumínio, mas também pode ser boro, ferro ou gálio; Y é tipicamente silício ou germânio; R, é a substância orgânica utilizada como direcionador orgânico de estrutura, é tipicamente hexametilenoimina, mas também pode ser aminas cíclicas como ciclopentilamina, cicloheptilamina e heptametilenoimina (RUBIN e CHU, 1990).

A patente menciona a possibilidade da preparação do material numa faixa de razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ desde 10 a 150. Em todos os exemplos apresentados pela patente utilizou-se apenas silício e alumínio como átomos T, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e hexametilenoimina (HMI) como agente direcionador orgânico. Além disso, menciona a possibilidade da síntese ser feita tanto em condição estática como sob agitação, em autoclaves de aço com reatores internos de teflon. A temperatura utilizada para a cristalização deste material pode variar desde 80 °C até 225 °C, por um período de tempo suficiente para que a cristalização ocorra à temperatura escolhida (variando de 24 horas a 60 dias de síntese) (GARCIA, 2008).

2.5 FAMÍLIA MESOPOROSA M41S

Uma grande descoberta no campo dos materiais foi feita por pesquisadores da Mobil Oil em 1992, que é a formação das peneiras moleculares de silicatos e aluminossilicatos com templates de cristais líquidos. Essa família de materiais chamados de M41S possui largos canais de 1,5 a 10 nm, ordenados em arranjo hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) e lamelar (MCM-50) (RANI, *et al.* 2005). Os três membros dessa família são representados na Figura 9.

Figura 9. Estrutura das peneiras moleculares mesoporosas da família (M41S): (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.



Fonte: MASCARENHAS *et al.* (2001).

Os materiais mesoporos da família M41S são obtidos por síntese hidrotérmica a partir de um gel aquoso contendo uma fonte de sílica, um direcionador de estrutura, co-solvente e um agente mineralizante. O processo de nucleação e posterior cristalização ocorrem em uma estreita faixa de temperatura, ocorrendo preferencialmente entre 30 - 100 °C, (SILVA, 2009a). Esses materiais foram desenvolvidos afim de solucionar problemas de difusão presentes em zeólitas devido aos seus microporos que limitam o uso de moléculas grandes para conversões catalíticas (BECK *et al.* 1992).

2.5.1 Peneira molecular mesoporosa MCM-41

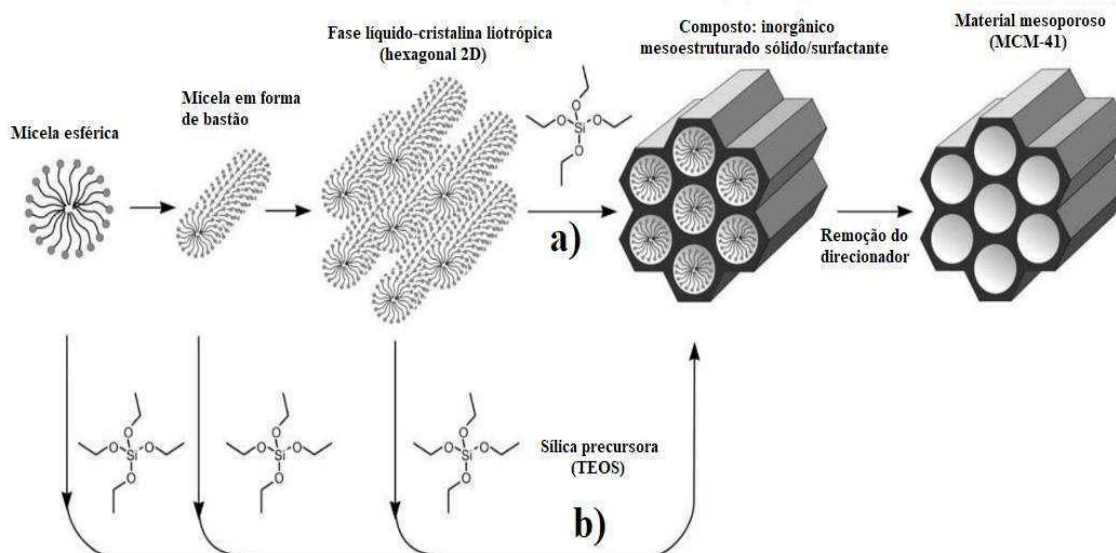
Atualmente existe uma variedade de procedimentos que podem ser utilizados na síntese da peneira molecular MCM-41 e um mecanismo com duas rotas principais propõem como esta síntese ocorre. No entanto, nessa ampla variedade de procedimentos existe um aspecto comum, que é a utilização de uma fonte de sílica, um agente mineralizante e de um agente direcionador (SILVA, 2009b).

O mecanismo é conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido – LCT (**L**iquid **C**rystal **T**emplating) e considera que a formação das estruturas pode ocorrer por dois caminhos ou rotas. Em um dos caminhos, as estruturas hexagonais são formadas inicialmente a partir de um arranjo de cristal líquido do surfactante. Em solução aquosa, as moléculas do surfactante se auto-organizam formando micelas cilíndricas que se empacotam em um arranjo hexagonal e que servem como molde (*template*) para o crescimento da rede inorgânica ao redor do arranjo (HOFFMANN *et al.* 2006). Esse mecanismo considera que o direcionamento da estrutura é função do ordenamento das

micelas antes da adição da fonte de silicato, proveniente do precursor inorgânico do tipo alcóxido de silício (GRANDO, 2014).

Outra rota propõe a formação da rede mesoporosa ordenada pelo caminho da auto-organização cooperativa. Em soluções diluídas, a adição da fonte de silicato (precursor inorgânico) produz ou é responsável pelo ordenamento das micelas e da mesofase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura inorgânica ao redor do substrato auto-organizado. Considera-se então que a composição e a concentração de soluções de silicatos, que são sistemas complexos de espécies moleculares e polímeros aniônicos, podem influenciar na formação das mesofases. Importante destacar que, por essa rota ou caminho, diferente do primeiro, não há restrição nos valores das concentrações dos surfactantes, podendo ocorrer a formação de mesofases hexagonais mesmo em concentrações abaixo da CMC (*Critical Micelle Concentration*) (GRANDO, 2014). As rotas do mecanismo citado anteriormente são esquematizadas na Figura 10.

Figura 10. Formação de materiais mesoporosos por agentes direcionadores de estrutura: (a) modelo de mecanismo cristal líquido e (b) modelo de mecanismo cristal líquido cooperativo.

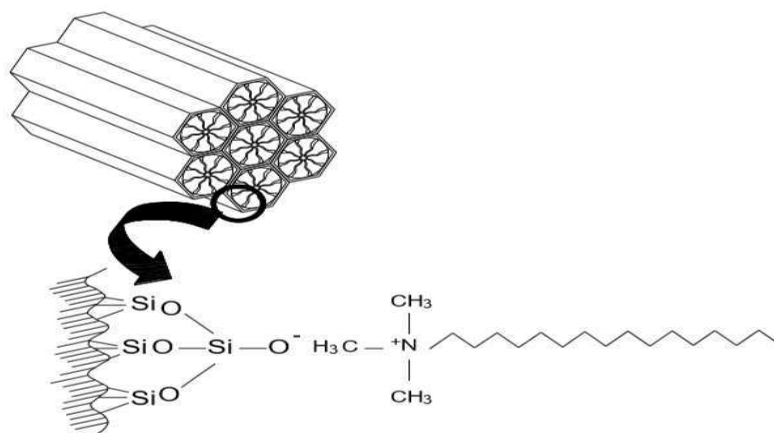


Fonte: Hoffmann *et al.* (2006).

A sílica MCM-41 obtida logo após a síntese apresenta o surfactante cetiltrimetilamônio no interior dos canais e é designada como $\text{CTA}^+\text{-MCM-41}$ (Figura 11). E devido à presença de ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) associados aos cátions CTA^+ , este

material exibe propriedades catalíticas básicas muito pronunciadas (CRUZ e CARDOSO, 2017).

Figura 11. Estrutura da CTA⁺-MCM-41 com o ânion silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) na superfície do poro.



Fonte: Cruz e Cardoso, (2017).

O direcionador (cátions CTA⁺) pode ser removido por repetidas lavagens com solvente orgânico e/ou água ou mesmo através da calcinação do material. O método de remoção do direcionador escolhido tem influência em várias características morfológicas da Si-MCM-41, tais como, área superficial, porcentagem de grupos silanóis e ordenamento de longo alcance (TIAN *et al.* 2002). A remoção do direcionador é feita comumente através da calcinação do material a uma temperatura de 550 °C, pois a uma temperatura maior, ocorre grande formação de grupos siloxanos devido a desidroxilação da superfície da Si-MCM-41 (RYCZKOWSKI *et al.* 2005).

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

- I. Sistema de poros cilíndricos e organizados hexagonalmente;
- II. Diâmetro de poros entre 1,5 – 20 nm;
- III. Volume de poro maior que $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;
- IV. Área específicas elevada ($700 - 15000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
- V. Alta capacidade de adsorção (64 % p/p de benzeno a 298 K e 59 Torr).

2.6 MATERIAIS HÍBRIDOS MICRO-MESOPOROSOS

Os materiais mesoporosos apresentam uma ótima difusividade de moléculas de diâmetro maior, devido aos seus mesoporos, mas uma baixa atividade catalítica. Já os materiais microporosos (zeolíticos) apresentam uma alta atividade catalítica, porém uma

seletividade por parte de seus microporos, deixando somente moléculas de diâmetros pequenos, chegarem aos seus sítios ácidos, quando usados como catalisadores. Para minimizar estas limitações os pesquisadores têm preparado materiais que combinem a boa acessibilidade dos materiais mesoporosos com a melhor atividade catalítica dos materiais microporosos (TEIXEIRA, 2013).

A síntese de um material híbrido micro-mesoporoso tenta unir em um único catalisador a estrutura de diâmetro de poros ordenados dos materiais mesoporosos e as propriedades de estabilidade e atividade ácida similares às zeólitas microporosas. A cristalização hidrotérmica do material híbrido combina duas estruturas inorgânicas em síntese homogênea formando a estrutura na escala micro-mesoporosa (CALDEIRA, 2013).

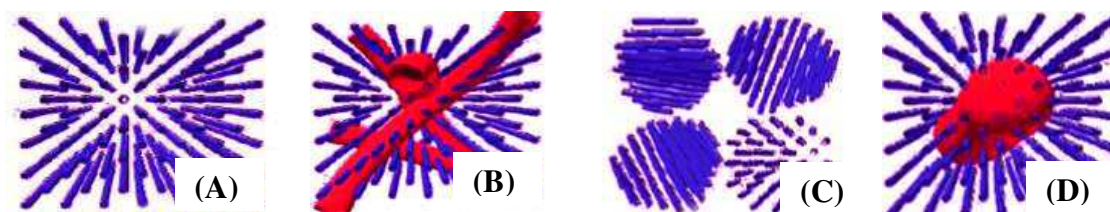
A formação de mesoporos em zeólitas apresenta métodos bem sucedidos e atuais, de síntese dos materiais micro-mesoestruturados, que apresentem em uma única estrutura, poros com diâmetro semelhante aos dos materiais mesoporosos, estabilidade térmica e atividade catalítica, semelhante às das zeólitas microporosas. É dada ênfase aos aspectos de preparação e caracterização destes materiais, com uma análise de suas principais propriedades e características visando aperfeiçoar as vantagens e minimizar desvantagens do uso destes catalisadores principalmente no que se refere à acidez de seus sítios ativos (TEIXEIRA, 2013).

Contudo a criação de materiais híbridos micro-mesoporosos, também chamados de micro-mesoestruturados, é uma alternativa que tem se mostrado bastante viável, pois ocorre a combinação de dois materiais com propriedades complementares, originando um único material com propriedades diferentes das que o originou. Esses materiais são tipicamente uniformes, pois a mistura dos componentes ocorre a nível molecular, geralmente na escala de nanômetro a sub-micrômetro. Desse modo, as propriedades dos materiais micro-mesoporosos reflete um sinergismo entre as características individuais, e não apenas uma soma das contribuições (JOSÉ e PRADO, 2005; CORIOLANO *et al.* 2013).

Na atualidade tem-se desenvolvido e adaptados diversos procedimentos, tratamento hidrotérmico curto, seguida da adição do direcionador da fase mesoporosa e de outro tratamento hidrotérmico; transformação das paredes pré-montadas de materiais mesoporosos, não completamente ordenados, em estruturas zeolíticas, por meio de um segundo tratamento hidrotérmico na presença do direcionador da zeólita; e dissolução parcial de zeólitas em meio alcalino seguido de recristalização em meso-estrutura

(TEIXEIRA, 2013; SANTANA, 2014). A Figura 12 ilustra as estruturas híbridas obtidas a partir de diferentes metodologias (PÉREZ-RAMIREZ *et al.* 2008).

Figura 12. Representação das estruturas híbridas conformes diferentes metodologias. (a) método convencional, porem com limitações de difusividade de moléculas macroporosas; (b) nanocriatais zeolíticos, responsáveis pelas mesoposidades interparticular (c) e (d) combinações de estruturas híbridas.



Fonte: PÉREZ-RAMIREZ *et al.* (2008).

De um modo geral, como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta vem sendo utilizada para classificar os materiais micro-mesoporosos em diferentes classes (JOSÉ e PRADO, 2005):

Classe I: quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos da classe I podem ser preparados por diferentes rotas sintéticas:

- a) Componentes orgânicos (corantes e catalisadores) podem ser imobilizados numa rede inorgânica, basicamente pela mistura homogênea destas moléculas, em solução, com precursores inorgânicos da rede, em um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas, e no ponto de gel, ficam aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente. Outra alternativa para se obter híbridos com esta concepção, é imergir um xerogel inorgânico em uma solução de moléculas orgânicas. Após a remoção do solvente, estas moléculas também ficam confinadas na rede inorgânica.
- b) Monômeros orgânicos podem ser embebidos nos poros de uma matriz inorgânica e, então, polimerizados, em processos iniciados por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização. O polímero resultante fica entrelaçado à rede

inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN) orgânico-inorgânica.

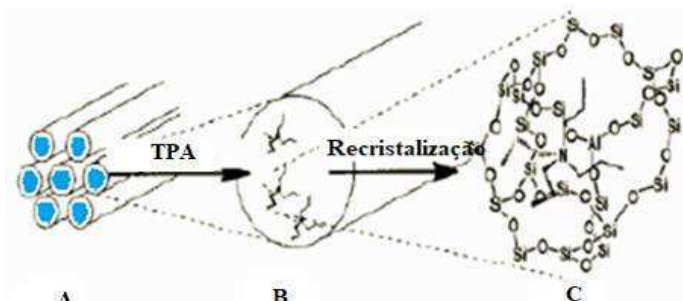
- c) Pela formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases. Neste caso, o produto pode ser descrito como uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN).

Classe II: Materiais híbridos orgânico-inorgânicos que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente.

Classe III: Baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II. Um exemplo deste híbrido é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcoxissilanos, $(\text{SiOR})_3$, hidrolisáveis, e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, imida, dentre outros).

Os pioneiros na pesquisa de desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos foram Kloestra *et al.* (1996) quando sintetizaram um material utilizando o direcionador de estrutura MFI, tetrapropilamônio (TPAOH), com as peneiras Al-MCM-41 e Al-HMS ($\text{Si}/\text{Al} = 30$), o material sintetizado era obtido pela recristalização dos cátions compensadores de carga da estrutura pelos cátions tetrapropilamônio (TPA^+), o qual induzem a formação de núcleos MFI nas paredes dos poros da MCM-41 via nucleação heterogênea, conforme podemos observar na Figura 13.

Figura 13. Mecanismo de obtenção do material micro-mesoporoso: (a) tratamento com o TPAOH (troca iônica) formando o TPA-MCM-41; (b) recristalização e (c) composto final.



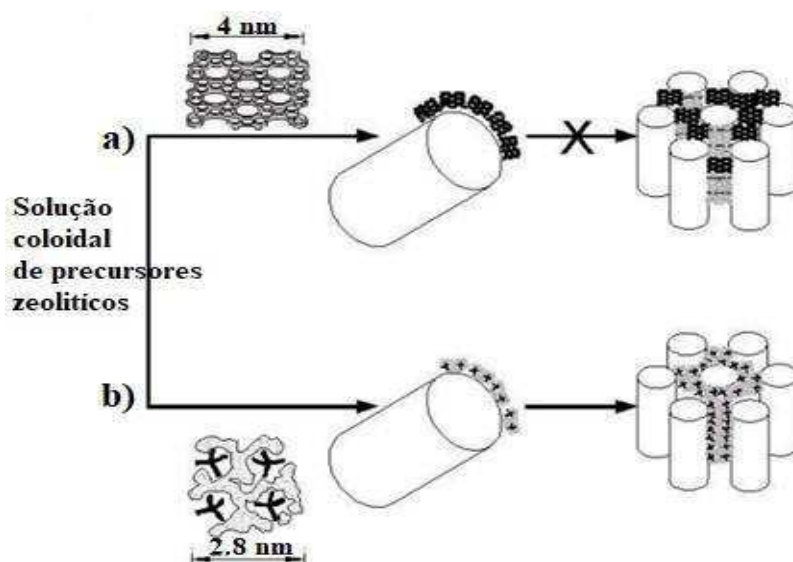
Fonte: KLOESTRA *et al.* (1996).

Prokešová *et al.* (2003), prepararam o material micro/mesoporoso através da reação da solução da zeólita beta e da solução precursora mesoporosa da peneira MCM-41 em

condições hidrotermais. O material micro-mesoporoso resultante continha nanopartículas com um raio médio de cerca de 90 nm, enquanto a zeólita beta e MCM-41 puros têm partículas com tamanho de 50 e 230 nm, respectivamente. O tratamento hidrotérmico dessas soluções levam à formação do material micro/mesoporoso dentro de 40 horas a 100 °C. O material sintetizado apresentou homogeneidade, distribuição de tamanho de partícula estreita, presença de microporos, mesoporos, alta porosidade textural e alta estabilidade térmica.

Pariente *et al.* (2005), revisaram várias estratégias de síntese usadas para obter catalisadores hidrotermicamente estáveis e altamente ativos baseados em materiais mesoporosos ordenado e estudaram a capacidade de sintetizar esses materiais partindo de precursores zeolíticos, nomeados de nanoblocos. Conforme esses autores, a curvatura da micela do CTABr não favorece o empacotamento geométrico desse tipo de nanoblocos, com dimensões da ordem de $1,3 \times 4,0 \times 4,0$ nm. Assim, em materiais como a MCM-41 com espessura de parede do poro em torno de 1 nm, seria muito difícil acomodar aqueles nanoblocos altamente estruturados para formar as paredes cristalinas altamente condensadas (Figura 14 a). Por outro lado, propõe-se que o agrupamento de agregados de sílica/direcionador, que conduzem a unidades primárias amorfas de 1 a 3 nm ajusta-se melhor nesse sistema (Figura 14 b).

Figura 14. Mesoestruturação de precursores zeolíticos com fase micelar do surfactante.



Fonte: PARIENTE et al. (2005).

Yuping *et al.* (2007), sintetizaram o material do tipo MCM-22/MCM-41, utilizando como precursor a zeólita MCM-22 e o CTAB como direcionador de estrutura. Essa síntese confirmou que as unidades estruturais zeolíticas secundárias da MCM-22 poderiam ser incorporadas na parede da mesofase da MCM-41, reunindo simultaneamente a zeólita MCM-22 juntamente com as espécies de silicato e aluminossilicato amorfos ao redor da micela do direcionador. Isto levou a um material com uma estabilidade hidrotérmica muito maior do que a convencional AI-MCM-41.

Kollár *et al.* (2007), preparam materiais micro-mesoporosos aplicando-se um procedimento de síntese hidrotérmica em duas etapas. A primeira etapa envolveu a síntese do precursor MCM-22P e o tratamento de inchamento e delaminação no precursor resultando no material MCM-22(PS) e a segunda etapa envolveu a preparação do material micro-mesoporoso, sendo a fase mesoporosa a peneira molecular MCM-41 e a fase microporosa o MCM-22P (composto A) ou o MCM-22(PS) (composto B). O material foi preparado pela adição de fonte suplementar de Si, do direcionador de estrutura CTMABr e do composto A ou B. Utilizando essa síntese o material micro-mesoporoso foi obtido e devido à presença da MCM-41, a concentração total dos sítios de Brønsted foi reduzido em relação a da zeólita MCM-22, mas a concentração dos grupos hidroxilas externos ativos foi maior no material micro-mesoporoso do que na zeólita. Esses grupos hidroxilas apresentam uma seletividade catalítica melhorada, além do material possuir uma alta área superficial e uma maior estabilidade estrutural que a MCM-41 pura.

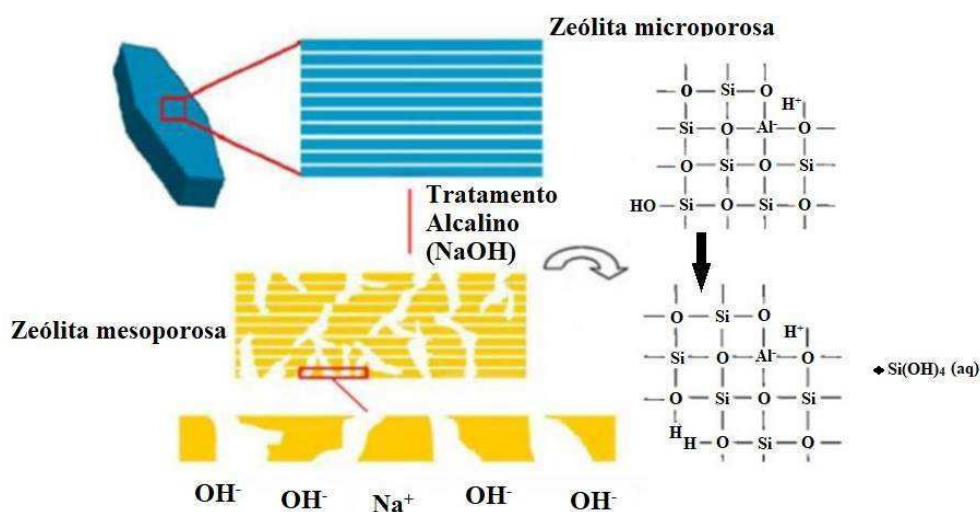
Xue *et al.* (2010), obtiveram a estrutura H-MCM-22/MCM-41 através do processo *Overgrowing*, utilizando a peneira molecular MCM-41 e a zeólita HMCM-22. O material micro-mesoporoso foi sintetizado variando o peso da H-MCM-22 adicionado ao sol-gel da MCM-41. Adotando-se essa metodologia obtiveram o material micro-mesoporoso pelo crescimento excessivo de MCM-41 sobre a superfície externa da H-MCM-22, com a diminuição da razão de peso do H-MCM-22 para o MCM-41, os sítios ácidos de Brønsted localizados na superfície externa do H-MCM-22 podem ser efetivamente cobertos pela camada gerada de MCM-41, o que resulta no aumento a seletividade.

Outro procedimento relevante para a formação de materiais micro-mesoporosos, é a dessilicação, ou seja, dissolução parcial de zeólitas em soluções alcalinas, seguida por recristalização em mesoestrutura (ORDOMSKY *et al.* 2007; TANG *et al.* 2012). O tratamento com soluções alcalinas em condições controladas permite a criação de mesoporos, através da remoção seletiva de silício da rede da zeólita, preservando não

só a cristalinidade das estruturas zeolíticas mas também as propriedades ácidas (GROEN *et al.* 2005).

A Figura 15 representa o processo de dessilicação através da hidrólise das ligações Si-O-Si e Si-O-Al mediante tratamento com uma solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio (NaOH).

Figura 15. Representação esquemática do processo de dessilicação por tratamento alcalino.



Fonte: MONTEIRO, (2010).

Santana *et al.* (2015), desenvolveram o material micro-mesoporoso do tipo ZSM-12/MCM-41, a síntese consistiu na dissolução parcial da zeólita ZSM-12 em meio alcalino, seguida de recristalização da estrutura híbrida. Os autores confirmaram a presença dos materiais de origem na mesma estrutura, além de ressaltar que um menor pH do meio é de fundamental importância na obtenção de uma fase mesoporosa com bom ordenamento, devido à maior condensação dos grupos silanóis. Já Zhang *et al.* (2018), desenvolveram o material do tipo ZSM-5/MCM-41, no qual a síntese consistiu na dissolução da zeólita ZSM-5 com uma solução de NaOH, seguido de recristalização da estrutura micro-mesoporosa nas condições da peneira molecular mesoporosa MCM-41. Os resultados de caracterização do catalisador demonstraram que a estrutura mesoporosa da MCM-41 é formada no material ZSM-5/MCM-41 como camada externa do invólucro acoplada a ZSM-5 como núcleo interno.

2.7 IMPREGNAÇÃO DE METAIS EM SUPORTES POROSOS

Entre os muitos métodos para preparar catalisadores metálicos suportados, a impregnação é o método mais simples e difundido. A impregnação pode ser por dois métodos, o primeiro é usando uma quantidade da solução precursora em excesso do volume de poro do suporte, denominada de impregnação úmida (*wet impregnation-WI*). E o segundo método é limitando a quantidade de solução para preencher apenas o volume de poro do suporte, esse método pode ser impregnação por via seca ou incipiente, saturação de volume de poros (*dry impregnation-DI*) (BAHAREH *et al.* 2017).

Ambas as impregnações partem de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável. O suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. O mais importante é que o suporte seja pré-moldado ou extrudado, impregnando-se o precursor sobre o mesmo (SCHMAL, 2011).

A impregnação por saturação de volume de poros do suporte emprega dissoluções aquosas de sais solúveis (comumente nitratos) dos componentes metálicos que deverão ser suportados. A dissolução dos precursores metálicos penetra na estrutura porosa do suporte mediante forças capilares, de modo que o volume de dissolução utilizada não supere o volume de saturação dos poros do suporte, minimizando-se a deposição dos precursores metálicos na superfície externa das partículas do catalisador. Um tratamento posterior de secagem retira o dissolvente e deposita os precursores metálicos no interior dos poros do suporte. Seguidamente, eles se decompõem em seus correspondentes óxidos, tipicamente mediante um tratamento térmico denominado calcinação (GONZÁLEZ, 2010).

O tratamento térmico consiste em aquecer os catalisadores em atmosfera oxidante a uma temperatura geralmente tão alta ou um pouco mais alta do que aquela encontrada durante a reação. A calcinação tem a finalidade de decompor o precursor metálico com a formação de um óxido e a remoção de produtos gasosos (geralmente água, CO₂) e os cátions ou ânions que foram previamente introduzidos. No caso da produção industrial, a calcinação é útil para a remoção de materiais estranhos, como aglutinantes ou lubrificantes, que foram utilizados durante as operações de formação (extrusão, compressão, entre outras) (PINNA, 1998).

2.7.1 Catalisadores de Molibdênio

Os compostos do grupo V, VI e VII, dos metais de transição, em particular de molibdênio (VI), são amplamente utilizados como catalisadores em diversos processos da indústria petroquímica. Normalmente, é utilizado suportado em sólidos de elevada área superficial, tais como alumina, sílica, sílica-alumina e zircônia, melhorando sua atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica nas reações catalíticas (ŠUSTEK *et al.* 2015; LIU *et al.* 2014).

A principal fonte de molibdênio é a molibdenita (MoS_2), um mineral que quando é calcinado ao MoO_3 pode ser purificado por sublimação ou convertido para molibdato de amônio com NH_4OH . Quando o Mo e os compostos de molibdênio, como MoS_2 ou MoS_3 são aquecidos em oxigênio, o produto final é MoO_3 , que também pode ser produzido por calcinação do paramolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Óxido de molibdênio, assim como os outros óxidos metálicos do grupo VIB (Cr, W) adicionados a suportes variados, é um importante catalisador para várias reações (PALOSCHI, 2002).

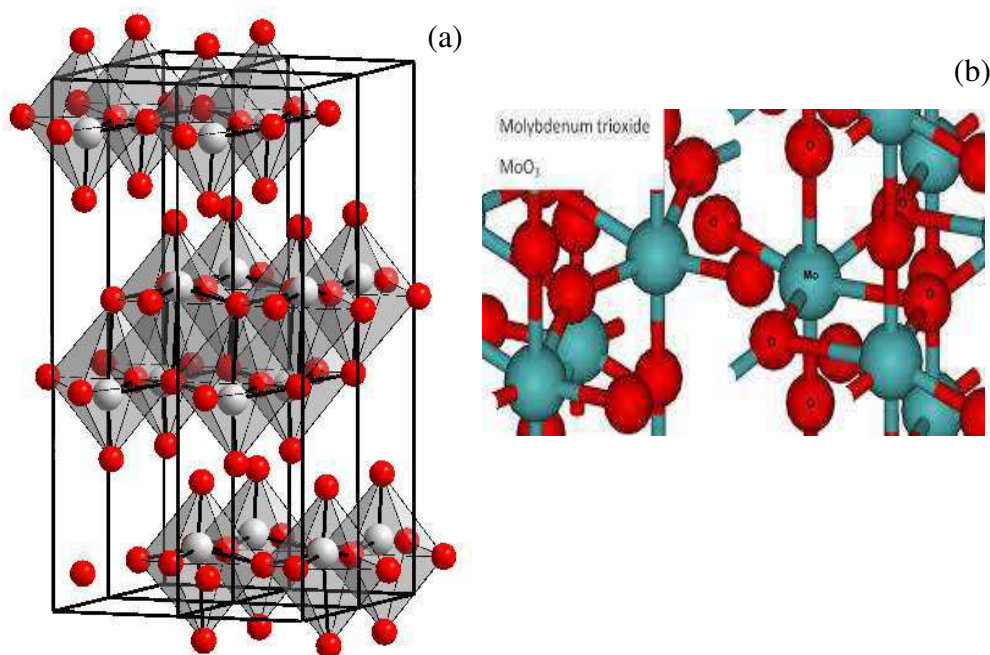
Catalisadores de molibdênio têm sido utilizados em reações de isomerização, oxidação de alquenos, desidratação de álcoois e na reação de dessulfurização do petróleo. Como também, têm sido avaliados nas reações de esterificação e transesterificação para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (SHU *et al.* 2009; GONG *et al.* 2004).

O potencial catalítico dos catalisadores de molibdênio está principalmente relacionada aos seus diversos estados de oxidação. Estudos revelam que, de acordo com o grau de redução de óxidos de molibdênio, Mo^{+6} , Mo^{+5} , Mo^{+4} , Mo^{+3} , Mo^{+2} e Mo^0 , presentes na superfície do sólido, estes podem contribuir de forma diferenciada nos processos catalíticos, sendo o estado de oxidação mais estável do molibdênio +6. No entanto, dependendo do tipo de suporte e do método de impregnação, o seu estado de oxidação varia, influenciando na reatividade e seletividade do óxido de Mo (BOSE e DAS, 2016; DEBECKER *et al.* 2011).

Por outro lado, embora na maioria dos casos, os catalisadores de Mo estejam associados a processos de oxidação e redução, estudos na literatura mostram que o alto estado de oxidação desse metal possibilita sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítio ácido de Brønsted. O aumento na quantidade de molibdênio depositado sobre o suporte contribui para uma maior acidez de Brønsted (KITANO *et al.* 2013; YU *et al.* 2011).

Em geral, o MoO_3 tem três estruturas polimorfas, isto é, o MoO_3 ortorrômbico termodinamicamente estável ($\alpha\text{-MoO}_3$), o monoclinico metaestável ($\beta\text{-MoO}_3$) e o MoO_3 hexagonal ($h\text{-MoO}_3$) (THANGASAMY *et al.* 2018). Como um óxido de metal típico em camadas o $\alpha\text{-MoO}_3$ é a fase mais estável das estruturas, com uma estrutura de cristal ortorrômbica em camadas bidimensional (grupo espacial: $phnm$) (CUI *et al.* 2018). A estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ é apresentada na Figura 16.

Figura 16. Poliedros que formam a estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ (a) representação trigonal e (b) representação dos átomos de coordenação.



Fonte: Agência Europeia dos Produtos Químicos, (2016).

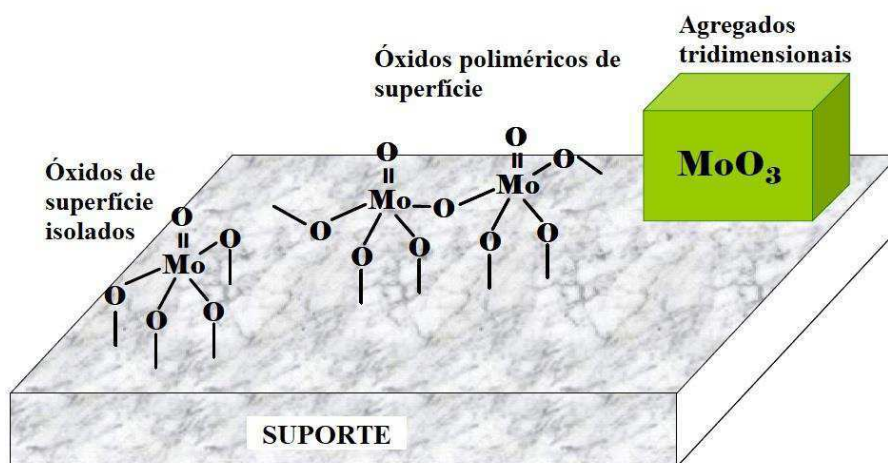
De acordo com Smith e Rohrer (1999), cada camada é composta por duas redes de estruturas MoO_6 (unidade básica de construção do MoO_3) octaédricas conectadas pelos vértices que interagem pelas arestas ao longo do plano (0 0 1). As camadas duplas adjacentes são ligadas ao longo do plano (0 1 0) somente por forças fracas de van der Waals. A estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ possui os seguintes parâmetros de célula: $a = 3,9628 \text{ \AA}$, $b = 13,855 \text{ \AA}$ e $c = 3,6964 \text{ \AA}$.

O átomo de molibdênio nos materiais óxidos encontram-se comumente em sítio tetraédrico ou octaédrico, porém, na estrutura $\alpha\text{-MoO}_3$, o ambiente ao redor do molibdênio é uma pirâmide de base quadrada, em cada camada da estrutura. As distâncias das ligações do molibdênio aos 5 átomos de oxigênio são: $1,67 \text{ \AA}$; $1,73 \text{ \AA}$; $2 \times (1,95 \text{ \AA})$ e

2,25 Å. O sexto átomo de oxigênio está situado mais distante da camada adjacente, originando assim, um octaedro distorcido, cujo comprimento da ligação (Mo-O) é 2,33 Å (ZACHARIAS, 2000).

No caso do óxido de molibdênio suportado em SiO_2 , as espécies superficiais de óxido de molibdênio são isoladas e altamente distorcidas e possuem uma simetria entre tetraédrico e octaédrico. Em cargas de MoO_3 superiores à monocamada, formam-se agregados tridimensionais de MoO_3 . A Figura 17 mostra as diferentes estruturas de óxido de molibdênio suportadas (KHATIB, 2007).

Figura 17. Esquema das diferentes estruturas do óxido de molibdênio suportado.



Fonte: KHATIB, (2007).

O MoO_3 têm sido estudado como fase ativa do catalisador nas reações de transesterificação de diversos óleos vegetais, devido a propriedade de apresentar tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted, tais reações como:

Sankaranarayanan *et al.* (2011) sintetizaram materiais do tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes percentuais de MoO_3 (8, 12 e 16 % em peso), calcinados a diferentes temperaturas (800, 950 e 1100 K) e aplicados na transesterificação do óleo de girassol com metanol. Foram avaliados a influência de vários parâmetros, como % de MoO_3 , temperatura de calcinação, temperatura de reação e razão molar de reagentes (metanol:óleo). A atividade foi a mais alta quando as amostras foram calcinadas a 950 K, com 16% de MoO_3 , 24 horas de reação, temperatura de reação de 373 K e proporção MeOH/óleo de 1:9 atingindo uma conversão de 91%.

Xie e Zhao (2014) avaliaram catalisadores heterogêneos $\text{CaO-MoO}_3\text{-SBA-15}$ na reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. A atividade

catalítica foi dependente da temperatura de calcinação do catalisador e % em peso de óxidos de cálcio e molibdênio. Sendo o catalisador com 40 % de CaO-MoO₃ e calcinado a 823 K, o que apresentou melhor atividade catalítica. O efeito da razão molar metanol/óleo, tempo de reação e % de catalisador foram avaliados. E utilizando razão molar metanol/óleo de 50:1 a refluxo de metanol, 50 horas de reação e 6 % de catalisador, a conversão em óleo de 83,2% foi alcançada.

Li *et al.* (2019) sintetizaram catalisadores SO₄²⁻-MoO₃-ZrO₂-ND₂O₃/SiO₂ com diferentes tempos de calcinações e denominaram de SMZN/SiO₂-X, sendo X o tempo de calcinação, X = 2, 4, 6, 8 e 12 h. Esses catalisadores foram usados para a produção de biodiesel tanto por meio da esterificação do ácido láurico com metanol quanto da transesterificação da triacetina e do óleo de jatrofa com metanol. Na esterificação os catalisadores SMZN/SiO₂-2h e SMZN/SiO₂-4h obteram um rendimento de 97,1%, na transesterificação da triacetina todos os catalisadores obteram um rendimento de acetato de metila de aproximadamente 92,1% e na transesterificação do óleo de jatrofa usando os catalisadores SMZN/SiO₂-2h e SMZN/SiO₂-4h um rendimento de ácido graxo metil éster de 75,4% e 71,2% foram obtidos, as condições reacionais foram razão metanol:óleo de 1:9, 12% em peso do catalisador, temperatura de 65 °C e 10 h de tempo reacional.

2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento experimental baseia-se em um conjunto de experimentos definidos por uma matriz composta por diferentes combinações de níveis das variáveis estudadas e deve atender certos critérios desejáveis como: proporcionar boas estimativas para os coeficientes da função que será ajustada aos dados experimentais exigindo o menor número de experimentos possíveis e fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo matemático usado (BEZERRA et al, 2008).

Para os fatores ou variáveis independentes, é possível estudar alguns de seus diversos níveis em diferentes combinações com os níveis de outras variáveis. Os níveis de uma variável são os diferentes valores que esta variável pode assumir. Ao contrário das variáveis independentes, a magnitude da resposta (ou das respostas) depende da combinação entre os níveis dos fatores e se constituem dos valores de propriedades medidas a partir da execução dos experimentos definidos por uma matriz experimental (NOVAES et al, 2017).

O planejamento fatorial é uma das maiores contribuições da estatística dentro do planejamento de experimentos. Ao invés de variar um fator de cada vez em um planejamento de experimentos, o planejamento fatorial permite o estudo simultâneo de vários fatores. Assim, cada experimento executado fornece informações a respeito de várias variáveis e não de somente uma. Mais informações podem ser obtidas a partir do estudo de interação entre fatores, porém não havendo interações, pode-se ter conclusão a partir dos efeitos principais de fatores desde que o efeito tenha sido observado em um determinado conjunto de condições experimentais. O maior desafio é determinar como a resposta depende dos fatores ou parâmetros do sistema, produto ou processo (GARNICA, 2009).

A análise de variância (ANOVA) é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas com os experimentos. O objetivo dessa técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema. A Tabela 2 apresenta a saída do software Minitab para ANOVA (Análise de Variância).

Tabela 2. Análise de variância (ANOVA).

Fonte de Variação	G.l	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor $p^{1 ou 2}$
Regressão (Linear/quadrático/interação)	p-1	SQreg	SQreg/ p-1	-
Resíduo	n-m	SQr	SQr/n-m	
Falta de Ajuste	m-p	SQfaj	SQfaj/m-p	-
Erro Puro	n-m	SQep	SQep/n-m	
Total	n-1	SQt	SQt/n-1	
R^2	R^2_{max}	R		

Legenda= n: Número (n) de experimentos; p: n. de coeficientes; m: n. de experimentos distintos g.l : Graus de Liberdade; SQ : Soma Quadrática Valor p^1 : Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); 2 Não significativo ($p > 0,05$); n: Número de observação; R^2 : Coeficiente de determinação; R^2_{max} : Porcentagem máxima da variável explicável; R: Coeficiente de correlação entre as variáveis.

Fonte: Montgomery e Runger, (2009).

A regressão testa se os termos do modelo têm algum efeito na resposta, testa o linear, o quadrático e a interação. Os termos quadráticos são usados para avaliar se existe ou não curvatura (quadrática) na superfície de resposta. Se houver curvatura significa que

a resposta não segue um plano, e sim uma curva. Já o erro (residual) mede quanto da variação da resposta não é explicado pelo modelo. Essa variação não explicada é subdividida em duas partes: lack-of-fit (É a variação devido à inadequação do modelo) e puro erro.

A partir da Tabela 2, com os resultados para ANOVA (Análise de Variância), pode-se realizar o teste P, afim de verificar os efeitos significativos dos fatores e das interações, e o formato do modelo. A análise é realizada para um nível de significância de 95%.

- **Valor de P para fatores e/ou interações $\leq 0,05$:** as médias são diferentes, ou seja, houve efeito significativo do fator e/ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta.
- **Valor de P para fatores e/ou interações $> 0,05$:** as médias são iguais, ou seja, não houve efeito significativo do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta.
- **Valor de P para curvatura $\leq 0,05$:** Há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser o quadrático.
- **Valor de P para curvatura $> 0,05$:** Não há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser linear.

Com os resultados da ANOVA é possível representar a variação explicável pelo modelo a partir do valor do coeficiente de determinação (R^2), que é frequentemente usado para julgar a adequação do ajuste do modelo. O coeficiente de correlação (R) definido como $R = \sqrt{R^2}$ representa a correlação entre as variáveis e pode ser classificado da seguinte forma:

- $R = 1$ - Perfeita;
- $R = 0,75$ - Forte;
- $R = 0,5$ e $< 0,75$ - Média;
- $R < 0,5$ - Fraca;
- $R = 0$ - Inexistente.

A variável resposta é ajustada com um modelo que pode ser linear ou quadrático completo, a fim de correlacionar a variável resposta com as variáveis independentes. O modelo completo é mostrada na Equação 3:

$$Y = a_0 + \sum_{n=1}^4 a_n X_n + \sum_{n=1}^4 a_{nn} X_n^2 + \sum_{n=1}^4 \sum_{m=n+1}^4 a_{nm} X_{nm} \quad (3)$$

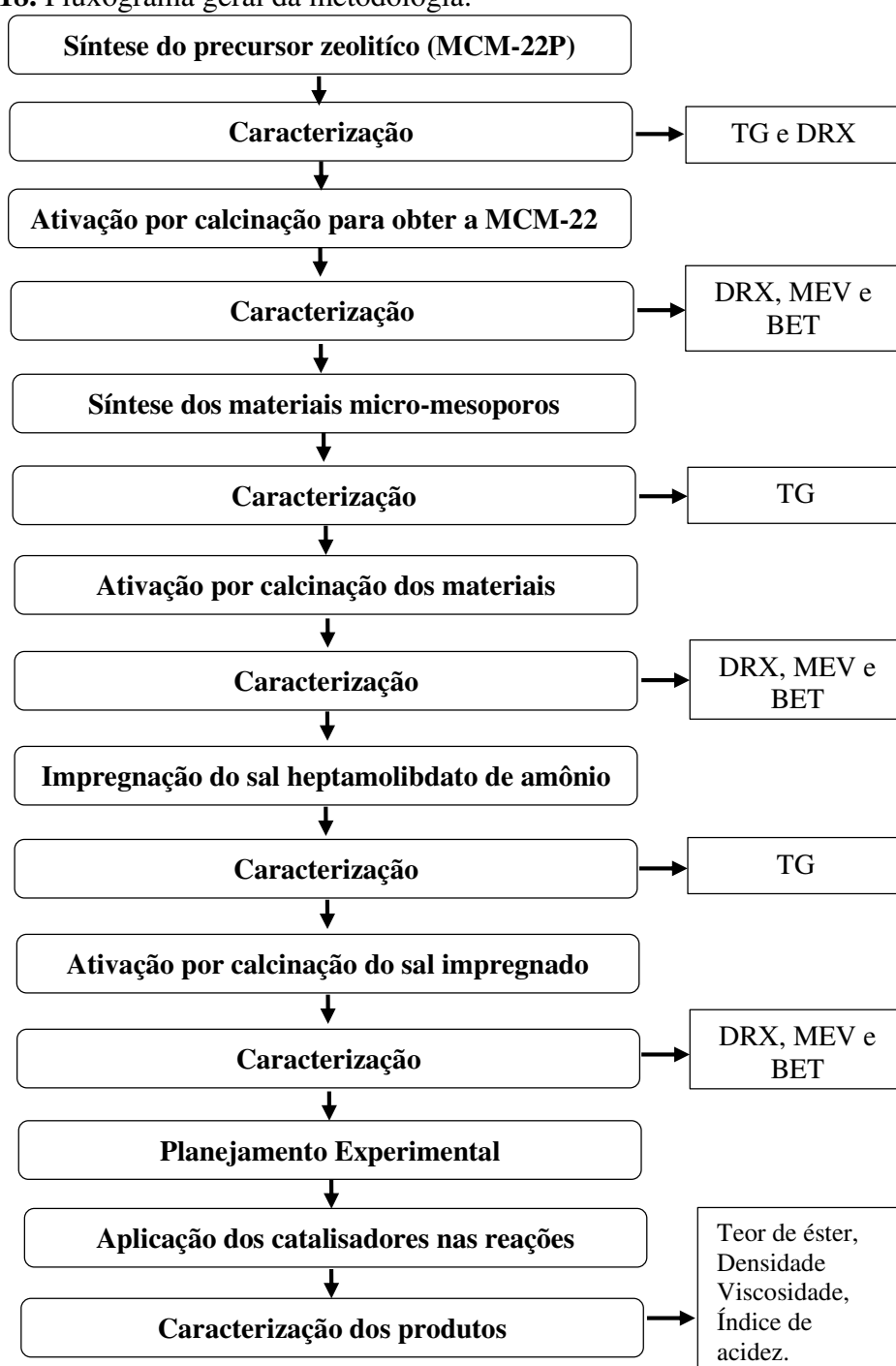
em que, Y é o fator resposta, x_n e x_{nm} são as variáveis independentes não codificadas, a_0 é uma constante e a_n , a_{nn} , a_{nm} são os coeficientes de regressão.

3. Metodologia

3. METODOLOGIA

Nesse capítulo estão descritas as sínteses dos materiais, além das caracterizações dos materiais sintetizados, da avaliação catalítica na reação de transesterificação e caracterizações dos produtos obtidos. A tese foi desenvolvida no Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis – LACCBIO pertencente a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. O fluxograma geral da metodologia é ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Fluxograma geral da metodologia.



3.1 SÍNTESE DO PRECURSOR MCM-22P

3.1.1 Materiais utilizados

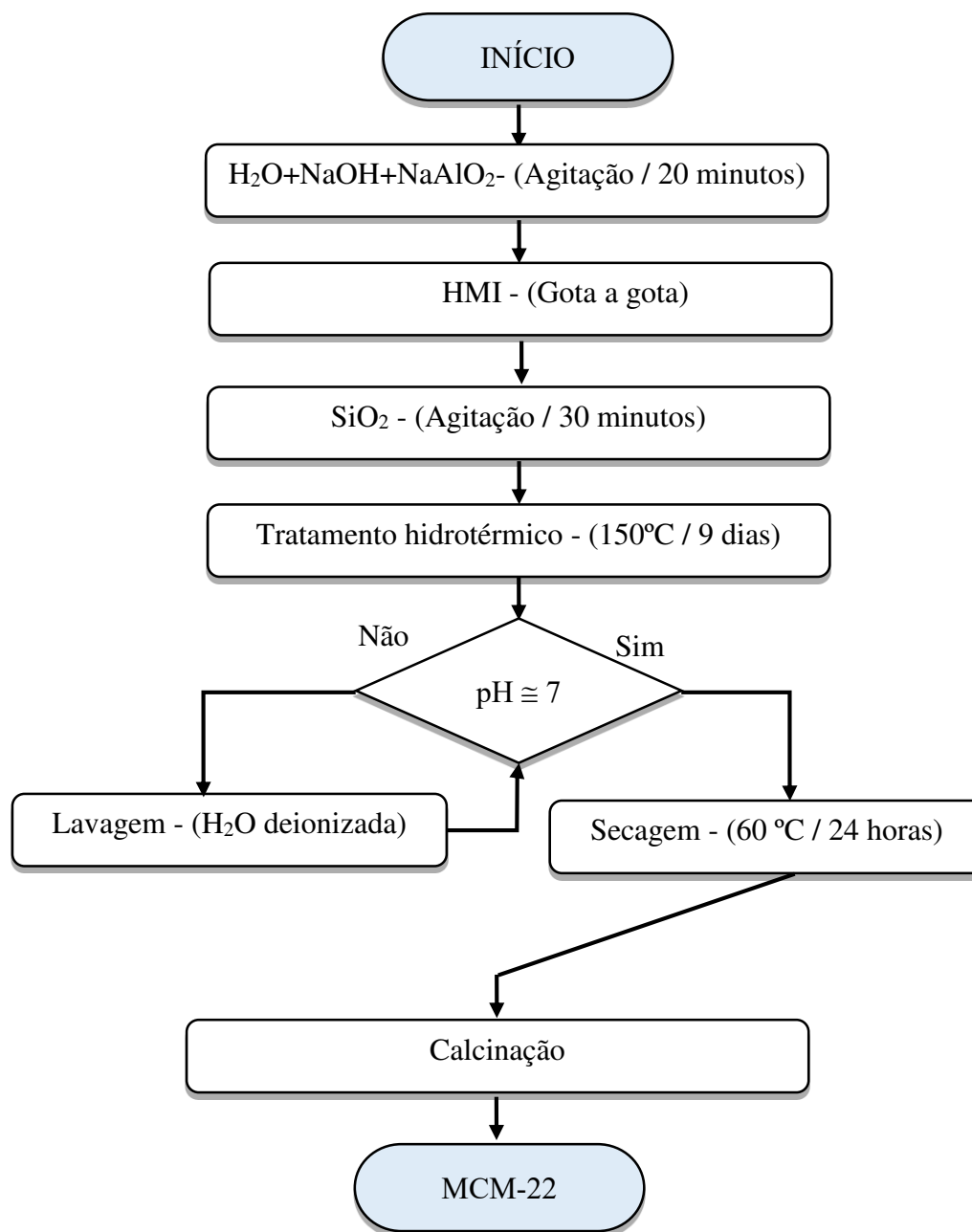
- Água deionizada - H₂O;
- Aluminato de sódio - NaAlO₂ - (50-56% Al₂O₃, máximo 0,05% Fe₂O₃, 40-45% Na₂O, Riedel-de-Haën);
- Hexametilenimina - HMI [C₆H₁₃N] - (Sigma Aldrich);
- Hidróxido de sódio - NaOH – (97%, Merck);
- Sílica - SiO₂ - (Aerosil-200);

3.1.2 Síntese do MCM-22P pelo método convencional estático

A síntese do precursor zeolítico MCM-22P foi realizado por adaptações do método desenvolvido por (MARQUES *et al.*, 2000) com a seguinte razão molar:



Inicialmente, dissolveu-se o NaOH em H₂O logo após completa homogeneização, adicionou-se o NaAlO₂ e deixou-se sob agitação por 20 minutos. A esta solução acrescentou-se o direcionador orgânico HMI lentamente, após esse procedimento foi adicionada à SiO₂ sob agitação. O gel formado foi envelhecido por 30 minutos sob agitação, à temperatura ambiente. Ao fim do envelhecimento, este gel foi armazenado nos cadinhos de teflon e colocados em autoclaves de aço inoxidável que foram levados à estufa aquecida junto a amostra a uma temperatura de 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico convencional estático durante o período de 9 dias. Após esse tempo, o material foi lavado até um atingir pH = 7. A amostra foi transferida para uma placa de petri e levado à estufa numa temperatura de 60 °C por 24 h. O fluxograma da síntese do precursor MCM-22P é ilustrado na Figura 19.

Figura 19. Fluxograma do processo de síntese do precursor zeolítico MCM-22P.

O processo de ativação por calcinação do material precursor MCM-22P para obtenção da estrutura zeolítica MCM-22 foi realizada em forno tipo mufla em duas etapas seguidas: inicialmente, aqueceu-se o material da temperatura ambiente até 250°C com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada para 550°C , na uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo por mais 6 horas nesta nova temperatura.

3.2 SÍNTESE DO MATERIAL MICRO-MESOPOROSO MCM-22/MCM-41

3.2.1 Materiais utilizados

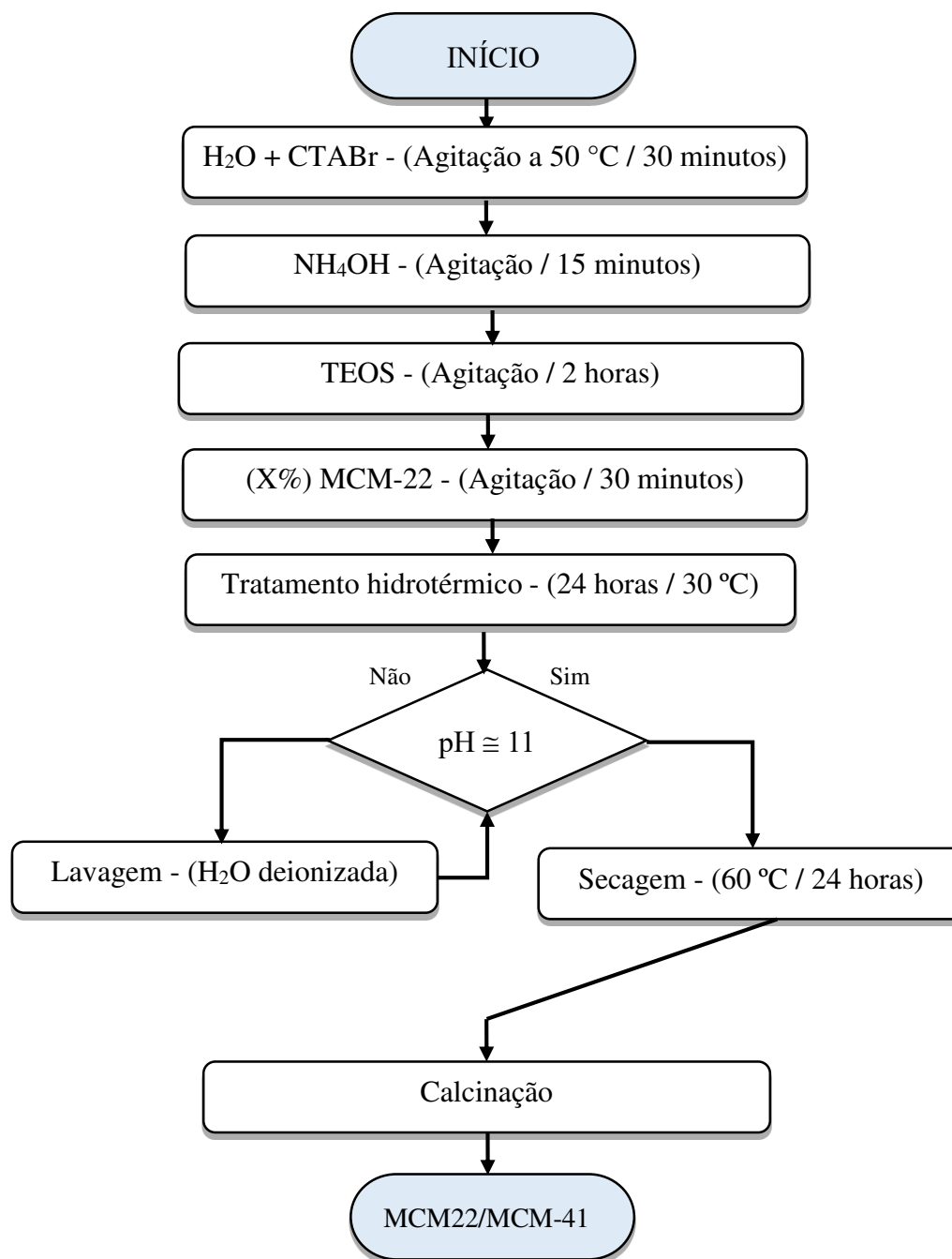
- Água deionizada - H₂O;
- Brometo de cetiltrimilamônio - CTABr [C₁₉H₄₂NBr] - (AMRESCO);
- Hidróxido de amônio - NH₄OH - (VETEC);
- Tetraetilortossilicato - TEOS [Si(OC₂H₅)₄] - (98%, Aldrich).

3.2.2 Síntese do material MCM-22/MCM-41 pelo método de semente

Utilizou-se a metodologia adaptada de Xue *et al.* (2010) e Li *et al.* (2013). A síntese foi realizada adicionando-se (CTABr) em água deionizada a 50 °C sob agitação durante 30 minutos. A solução foi resfriada até atingir a temperatura ambiente, em seguida, adicionou-se o agente mineralizante, NH₄OH, e deixou-se sob agitação por 15 minutos. Logo após foi adicionado, gota a gota, à fonte de sílica, (TEOS), deixando-se sob agitação por duas horas após o término da adição. Adicionou-se diferentes percentagens de MCM-22 (1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15%) ao gel de síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41 e deixou-se sob agitação por 30 minutos. O material obtido foi armazenado em cadinhos de teflon e colocado em autoclaves de aço inoxidável que foram levados a estufa por um período de 24 horas a uma temperatura de 30 °C. Após as 24 horas, o material foi lavado com água deionizada para ajuste do pH = 11. O material obtido foi seco em estufa a temperatura de 60 °C durante 24 horas, após seco o material foi ativado por calcinação.

O processo de ativação por calcinação tem por intuito a liberação das cavidades mesoporosas, com a eliminação do CTABr e demais adsorvatos. Os materiais foram ativados em forno de aquecimento e a amostra foi colocada em reator de vidro seguindo duas etapas: na primeira, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 200 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, sob vazão de 100 mL·min⁻¹ em atmosfera de gás nitrogênio (N₂), permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Na segunda etapa, a amostra foi aquecida de 200 até 550 °C, sob uma rampa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ em atmosfera de ar sintético, permanecendo nesta temperatura por 6 horas. O fluxograma do processo de síntese do material micro-mesoporoso é ilustrado na Figura 20.

Figura 20. Fluxograma do processo de síntese do material micro-mesoporoso.



3.3 INCORPORAÇÃO DO SAL HEPTAMOLIBDATO DE AMÔNIO AO MATERIAL MICRO-MESOPOROSO MCM-22/MCM-41

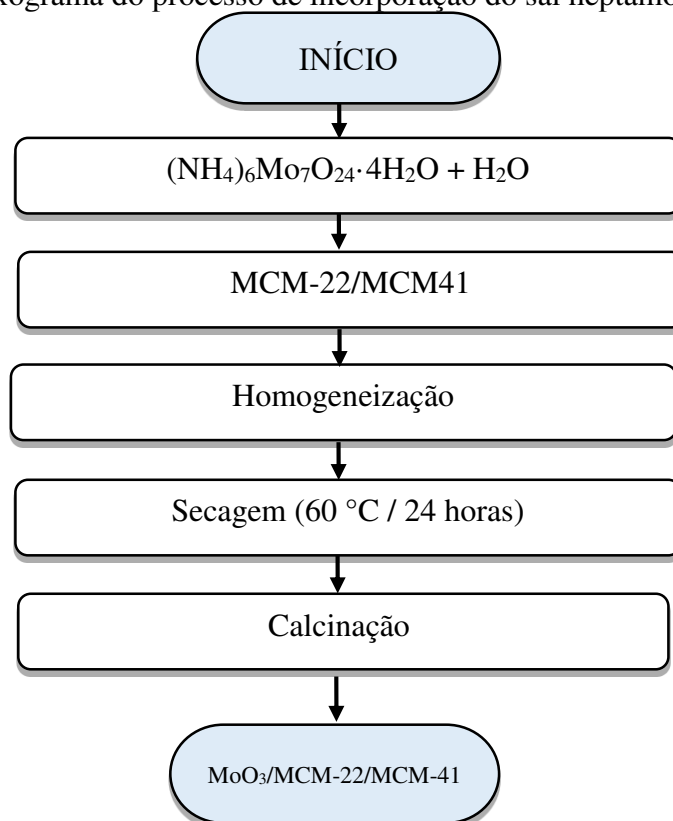
3.3.1 Materiais utilizados

- Água deionizada - H₂O;
- Heptamolibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] - Vetec

3.3.2 Incorporação do sal heptamolibdato de amônio por saturação de poros no material MCM-22/MCM-41

Inicialmente, secou-se o material micro-mesoporoso a 60 °C durante 24 horas. Após esse tempo, pesou-se a massa do sal requerida em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado e dissolveu-se em um volume de água deionizada. O volume de água utilizado na diluição do sal foi proporcional ao volume de poros do material micro-mesoporoso. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur dispersou-se a solução no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. A amostra impregnada foi seca a 60 °C durante 24 horas. O processo de incorporação do sal heptamolibdato de amônio está ilustrado no fluxograma da Figura 21.

Figura 21. Fluxograma do processo de incorporação do sal heptamolibdato de amônio.



Os percentuais de MoO₃ adotados para a incorporação foram de 5, 10 e 15%. Esses percentuais foram adotados mediante a relação de 2,8 átomos de Mo por cada nm² do suporte, quantidade utilizada por AVILA (2008), calculando assim a quantidade de MoO₃

necessária para recobrir a monocamada. Os cálculos dos percentuais adotados estão no anexo A.

A ativação foi realizada em uma única etapa sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 5 horas.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

3.4.1 Termogravimetria (TG/DTG)

Os termogramas foram obtidos utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas a uma faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ (para a zeólita e o material micro-mesoporoso) e para os suportes impregnados com sal a taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C·min⁻¹ e fluxo de 100 mL·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

3.4.2 Difratomia de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-x foram obtidos utilizando um difratômetro de Raios - X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e com varredura 2 θ de 1,5 - 50° para a zeólita e o material micro-mesoporoso e varredura de 1,5 - 80° para o MoO₃/MCM-22/MCM-41. Esse método é especialmente adequado para a determinação de parâmetros de rede, para a identificação de fases, tamanho de cristalito e para a quantificação do grau de organização ou cristalinidade, as equações para essas determinações encontram-se no anexo B.

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a obtenção das micrografias, os materiais foram dispersos em acetona e depositado em um porta amostra de aço inoxidável. E em seguida, foi levado para metalização com ouro para assegurar que não ocorra nenhum ataque ou instabilidade da imagem durante a captura. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu SSX-55. A partir das micrografias foi possível medir o tamanho

médio das partículas obtidas para cada material, esse tamanho médio pode ser calculado utilizando a Equação 4.

$$Tm = \frac{\sum D}{n} \quad (4)$$

em que, Tm : tamanho médio das partículas; $\sum D$: somatório dos diâmetros de várias partículas e n : número total de partículas.

3.4.4 Adsorção física de N₂ (Método de B.E.T.)

Os materiais sintetizados foram caracterizados por adsorção e dessorção de N₂ a aproximadamente 77 K, através do equipamento quantachrome version 3.01, a adsorção e dessorção de N₂ foi analisada pelo método de B.E.T. Os métodos de adsorção são importantes para a determinação das propriedades texturais, tais como áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, aplicados na catálise heterogênea. As equações para determinações dessas propriedades texturais encontram-se no anexo C.

3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL b^K

Neste trabalho, foi realizado o planejamento experimental para encontrar as condições favoráveis para a produção de biodiesel via transesterificação do óleo de soja. Um planejamento fatorial do tipo 2³ com ponto central foi aplicado para avaliar as variáveis independentes, tempo de reação, temperatura de reação em °C e percentual de MoO₃ presente no catalisador, tendo como variável resposta o teor de éster no produto transesterificado obtido, com intervalo de confiança de 95%.

A Tabela 3 e 4 mostram a faixa experimental e os níveis das variáveis independentes utilizadas neste estudo, além da matriz de ensaios do planejamento fatorial 2³ incluindo os pontos centrais.

Tabela 3. Faixa experimental e níveis reais e codificados das variáveis independentes.

Variáveis	Símbolo	Níveis e Fatores reais e codificados		
		-1	0	+1
Tempo (h)	t	1	2	3
Temperatura (°C)	T	100	125	150
% MoO ₃	P	5	10	15

Tabela 4. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2³ incluindo o ponto central.

Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% de MoO ₃ no catalisador
1	1	100	5
2	3	100	5
3	1	150	5
4	3	150	5
5	1	100	15
6	3	100	15
7	1	150	15
8	3	150	15
9	2	125	10
10	2	125	10
11	2	125	10

O ponto central é a média aritmética dos níveis e são representados como 0 (zero). Dessa maneira, adotou-se o ponto central com níveis de: 2 horas (tempo reacional), 125 °C (temperatura de reação) e 10% de MoO₃ (porcentagem de metal no catalisador). A adição do ponto central permite avaliar a variância do erro experimental quando os experimentos não são replicados nos pontos fatoriais, dessa forma, se reduz o número de ensaios e, conseqüentemente, os gastos, utilizando-se o mesmo intervalo de confiança (MONTGOMERY e RUNGER, 2009). De acordo com Calado e Montgomery, (2003) a realização de 3 pontos centrais é suficiente para a maioria dos planejamentos fatoriais.

3.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação ocorreram em um reator Paar modelo 4848 (Figura 22), do tipo batelada. Utilizou-se como variáveis fixas as condições operacionais apresentadas na Tabela 5, essas condições foram comuns para todas as reações.

Figura 22. Reator Paar modelo 4848 para produção de biodiesel.



Tabela 5. Condições operacionais da reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

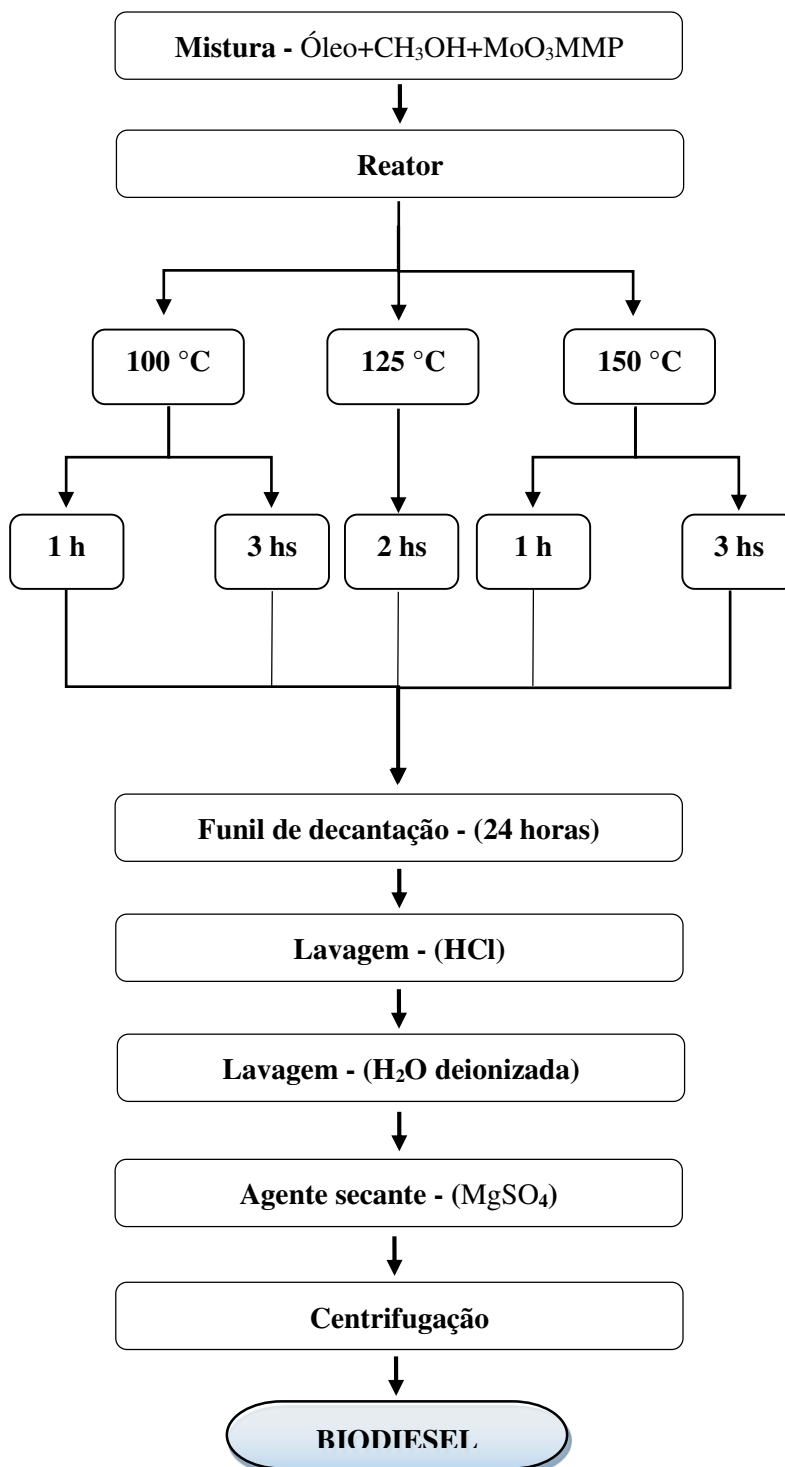
Variáveis	Condições
Óleo/Álcool (molar)	1:20
Catalisador (m/m)	3%
Rotação (rpm)	500
Pressão (psi)	Autógena

O processo, iniciou-se com a adição do material micro-mesoporoso MoO₃/MCM-22/MCM-41, metanol e do óleo de soja ao reator, que foi fechado e ajustado para condições de operação, e logo após, deu-se início à reação de transesterificação. Após a finalização do tempo reacional, os produtos obtidos, foram colocados em um funil de decantação, permanecendo em repouso por 24 horas, tempo necessário para a completa separação das fases. Posteriormente, a fase mais densa, a glicerina e o catalisador foram retirados, restando apenas o produto transesterificado.

A etapa de lavagem ocorreu em duas etapas, na primeira etapa de lavagem, adicionou-se solução de ácido clorídrico [2M] ao biodiesel, para retirar excessos de álcool e catalisador. Retirou-se a fase aquosa após 15 minutos e repetiu o procedimento por mais

uma vez. Na segunda etapa da lavagem, adicionou-se volumes fixos de 15 mL de água deionizada e retirou-se a fase aquosa após 15 minutos, repetindo o procedimento até que o pH se tornasse neutro. A amostra seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio. O biodiesel foi centrifugado e encaminhado para análise. O fluxograma do processo de obtenção do biodiesel é ilustrado na Figura 23.

Figura 23. Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel.



3.7 CARACTERIZAÇÕES DO BIODIESEL

3.7.1 Teor de éster por cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi realizada com intuito de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Para isso, utilizou o equipamento cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme (Restek Corporation). O equipamento operou com as seguintes condições: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 30 cm·s⁻¹ e injeção em modo split na razão de 1:50.

A porcentagem dos ésteres de ácidos graxos foi obtida a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila mg·mL⁻¹ em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum. Para a identificação dos picos de ésteres foi utilizado um mix de padrão de ésteres. A comparação foi feita pelos tempos de retenção de ésteres do biodiesel e dos tempos de retenção do mix de padrões de C14, C17 e C24. O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela Equação 5.

$$\% \text{Ésteres} = \frac{(\Sigma A) - Ahm}{Ahm} * \frac{Chm * Vhm}{m} * 100 \quad (5)$$

em que, ΣA : soma das áreas dos picos, Ahm : área do heptadecanoato de metila, Chm : concentração em mg·L⁻¹ do heptadecanoato de metila, Vhm : volume em mL de heptadecanoato de metila e m : massa em mg da amostra.

3.7.2 Densidade e viscosidade

Os dados de densidade e viscosidade cinemática foram determinados através do equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro. O densímetro digital é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O resultado de densidade foi feito com precisão de 5x10⁻⁵ g·cm⁻³ a temperatura de 20 °C.

A viscosidade foi obtida em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a 1x10⁻⁴ mPa·s⁻¹ a temperaturas de 40 °C. A viscosidade cinemática

é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento, em segundos. As Equações 6, 7 e 8 descrevem como estão interligadas a viscosidade cinemática, o tempo de escoamento, a constante do viscosímetro e suas correções.

$$v = f(K_1 \cdot t) \quad (6)$$

$$v = K_1 \left(t - \left[\frac{0,00166\sqrt{V^3}}{K_2 L \sqrt{K_2 d}} \times \frac{1}{t^2} \right] \right) \quad (7)$$

$$K_1 = K_2 \left[1 + \alpha(T_0 - T_1) \right] \times \left[\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} \right] \times \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times \left[1 + \frac{2}{g_1 h} \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_1} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right) \right] \quad (8)$$

em que:

v é a viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$);

t é o tempo médio de escoamento (s);

K_1 é a constante corrigida do viscosímetro calibrado ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$);

K_2 é a constante do viscosímetro calibrado ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$);

V é o volume do líquido escoado (mm^3);

L é o comprimento do capilar (mm);

d é o diâmetro do capilar (mm);

g_1 é a aceleração da gravidade no local da medição ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$);

g_2 é a aceleração da gravidade no local de calibração ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$);

h é a altura hidrostática da pressão (m);

r_u é o raio interno da parte superior do tubo (m);

r_1 é o raio interno da parte inferior do tubo (m);

σ_1 é a tensão superficial do óleo medido ($\text{N} \cdot \text{m}$);

σ_2 é a tensão superficial do óleo usado para calibração ($\text{N} \cdot \text{m}$);

ρ_1 é a massa específica do óleo medido ($\text{Kg} \cdot \text{m}^3$);

ρ_2 é a massa específica do óleo usado para calibração ($\text{Kg} \cdot \text{m}^3$);

φ_1 é o ângulo da verticalidade na medição (próximo de zero);

φ_2 é o ângulo da verticalidade na calibração (próximo de zero);

T é a temperatura de medição ($^{\circ}\text{C}$);

T_0 é a temperatura de referência do viscosímetro ($^{\circ}\text{C}$);

α é o coeficiente volumétrico de expansão térmica do vidro ($1/^{\circ}\text{C}$).

3.7.3 Índice de acidez

Para determinação no índice de acidez das amostras, pesou-se em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico + álcool etílico (2:1). Agitou-se a mistura e adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com hidróxido de potássio 0,1 M até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez pela Equação 9.

$$IA = [(Va - Vb) \cdot Cb \cdot MMbase] / P \quad (9)$$

em que, IA : índice de acidez (mg de KOH/g de óleo); Va : volume de KOH gasto na titulação (mL); Vb : volume de KOH gasto na prova em branco (mL); Cb : concentração da base; MMbase : Massa molar da base ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e P : peso da amostra (g).

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Inicialmente, ajustou-se a matriz dos sinais dos fatores e a resposta (y) (Tabela 6), onde t = tempo, T = temperatura e p = percentual de MoO_3 no catalisador.

Tabela 6. Matriz de sinais dos fatores e resposta.

Ensaio	t	T	p	Resposta (Y)
1	-	-	-	Y1
2	+	-	-	Y2
3	-	+	-	Y3
4	+	+	-	Y4
5	-	-	+	Y5
6	+	-	+	Y6
7	-	+	+	Y7
8	+	+	+	Y8
9	0	0	0	Y9
10	0	0	0	Y10
11	0	0	0	Y11

A análise estatística dos dados foi realizada através do software Minitab 17.0, sendo possível obter a Análise de Variância (ANOVA), os efeitos das variáveis sobre as respostas em estudos, o modelo matemático que representa os dados experimentais e o gráfico de superfície de resposta.

A partir da Tabela 6, obtêm-se com os resultados para ANOVA (Análise de Variância) e foi realizado o teste F e o teste P, afim de verificar se os fatores adotados e as interações entre eles foram significativos ou não. Com os resultados da ANOVA foi possível representar a variação explicável pelo modelo a partir do valor do coeficiente de determinação (R^2).

A variável resposta (percentagem de metil éster) foi ajustada com um modelo linear completo, a fim de correlacionar a percentagem de éster metílico convertido com as variáveis de operação. A forma do modelo linear completo é mostrada na Equação 10:

$$\% \text{ de Éteres} = a_0 + a_1t + a_2T + a_3p + a_4tT + a_5tp + a_6Tp + a_7tTp + a_8PtCt \quad (10)$$

em que, t, T e p são as variáveis independentes não codificadas, a_0 é uma constante e a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6 , a_7 e a_8 , são os coeficientes de regressão.

Para avaliar a adequabilidade (qualidade) do ajuste realizado, foi verificado se as hipóteses de normalidade e variância constante dos resíduos são satisfeitas. Essa avaliação do ajuste foi realizada mediante a plotagem dos gráficos de Pareto, normal dos efeitos padronizados e resíduos versus variável resposta. Além dos gráficos de contorno e superfície de repostas que avaliaram quais foram as melhores condições adotadas para obter um maior percentual de ésteres metílicos convertidos.

4. *Resultados e Discussões*

4. RESULTADOS E DICUSSÕES

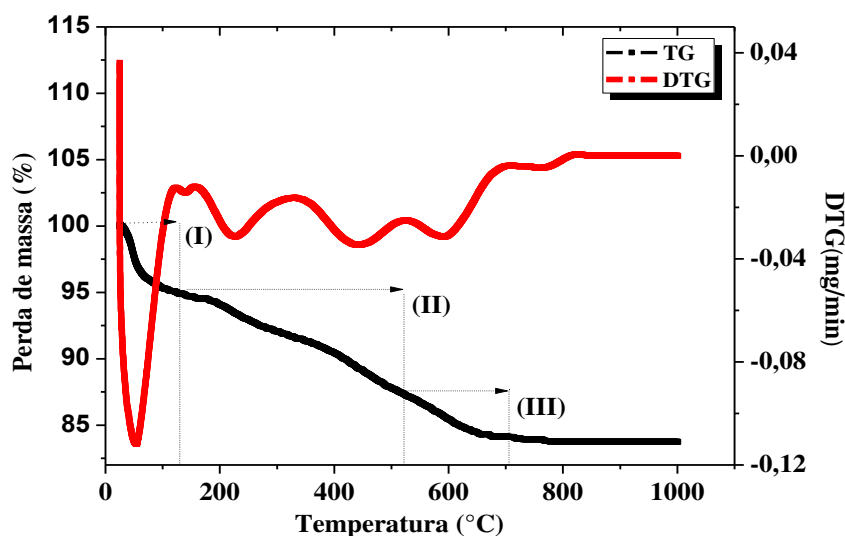
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO PRECURSOR MCM-22P E DA ZEÓLITA MCM-22

O precursor zeolítico MCM-22P e a zeólita MCM-22 foram caracterizadas pelas suas propriedades termogravimétricas, estruturais, morfológicas e texturais, usando a técnica de termogravimetria, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção física de nitrogênio, respectivamente.

2.1.2. Termogravimetria (TG/DTG)

A curva de análise termogravimétrica e sua derivada para o material precursor MCM-22P estão ilustradas na Figura 24.

Figura 24. Termograma do precursor MCM-22P.



Mediante a análise das curvas de TG e DTG, Figura 24, verificou-se a presença de três eventos de perda de massa, para o MCM-22P, ocorrendo em diferentes intervalos de temperatura. Sendo os seguintes eventos:

- (I): da temperatura ambiente (25 °C) até 130 °C com um percentual de perda mássica de 5%, referente a dessorção de água fisissorvida;
- (II): corresponde a um único evento, porém, ocorre em duas regiões distintas (130 – 330 °C) e (330 – 520 °C), a primeira está relacionada à decomposição do HMI protonada (H^+ -

HMI) e não protonada (HMI) localizadas provavelmente, nas semicavidades de 12 membros superficiais e na região interlamelar e a segunda, refere-se à decomposição dos mesmos localizadas nos canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros, esse evento caracteriza uma perda de massa de 7,5%;

(III): acima de 520 °C, com perda mássica de 3,5% atribuída à relativa desidroxilação e/ou dessorção dos resíduos da fragmentação do direcionador orgânico em altas temperaturas.

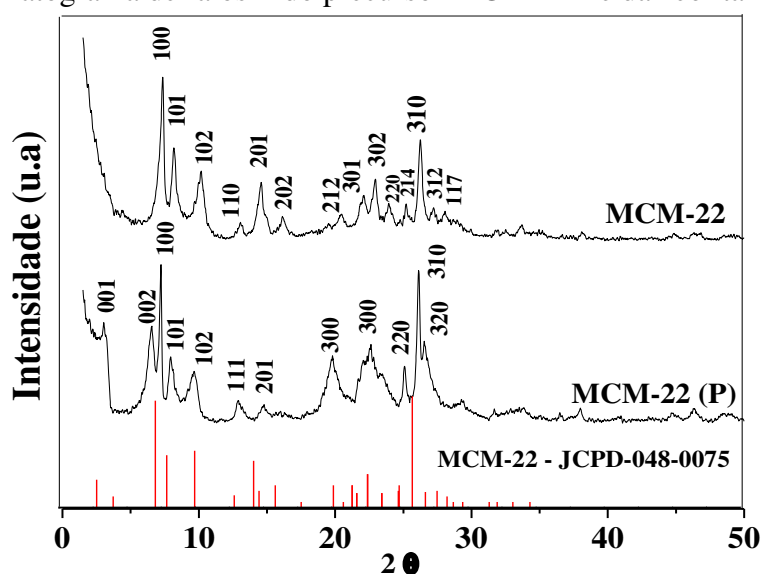
Esse comportamento termogravimétrico está em concordância com dados da literatura para o precursor zeolítico MCM-22P conforme Schwanke *et al.*, 2018. Dados os quais foram observados os três eventos de perda de massa, com um diferencial de temperatura dos eventos, pois de acordo com a literatura o segundo evento ocorre entre 140 e 510 °C e o terceiro acima de 510 °C. Esse deslocamento de curva TG é atribuído a diferentes forças de interações do agente de direção (HMI) com os sítios ácidos da zeólita.

Esse resultado termogravimétrico corrobora que as condições de calcinação do precursor zeolítico MCM-22P seja acima de 520 °C, para total desobstrução de ambos os poros do material. Logo, justifica-se o uso da temperatura de 550 °C para calcinação do precursor zeolítico MCM-22P sintetizado.

2.1.2. Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do precursor MCM-22P e da zeólita MCM-22, estão ilustrados na Figura 25.

Figura 25. Difrátograma de raios-x do precursor MCM-22P e da zeólita MCM-22.



A partir dos difratogramas na Figura 25, confirmou-se a obtenção do precursor MCM-22P e da zeólita MCM-22, respectivamente, conforme com o padrão estabelecido pela *Database of Zeolite Structures - IZA Structure Commission* e por diversos autores (CARRIÇO *et al.*, 2016; GURDAK, *et al.*, 2016; MA, *et al.*, 2017; HERNANDO, *et al.*, 2018). Marques (2000) avaliou a estrutura da MCM-22 em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, no entanto com 9 dias de tratamento hidrotérmico observou-se contaminação em $2\theta = 4,30^\circ$ referente a queniaíta e em $2\theta = 5,70^\circ$ referente a magadiíta. Os difratogramas de raios X do material precursor MCM-22P e da zeólita MCM-22 calcinada obtidas nesta pesquisa apresentaram-se isentos de quaisquer fases de impureza e mostram picos relativamente bem definidos correspondentes aos planos (0 0 1), (0 0 2), (1 0 0) e (1 0 1) característico da estrutura MWW.

O precursor MCM-22P possui picos localizados nos planos (0 0 1) e (0 0 2) situados na posição $2\theta = 3,00^\circ$ e $2\theta = 6,52^\circ$, respectivamente. Sendo que a presença evidente desses picos faz referência ao espaçamento interlamelar atribuído a presença do direcionador estrutural orgânico (HMI) entre as camadas. Resultado que está em conformidade com a termogravimetria do precursor zeolítico MCM-22P, no qual observou-se um evento relacionado a presença do direcionador HMI.

O pico observado em 2θ de $6,52^\circ$ é característico do plano (0 0 2) do material sintetizado MCM-22P que após a calcinação desaparece e se sobrepõe ao pico no plano (1 0 0) tornando-o mais intenso e agudo, evidente em $2\theta = 7,17^\circ$ para a MCM-22 calcinada. Este fato acima sustenta que o material sintetizado MCM-22P é uma estrutura em camadas bidimensionais que é convertida na topologia tridimensional da estrutura MWW por condensação do grupo hidroxila na direção **c** (BASKARAN *et al.*, 2016).

Após a calcinação verificou-se um alargamento na distância interplanar basal dos picos de difração e a elevação da intensidade entre os picos $2\theta = 7$ a 25° e $2\theta = 25$ a 29° . Como também, é possível perceber que após a calcinação ocorre o aparecimento dos picos $2\theta = 23$ a 26° e $2\theta = 27$ a 28° , confirmativo da presença de uma estrutura pura e cristalina com picos largos e agudos. Os picos indexados em $2\theta = 7$, 20 e 25° desaparecem após calcinação, indicando trocas estruturais que envolvem o eixo **c** (perpendicular às lamelas). Já, os parâmetros **a** e **b** permanecem inalterados após ativação do catalisador, havendo apenas um empacotamento das lamelas.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros cristalográficos obtidos mediante a análise dos picos de difração de raios - X da zeólita MCM-22, além dos resultados obtidos por *Database of Zeolite Structures - IZA Structure Commission*.

Tabela 7. Resultados dos parâmetros cristalográficos da MCM-22.

Zeólita	Parâmetros de rede (Å)			Volume da cela unitária (Å) ³
	a	b	c	
MCM-22	14,27	14,27	25,02	44,17
MCM-22 (IZA, 2017)	14,39	14,39	25,20	45,18

Fonte: IZA, (2017), dados da pesquisa.

A zeólita MCM-22 apresenta simetria hexagonal e caracteriza-se por possuir os parâmetros de cela unitária $a = b \neq c$. Este fato é corroborado pelos resultados apresentados na Tabela 6, em que a zeólita apresentaram os valores $a = b = 14,27 \text{ \AA}$; $c = 25,20 \text{ \AA}$. De fato, o parâmetro $a = b$ permanece constante, indicativo que a estrutura básica das camadas do precursor é essencialmente inalterada após a calcinação, todavia, a diminuição no parâmetro c indica que após ativação por calcinação do precursor zeolítico, houve empacotamento das camadas lamelares.

Na Tabela 7 observou-se que os parâmetros de rede e o volume de cela unitária para o precursor zeolítico MCM-22P e para a zeólita MCM-22 obtidos nesta pesquisa foram valores aproximados aos da *Database of Zeolite Structures - IZA Structure Commission*, (2017), resultando em uma baixa diferença estatística (<5%) demonstrando a similaridade entre os resultados obtidos e os de referência.

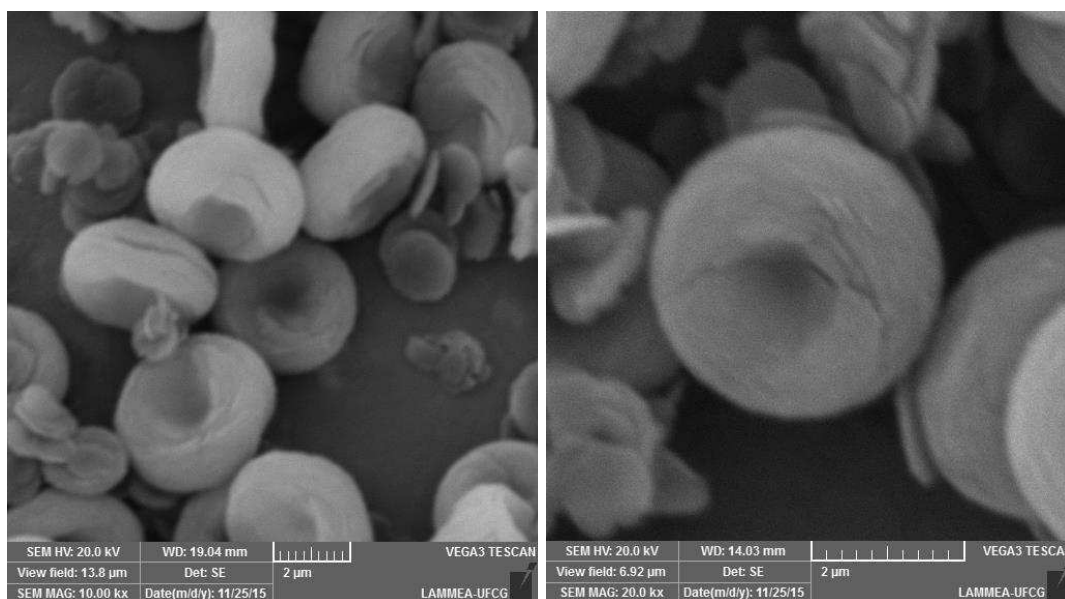
2.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 26 são ilustradas as micrografias da MCM-22 com amplitudes de 10.000X e 20.000X.

Observou-se através das micrografias da zeólita MCM-22 sintetizada pelo método hidrotérmico estático, Figura 26 (a, b) morfologia com partículas esféricas uniformes medindo um diâmetro de aproximadamente $4,02 \mu\text{m}$, com um depreciação central. Esse depreciação ao longo da linha c é gerada pela eliminação do direcionador

orgânico (HMI) durante a calcinação, resultando em um maior ordenamento das lamelas. Esta é uma morfologia típica observada para esta zeólita quando sintetizada por método hidrotérmico não agitado, conforme observado por Carriço, *et al.* (2016) e Santos, *et al.* (2019). As micrografias ilustram a morfologia da zeólita MCM-22, corroborando os resultados obtidos na difratometria de raios X em relação a formação da estrutura zeolítica MCM-22.

Figura 26. Micrografias da MCM-22, nas amplitudes de (a) 10.000X e (b) 20.000X.



2.1.2. Adsorção e dessorção física de N₂ (Método de B.E.T.)

Os parâmetros texturais para a zeólita MCM-22 são mostrados na Tabela 8, além dos resultados obtidos por Marques, (2000).

Tabela 8. Parâmetros texturais da zeólita MCM-22 obtidos a 77 K.

Zeólita	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
MCM-22	492	425	67	0,378	0,226	0,152
MCM-22 (MARQUES, 2000)	-	319	193	0,360	0,130	0,230

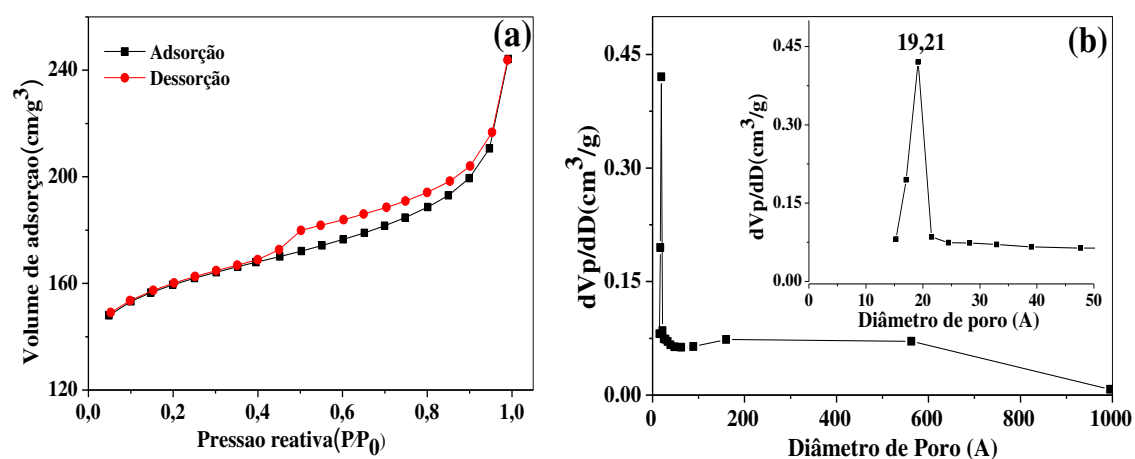
Fonte: MARQUES, (2000), dados da pesquisa.

A zeólita MCM-22, apresentou uma área superficial de 492 m²/g, desse total 425 m²/g, pertence a região de microporosidade e 67 m²/g pertencente a região externa, esses dados apresentam similaridade com os dados relatados por Marques (2000). Verificou-se que o volume de microporos foi maior do que a zeólita sintetizada por Marques (2000), enquanto o volume de mesoporos é menor, conseqüentemente a área de microporosidade foi superior a área externa da zeólita em estudo. Esta redução de volume e área é atribuído às condições de calcinação utilizada, visto que é provável que uma parte do sistema de microporo tenha sido bloqueada por espécies extraestruturais gerando um maior volume mesoporoso.

A área específica de B.E.T da zeólita MCM-22 está de acordo com o observado por Hernando, *et al.* (2018), na qual os autores sintetizaram a zeólita MCM-22 com razões Si/Al de 20 e 40 e observaram que com o aumento da razão molar de Si/Al ocorreu uma diminuição da área específica de B.E.T., indo de 502 m²/g para a MCM-22 (20) a 389 m²/g para a MCM-22 (40). E a zeólita MCM-22 da pesquisa com razão Si/Al de 30 tem uma área de 492 m²/g.

Observa-se a partir da Figura 27 (a, b) a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ e o gráfico de distribuição de tamanho de poros da zeólita MCM-22, respectivamente.

Figura 27. (a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) Distribuição de tamanho de poros da zeólita MCM-22.



A Figura 27 (a) apresenta a isoterma de adsorção e dessorção do tipo I, típica de material microporoso, onde possui um loop de histerese do tipo H4. Esse tipo de histerese, geralmente, é encontrada em sólidos que consistem da formação de agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em forma de fendas uniformes.

Por meio da análise da isoterma, observou-se 3 regiões distintas. Inicialmente, no intervalo de $P/P_0 = 0,1$ à $0,4$ ocorre a condensação capilar na monocamada referente a microporosidade na cavidade 10 MR da zeólita MCM-22; a segunda região, de $P/P_0 = 0,4$ à $0,95$ ocorre a absorção em multicamadas características da região de mesoporosidade da cavidade de 12MR. E a terceira região acima de $P/P_0 = 0,95$, ocorre a absorção de N_2 na região de multicamadas na superfície externa dos cristalitos.

No gráfico de distribuição de tamanho de poros, Figura 27 (b), constatou-se que o material exibe uma distribuição de poros uniformes. Essa uniformidade é referente a presença de um único pico intenso com diâmetro médio de $19,21 \text{ \AA}$ e este valor refere-se a diâmetro médio de microporos.

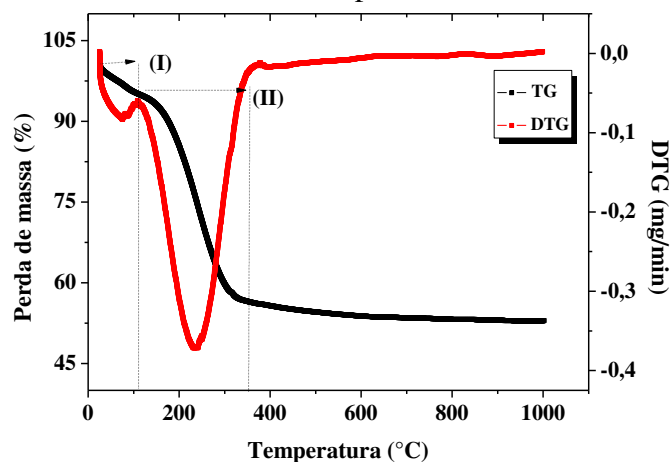
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MICRO-MESOPOROSOS DO TIPO MCM-22/MCM-41

Os materiais micro-mesoporosos do tipo MCM-22/MCM-41 foram caracterizados por suas propriedades termogravimétricas, estruturais, morfológicas e texturais, usando a técnica de termogravimetria, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção física de nitrogênio, respectivamente.

4.2.1 Termogravimetria (TG/DTG)

A Figura 28 ilustra o gráfico da análise termogravimétrica do material micro-mesoporoso.

Figura 28. Termograma do material micro-mesoporoso.



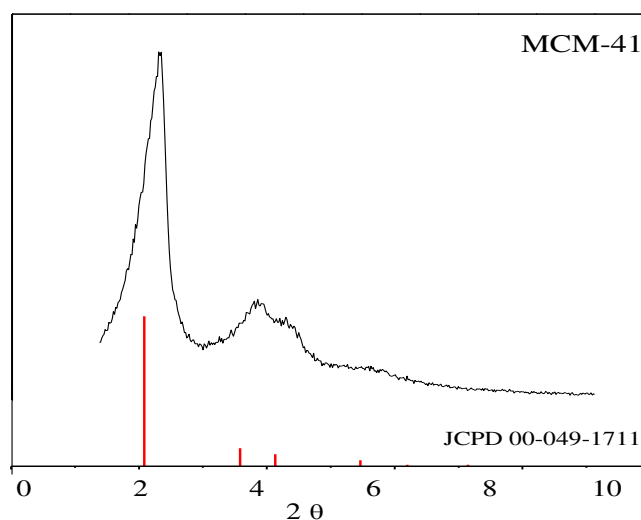
Observa-se na Figura 28 que o material micro-mesoporoso sintetizado apresentou curva termogravimétrica semelhante a peneira molecular mesoporosa MCM-41 (ZHANG, *et al.* 2018; GRABCZYK, *et al.* 2018). Nesta curva podem ser observados dois eventos de perda de massa: o primeiro na faixa de 30 - 108 °C com perda de 6% é atribuído à dessorção de água fisiossorvida nos poros do material e o segundo na faixa de 108 a 350 °C com perda de 38% é atribuído à remoção dos íons direcionadores (CTA⁺).

Esse resultado termogravimétrico corrobora que as condições de calcinação do material micro-mesoporoso seja acima de 350 °C, para total desobstrução dos poros do material. Logo, justifica-se o uso da temperatura de 550 °C para calcinação do material MCM-22/MCM-41 sintetizado.

4.2.2 Difratomia de raios X (DRX)

A Figura 29 ilustra o difratograma da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

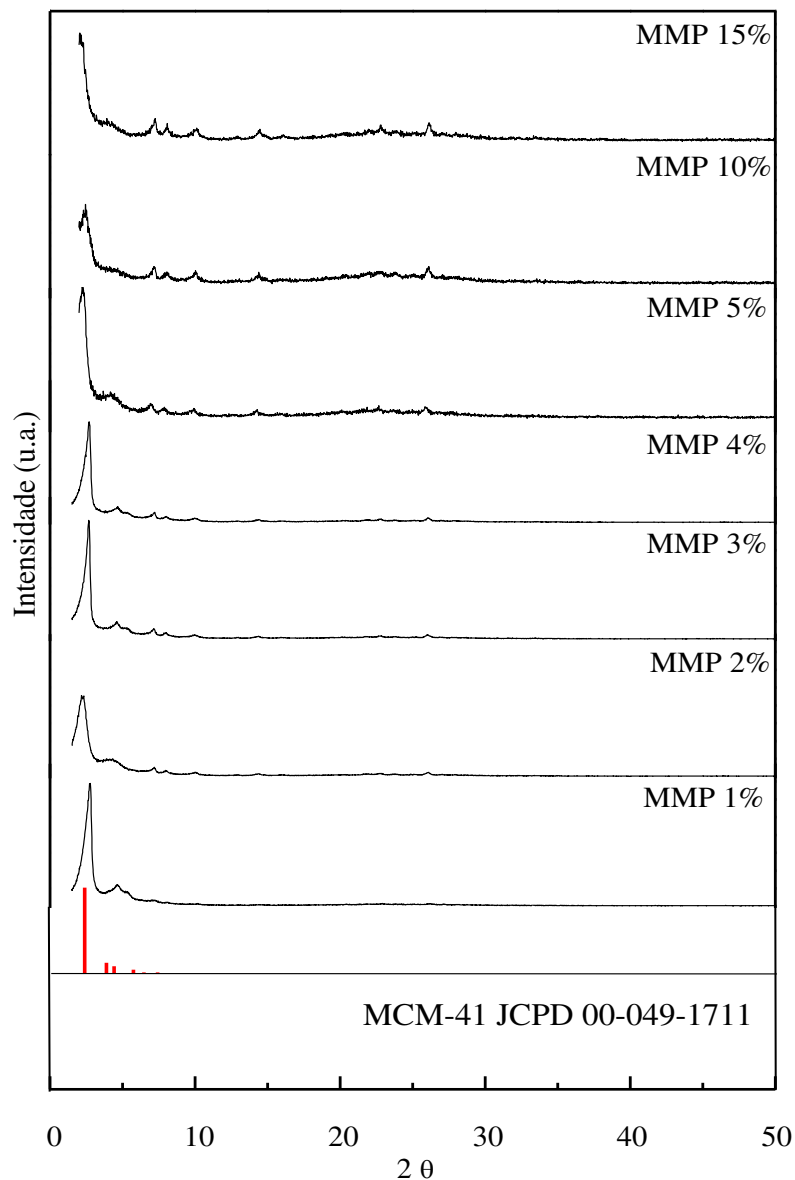
Figura 29. Difrátograma da peneira MCM-41.



De acordo com o difratograma, Figura 29, a peneira molecular MCM-41 possui dois picos característicos da peneira molecular mesoporosa MCM-41 conforme a carta criatográfica JCPD 00-049-1711, o primeiro de elevada intensidade entre $2\theta = 2,56^\circ$ atribuído ao plano (1 0 0) é referente a estrutura hexagonal mesoporosa e o segundo de menor intensidade entre $2\theta = 4,20^\circ$, atribuído ao plano (1 1 0), é característico da organização estrutural do material.

A Figura 30 ilustra os difratogramas dos materiais micro-mesoporosos, com diferentes percentuais de MCM-22.

Figura 30. Difratogramas dos materiais micro-mesoporosos.



Legenda: MMP X% = material micro-mesoporoso com X % de zeólita MCM-22.

De acordo com os difratogramas, Figura 30, os materiais micro-mesoporosos MCM-22/MCM-41 possuem dois picos característicos da peneira molecular mesoporosa MCM-41, conforme estudada por diversos autores (MOHAMMADNEZHAD *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2017; DU *et al.*, 2018; SIKARWAR *et al.*, 2018). O material micro-mesoporoso apresentou picos referentes a MCM-22 na faixa de $2\theta = 7,00$ a $30,00^\circ$. Constatou-se que com o aumento da quantidade de zeólita MCM-22 no material micro-mesoporoso houve uma diminuição na intensidade dos picos referente a peneira

molecular mesoporosa MCM-41, segundo Xue *et al.*, (2010) essa diminuição na intensidade é referente a um maior depósito da fase microporosa nas superfícies dos cristalitos dos materiais micro-mesoporosos.

As propriedades estruturais dos materiais micro-mesoporosos do tipo MCM-22/MCM-41, que foram obtidas a partir dos difratogramas de raios X, são apresentados na Tabelas 9.

Tabela 9. Parâmetros cristalográficos dos materiais MCM-41 e MCM-22/MCM-41.

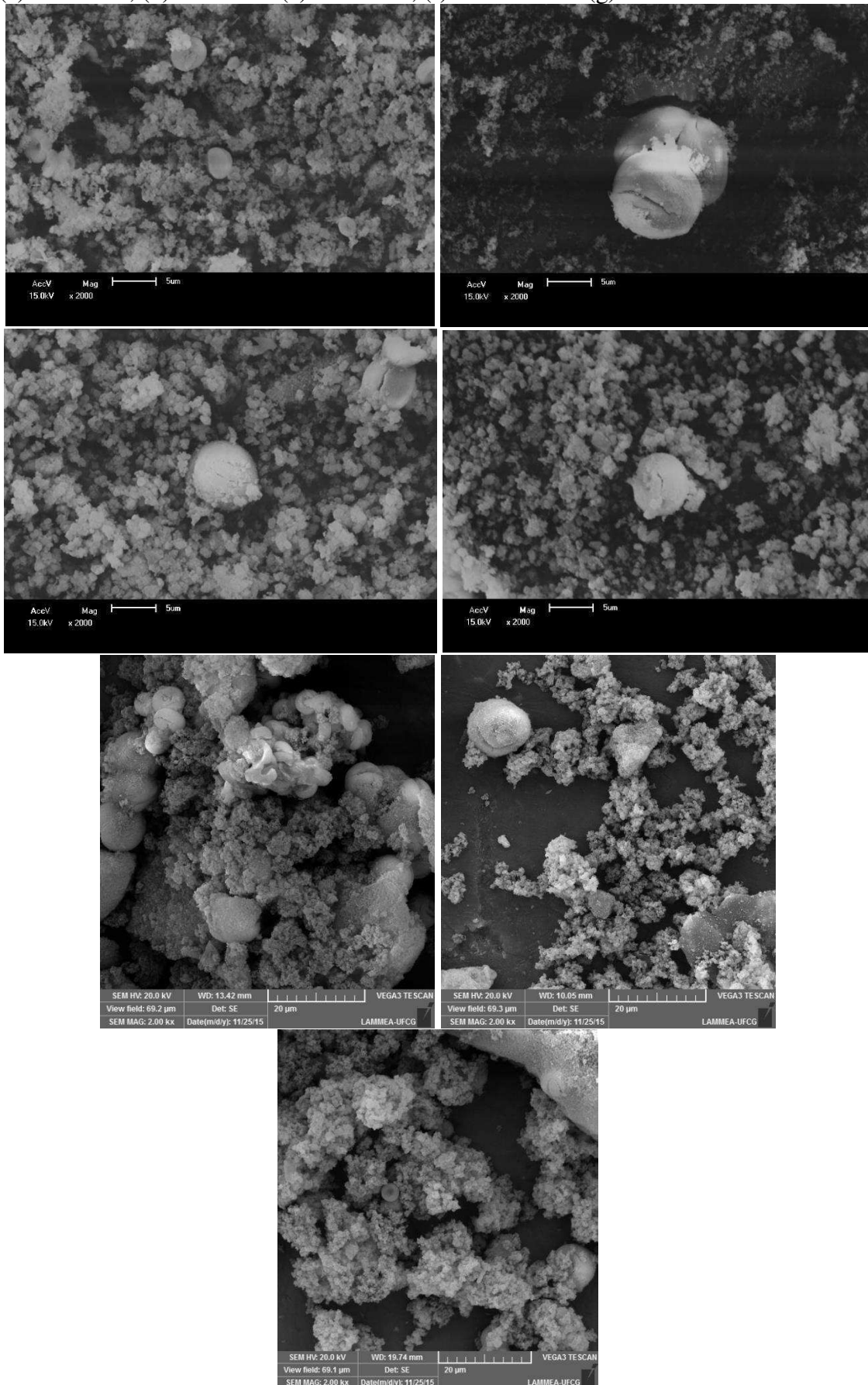
Suportes	2θ	d₁₀₀	a₀	TC (Å)
MCM-41	2,59	34,11	39,49	167,2
MMP 1%	2,82	31,33	36,18	184,6
MMP 2 %	2,82	31,33	36,18	121,1
MMP 3 %	2,56	34,51	39,85	178,2
MMP 4 %	2,56	34,51	39,85	149,5
MMP 5%	2,30	38,41	44,35	119,2
MMP 10%	2,30	38,41	44,35	167,6
MMP 15%	2,04	43,30	50,00	265,6

De acordo com a Tabela 9, com o aumento da quantidade de zeólita MCM-22 no material micro-mesoporoso houve um deslocamento angular nos picos referente a peneira molecular mesoporosa MCM-41, tal fato está associado a um aumento nos parâmetros d₁₀₀ e a₀. Observou-se que para teores abaixo de 5% de zeólita, o tamanho médio do cristalito diminuiu com o aumento do teor de zeólita e para valores acima de 5% de zeólita, o tamanho médio do cristalito aumentou. Este comportamento de tamanho de cristalito é um indicativo de que acima de 5% de zeólita no material micro-mesoporoso, a zeólita tende a formar aglomerados nas superfícies dos cristalitos dos materiais micro-mesoporosos.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos materiais micro-mesoporosos com diferentes teores de zeólita MCM-22 são ilustradas na Figura 31, com amplitude de 2000X.

Figura 31. Micrografias dos materiais micro-mesoporosos (a) MMP 1%, (b) MMP 2%, (c) MMP 3%, (d) MMP 4% (e) MMP 5%, (f) MMP 10% e (g) MMP 15%.



Na Figura 31, observaram-se tanto a morfologia referente a fase microporosa quanto a morfologia referente a fase mesoporosa. A estrutura micro-mesoporosa apresentou aglomerados de partículas esféricas de tamanhos de 7,87 μm , 8,92 μm , 9,84 μm , 12,20 μm , 13,00 μm , 15,12 μm e 16,26 μm para os materiais com 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15 % de zeólita MCM-22, respectivamente, que estão sendo construídos ao redor dos cristais da zeólita. Nota-se que a MCM-22 exibe uma morfologia com partículas esféricas e que a fase mesoporosa que está ao redor da zeólita possui morfologia de bastões arredondados formando aglomerados de partículas.

4.2.4 Adsorção física de N₂ (Método de B.E.T.)

Na Tabela 10 são apresentados os valores texturais dos materiais micro-mesoporos com diferentes teores de zeólita MCM-22.

Tabela 10. Parâmetros texturais, dos sólidos porosos: MCM-22/MCM-41, MCM-41 e MCM-22.

Suportes	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	D_p (Å)	W(t) (Å)
MCM-22	492,65	425,13	67,52	0,378	0,226	0,152	15,3	14,32
MCM-41	1024,96	-	1124,19	1,146	0,032	1,114	44,7	5,23
MMP 1%	995,36	734,56	260,80	0,991	0,557	0,434	19,9	17,06
MMP 2%	689,43	92,89	596,54	0,580	0,038	0,542	17,1	19,08
MMP 3%	588,44	97,95	490,49	0,362	0,040	0,230	24,6	13,89
MMP 4%	566,99	132,68	434,31	0,378	0,059	0,251	26,7	11,89
MMP 5%	619,41	542,95	76,46	0,733	0,295	0,438	31,4	10,75
MMP 10%	441,17	349,56	91,61	0,693	0,197	0,496	42,0	8,50
MMP 15%	367,37	273,77	93,60	0,773	0,164	0,609	42,9	4,21

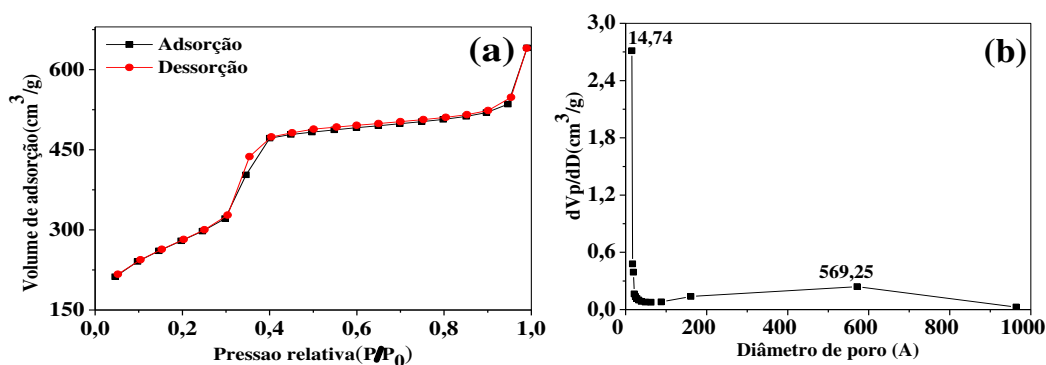
Através da análise dos parâmetros texturais, Tabela 10, observou-se o comportamento textural dos materiais micro-mesoporosos mediante o aumento do teor de zeólita no material obtido. A fase microporosa pertencente a MCM-22, foi determinada pelo método t-plot e a região mesoporosa da MCM-41 estabelecida pelo método BJH.

Nos materiais com o teor de zeólita acima de 5 % a área da superfície externa tendeu a aumentar com o aumento do teor de zeólita MCM-22, isto ocorreu provavelmente pelo acúmulo de zeólita na superfície do cristalito. Resultado este que encontrasse em conformidade com os difratogramas de raios x em relação a esse depósito de zeólita na superfície do cristalito. Notou-se que o diâmetro de poros dos materiais tendeu a aumentar a medida que houve um maior depósito de zeólita na superfície do cristalito, resultando em uma diminuição da espessura da parede.

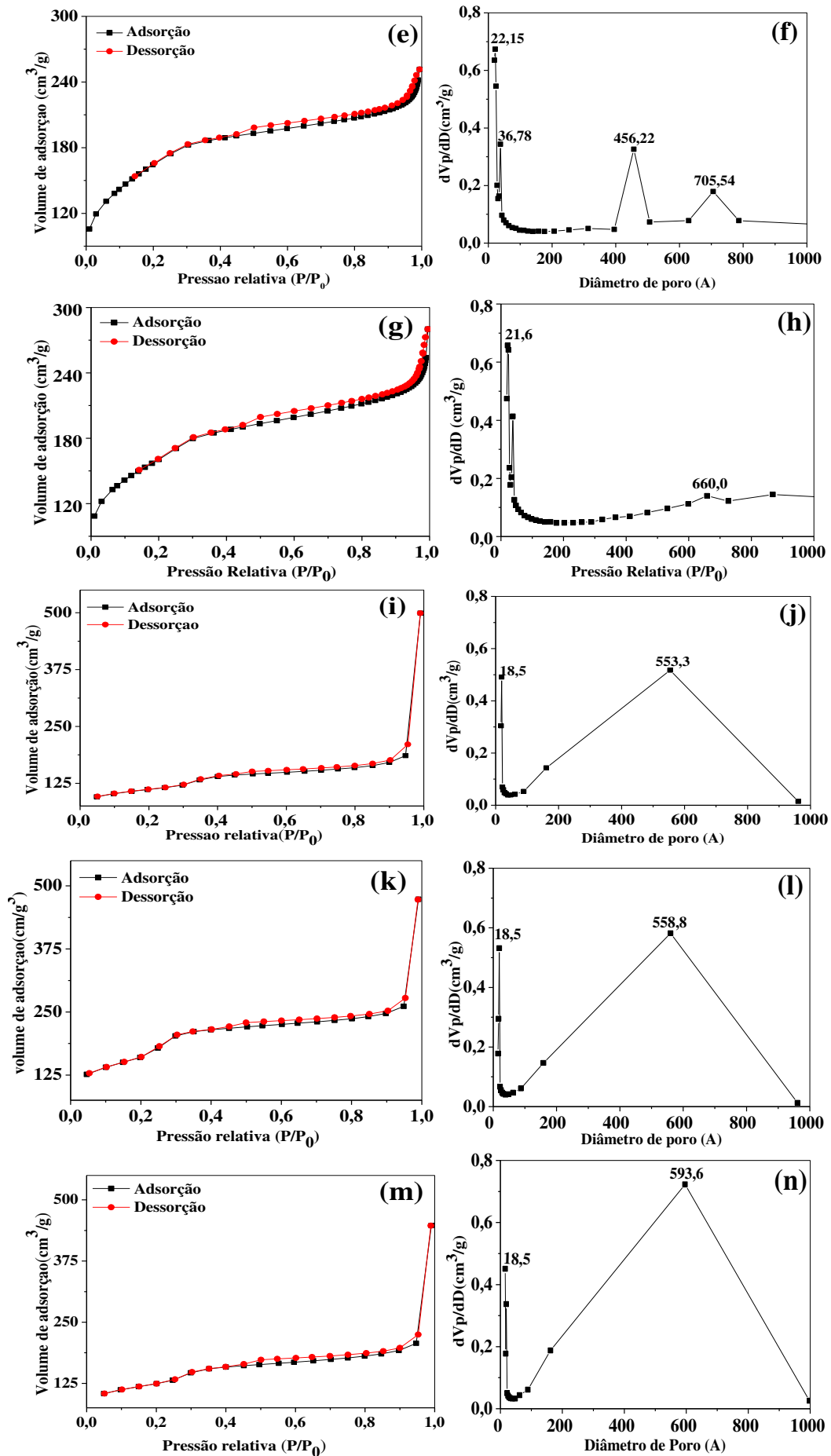
Os materiais obtidos MCM-22/MCM-41 apresentaram uma redução na área de BET a medida que os teores de MCM-22 aumentaram, para os materiais com alto teores de MCM-22 (10 e 15%) a área de BET foi menor do que a área para a zeólita pura. As áreas específicas (S_{BET}) para os materiais com percentuais a baixo de 5% de zeólita variaram conforme valores estabelecidos para a zeólita MCM-22 e para a peneira molecular mesoporosa MCM-41, dentre os materiais com menor teor de MCM-22 o MMP 1% foi o selecionado para a incorporação do MoO_3 , visto que esse material apresentou uma maior área de BET, maior volume de poros e menor diâmetro de poros, consequentemente possuirá maior disponibilidade de sítios ativos catalíticos.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros dos materiais obtidos são apresentadas na Figura 32.

Figura 32. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (a) MMP 1%, (c) MMP 2%, (e) MMP 3%, (g) MMP 4%, (i) MMP 5%, (k) MMP 10% e (m) MMP 15% e gráfico de distribuição de diâmetro de poros (b) MMP 1%, (d) MMP 2%, (f) MMP 3%, (h) MMP 4%, (j) MMP 5%, (l) MMP 10% e (n) MMP 15%.



Continuação



A isoterma, Figura 32 (a), exibe uma isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Na região compreendida em $P/P_0 < 0,3$ está relacionado com a adsorção do N_2 na monocamada, onde há a presença de microporos. Observou-se uma acentuação na curva no intervalo $P/P_0 = 0,3-0,4$ que indica a presença de mesoporos uniformes no material micro-mesoporo. Na região $P/P_0 > 0,4$, pode ser atribuída à adsorção das multicamadas da superfície externa. Essa isoterma apresentou histerese do tipo H4.

As isotermas, Figuras 32 (e e g) apresentaram perfis de sólidos macroporosos (tipo II), a qual em baixa pressão relativa a formação da monocamada de moléculas adsorvidas é predominante, enquanto em alta pressão relativa ocorre a adsorção da multicamada. Os processos de formação de monocamada e multicamadas são sempre sobrepostos. A Figura 32 c apresentou histerese do tipo H3 enquanto 32 e e g apresentou histerese do tipo H4, essas histereses são geralmente encontrados em sólidos que consistem em agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda (placas ou partículas afiadas como cubos), com uniforme (tipo H4) ou não uniforme (tipo H3) tamanho e/ou forma.

As isotermas, Figuras 32 (i, k e m), apresentaram o mesmo perfil, isotermas do tipo IV. Observou-se nas pressões relativas baixas entre $P/P_0 = 0,1-0,3$ a microporosidade da MCM-22, a inflexão em torno de $P/P_0 = 0,4-0,9$ é uma característica da presença de mesoporosidade e o ciclo de adsorção e dessorção na faixa $P/P_0 = 0,9-1$ está relacionada a fase de macroporos, de acordo com Huiyong et al. (2009) na faixa $P/P_0 = 0,9-1$ pode estar relacionado a fase de mesoporos de poros médios mais largos. Essa isoterma apresentou um loop de histerese do tipo H₂, essa topologia de histerese é característica de sólidos consistindo de partículas cruzadas por canais quase cilíndricos ou feitos por agregados (consolidado) ou aglomerados (não consolidados) de partículas esferoidais.

Nas Figuras 32 (b, j, l e n) observou-se a distribuição uniforme de tamanho de poros, a uniformidade dos poros é confirmada com a presença de dois picos em todos os gráficos, o primeiro de maior intensidade compreendido na região de $d < 20 \text{ \AA}$ referente a região microporosa, e o segundo, com menor intensidade para $d \approx 500 \text{ \AA}$ que caracteriza a região mesoporosa com tamanho de poros uniformes.

Na Figura 32 f observou-se a distribuição não uniforme de tamanho de poros, apresentou um pico de maior intensidade compreendido na região de $d \approx 20 \text{ \AA}$ referente a região microporosa, dois picos na região de $20 < d < 500 \text{ \AA}$ referente a região mesoporosa e um pico na região de $d > 500 \text{ \AA}$ que caracteriza a região macroporosa. E na

Figura 32 **h** observou-se a distribuição uniforme de tamanho de poros, um pico de maior intensidade compreendido na região de $d \approx 20 \text{ \AA}$ referente a região microporosa, e o segundo, com menor intensidade para $d > 500 \text{ \AA}$ que caracteriza a região macroporosa.

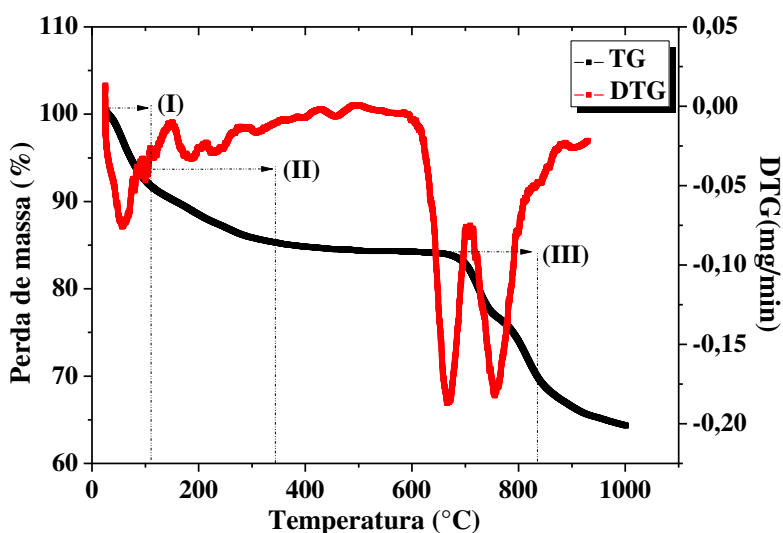
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES $\text{MOO}_3/\text{MCM-22}/\text{MCM-41}$

Os catalisadores $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}/\text{MCM-41}$ foram caracterizados por suas propriedades termogravimétricas, estruturais, morfológicas e texturais, usando a técnica de termogravimetria, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção física de nitrogênio, respectivamente.

4.3.1 Termogravimetria (TG/DTG)

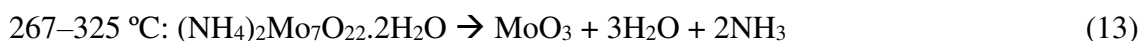
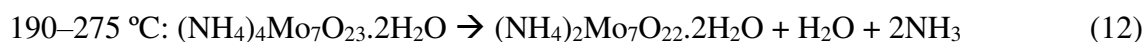
A Figura 33 ilustra o termograma referente ao sal heptamolibdato de amônio tetra hidratado incorporado no material micro-mesoporoso.

Figura 33. Termograma do sal heptamolibdato de amônio tetra hidratado incorporado no material micro-mesoporoso.



Através da análise das curvas TG e DTG representadas na Figura 33, verificou-se a presença de três eventos de perda de massa, ocorrendo em diferentes intervalos de temperatura. Sendo o evento (I) da temperatura ambiente (25 °C) até 110 °C , a perda de massa de $8,4\%$ é referente a dessorção de água fisissorvida; o evento (II) corresponde a

um único evento, porém, ocorre em três regiões distintas (110-185 °C), (185-243 °C) e (243-340 °C), com perda de massa de 9, 3,5 e 2% respectivamente, conforme as Equações 11, 12 e 13 da decomposição do sal heptamolibdato de amônio tetra hidratado e o evento (III) entre 675-838 °C, com perda de massa de 28% atribuída ao processo de fusão do trióxido de molibdênio.



Esse resultado termogravimétrico corrobora que as condições de calcinação do sal precursor, molibdato de amônio tetra hidratado, incorporado ao material micro-mesporoso seja acima de 340 °C, para total decomposição do sal e formação do trióxido de molibdênio e inferior a 675 °C, para que o óxido formado seja a fase ortorrômbica α -MoO₃. Logo, justifica-se o uso da temperatura de 550 °C para calcinação do heptamolibdato de amônio tetra hidratado incorporado ao material micro-mesporoso.

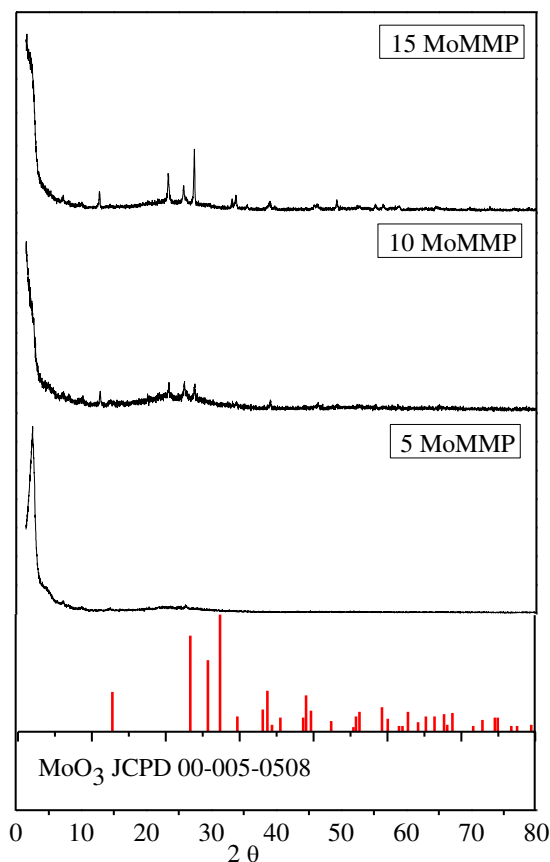
Song *et al.*, (2017) utilizaram a análise de TG/DTG para investigar a propriedade e transformação do óxido de molibdênio em diferentes fases. A transformação da fase h-MoO₃ para α -MoO₃ ocorreu em ~375 °C e acima de 400 °C não houve alteração na curva TG/DTG, revelando que termodinamicamente a estabilidade do α -MoO₃ foi atingido.

4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 34 ilustra os difratogramas dos catalisadores com diferentes percentuais de óxido de molibdênio.

Através dos difratogramas de raios-X, Figura 34, foram identificadas às espécies de óxidos de molibdênio cristalinos formados após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor. Verificou-se no difratograma para o material 5MoHIB, Figura 38, um único pico em $2\theta = 26,1^\circ$ referente ao MoO₃. De acordo com Shao *et al.*, (2012) este resultado não é surpreendente, uma vez que a MCM-41 é um suporte com múltiplos poros, e espera-se que espécies ativas se dispersem bem dentro dos poros, assim como na superfície da MCM-41 para formar uma camada única ou sub-monocamada.

Figura 34. Difratomogramas dos catalisadores (a) 5MoO₃MMP, (b) 10MoO₃MMP e (c) 15MoO₃MMP.



Legenda: BMoO₃MMP, em que B é o percentual de MoO₃ e MMP é o material micro-mesoporoso (MCM-22/MCM-41).

Nos difratogramas referentes aos materiais 10MoHIB e 15MoHIB, Figura 34, os picos característicos do óxido de molibdênio apresentados estão entre $2\theta = 10,0^\circ$ - $30,0^\circ$ e $2\theta = 12,8^\circ$ - $50,0^\circ$, respectivamente. Os picos para o material com maior percentual de óxido foram mais intensos, tal fato está relacionado a uma maior quantidade de MoO₃ na superfície externa do material micro-mesoporoso. Os referentes picos foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica ICDD padrão de No. 00-005-0508 do software PDF-2/Release 2013.

Li *et al.* (2019), sintetizaram nanocompósitos do tipo 1D α -MoO₃/0DZnO e caracterizaram a estrutura do MoO₃ por difratometria de raios X, a qual pode ser confirmado os picos de difração referente a fase ortorrômbica α -MoO₃ conforme a carta cristalográfica (JCPDS No. 05-0508) sem quaisquer impurezas. Além disso, as altas intensidades dos picos identificados indicam a alta cristalinidade para o α -MoO₃, a intensidade

dos picos de reflexão de (020), (040) e (060) é maior que a dos outros planos, sugerindo um crescimento altamente anisotrópico do α -MoO₃ obtido.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de rede referente a fase da peneira molecular mesoporosa e os tamanhos dos cristallitos de óxidos de molibdênio incorporados em diferentes teores no material micro-mesoporoso.

Tabela 11. Parâmetros de rede e tamanho de cristallito dos óxidos de molibdênio.

Catalisadores	2 θ	d ₁₀₀	a ₀	TC (Å)
5MoO ₃ MMP	2,42	36,51	42,15	117,2
10MoO ₃ MMP	1,59	55,56	64,16	120,3
15MoO ₃ MMP	1,50	58,89	68,01	215,0

A partir dos dados da Tabela 11 é possível observar que com o aumento do percentual de MoO₃ no material micro-mesoporoso houve um deslocamento do pico no plano (1 0 0) referente a fase mesoposora em direção as distâncias interplanares superiores comparadas com a da MCM-41 e um aumento da constante de célula unitária (a₀), esse aumento confirma que houve a difusão do óxido de molibdênio sobre a superfície do suporte micro-mesoporoso. Segundo Selvaraj e Lee (2015) o aumento observado para a d₁₀₀ e o a₀ está relacionado ao comprimento da ligação de Mo-O- ($\approx 1,94$ Å) com a superfície do suporte, serem maiores que a ligação Si-O- ($\approx 1,62$ Å).

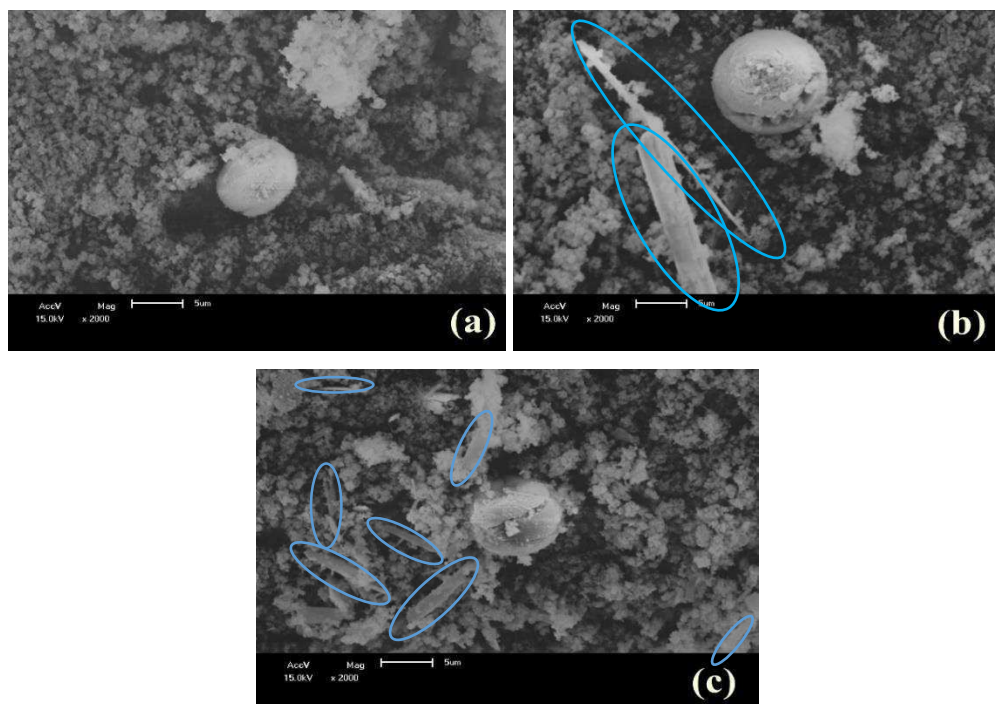
De acordo com Shao *et al.*, (2012) para percentuais baixos de MoO₃ (0,1 e 0,2 mol) o tamanho das células unitárias dos materiais se tornam menor com o aumento das espécies de MoO₃. Este fenômeno é tipicamente observado para modificações de materiais mesoporosos e é atribuído que espécies de MoO₃ podem ser dispersas nos canais da MCM-41 e não superfície do suporte, resultando em uma contração de rede.

Em relação ao tamanho de cristallito é possível observar que com o aumento do percentual do óxido de molibdênio no material micro-mesoporoso houve também o aumento do tamanho do cristallito, tal fato pode ser justificado pela maior quantidade de MoO₃ sobre a superfície do material do catalisador 15MoHIB, o que foi corroborado pelas presenças de novos picos nos difratogramas atribuídos ao cristallito MoO₃.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 35 ilustra as micrografias dos catalisadores com diferentes percentuais de óxido de molibdênio, com amplitudes de 2000X.

Figura 35. Micrografias dos catalisadores (a) 5MoO₃MMP, (b) 10MoO₃MMP e (c) 15MoO₃MMP.



De acordo com as micrografias observou-se a morfologia do catalisador com ênfase no trióxido de molibdênio em forma de hastes compridas. Na micrografia, Figura 35 (a), não foi possível identificar a morfologia do MoO₃, resultado que converge com o difratograma deste catalisador. Nas micrografias, Figura 35 (b, c), observou-se a morfologia do MoO₃ em forma de hastes com diferentes comprimentos e diâmetros, porém com morfologias uniformes. Na micrografia referente ao catalisador 15MoO₃MMP, uma maior quantidade de hastes foram observadas.

Os catalisadores 10MoO₃MMP e 15MoO₃MMP apresentaram morfologias com partículas em forma de hastes medindo comprimentos variados, na faixa de 18,7 a 27,4 µm para o catalisador 10MoO₃MMP e na faixa de 4,2 a 10,2 µm para o 15MoO₃MMP.

4.3.4 Adsorção física de N₂ (Método de B.E.T.)

Na Tabela 12 são apresentados os valores dos parâmetros texturais dos catalisadores com diferentes teores de MoO₃.

Tabela 12. Parâmetros texturais dos catalisadores com diferentes teores de MoO₃.

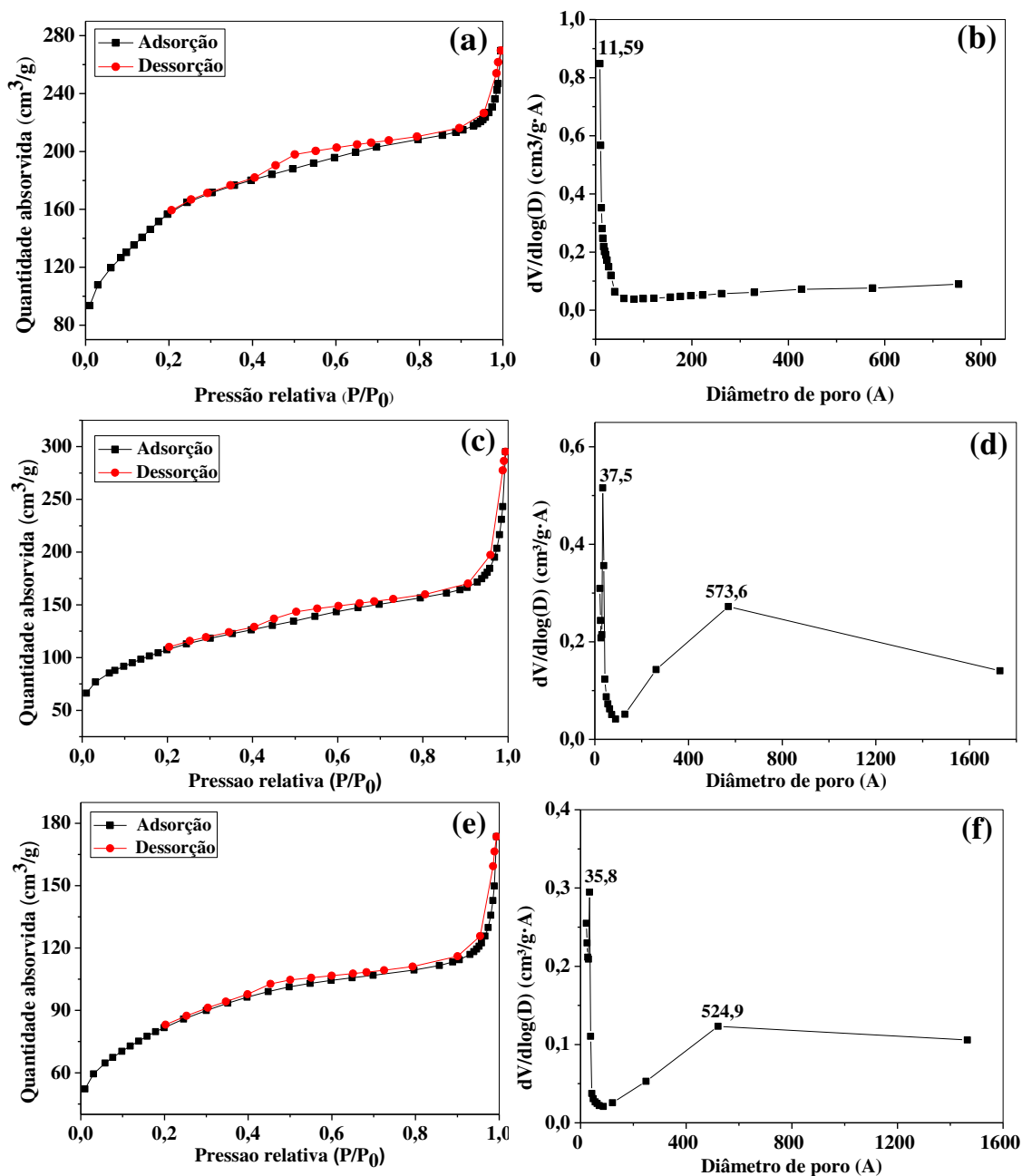
Amostras	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	D_p (Å)
5MoO ₃ HIB	574,00	560,50	13,50	0,3930	-	0,2658	17,23
10MoO ₃ HIB	386,77	332,76	54,01	0,3170	0,0205	0,2965	55,21
15MoO ₃ HIB	292,85	242,65	50,20	0,1860	0,0202	0,1658	43,89

Através da análise dos parâmetros texturais, Tabela 12, observou-se o comportamento textural dos catalisadores com diferentes teores de MoO₃. Nos parâmetros texturais para os suportes obtidos (Tabela 11) observou-se uma área específica de BET de 995,36 m²/g para o suporte micro-mesoporoso com 1% de zeólita MCM-22 e a medida que houve o aumento do teor de MoO₃ no suporte micro-mesoporoso ocorreu uma diminuição em todos os parâmetros texturais, isto é um indicativo de que com o aumento de MoO₃ na estrutura promove uma mudança parcial na estrutura porosa, adicionado a um aumento de massa pela unidade de área dentro do material. O decréscimo da superfície, também pode estar associado a um bloqueio de poros, devido a possível migração de MoO₃ para o interior dos poros.

Li *et al.* (2002) ao investigar a dispersão do MoO₃ no suporte mesoporoso MCM-41 observaram que a área superficial e o volume de poros diminuem quando aumenta o teor de MoO₃, além de uma redução no tamanho de poros. A pequena redução no tamanho dos poros em relação a MCM-41 sugere que o MoO₃ está provavelmente em estado disperso no sistema de canais da MCM-41. A área superficial e o volume de poros têm um declínio acentuado quando as proporções de MoO₃/MCM-41 são maiores.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores são ilustradas na Figura 36.

Figura 36. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (a) 5MoO₃MMP, (c) 10MoO₃MMP, (e) 15MoO₃MMP e gráfico de distribuição de diâmetro de poros (b) 5MoO₃MMP, (d) 10MoO₃MMP, (f) 15MoO₃MMP.



As isotermas, Figuras 36 (a, c, e) apresentaram perfis de sólidos mesoporosos (tipo IV). Na região compreendida em $P/P_0 < 0,2$ está relacionado com a adsorção do N₂ na monocamada, onde há a presença de microporos. Observou-se uma acentuação na curva no intervalo $P/P_0 = 0,2-1,0$ que indica a presença de mesoporos. Apresentam histereses do tipo H3, essas são geralmente encontradas em sólidos constituídos por agregados ou aglomerados de partículas que formam poros em forma de fenda, característico do

molibdênio na forma de MoO_3 . A introdução dos óxidos na estrutura do suporte não comprometeu o perfil da isoterma observado anteriormente para o suporte, pois continuou apresentando perfil do tipo 4.

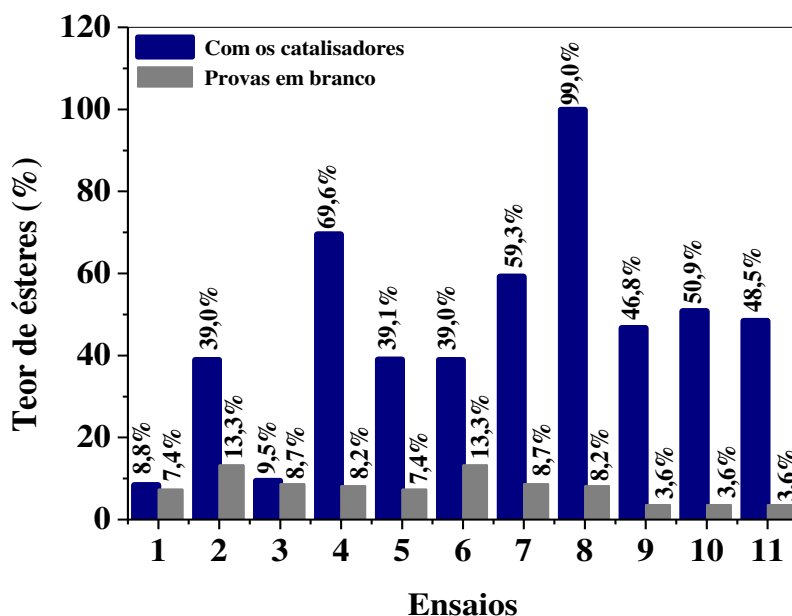
Nas Figuras 36 (b, d, f) observou-se a distribuição uniforme de tamanho de poros, a uniformidade dos poros é confirmada com a presença de um único pico na Figura 36 b em $d = 11,59 \text{ \AA}$ referente a poros microporosos e de dois picos em 36 (d e f), o primeiro de maior intensidade compreendido na região de $d \approx 35 \text{ \AA}$ referente a região mesoporosa, e o segundo, com menor intensidade para $d > 500 \text{ \AA}$ que caracteriza a região macroporosa.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

4.4.1 Conversão – Teor de éster

A Figura 37 apresenta as conversões do óleo de soja em ésteres metílicos nas reações realizadas nas condições definidas no planejamento experimental.

Figura 37. Teor de ésteres metílicos obtidos nas condições do planejamento experimental.



Os resultados obtidos mostraram que o catalisador do tipo $\text{MoO}_3/\text{MCM-22}/\text{MCM-41}$ quando aplicados em reações sob as baixas condições adotadas de tempo reacional e percentual de MoO_3 , ensaios 1 e 3, apresentaram baixas conversões, 8,8 e 9,5 %, respectivamente. De acordo com o diâmetro de poro do catalisador com 5% de MoO_3 de

(17 Å) obtido na adsorção de dessorção física de N₂, verifica-se uma menor presença de sítios ativos disponíveis e acessíveis as moléculas de triglicerídeos, visto que estas moléculas apresentam tamanhos maiores do que o diâmetro de poro do catalisador.

O tempo reacional de 1 hora não foi suficiente para transformar todas as moléculas de triglicerídeos em ésteres metílicos, visto que mesmo com o maior percentual de MoO₃ e maior temperatura, ensaio 7, o teor de éster obtido foi de 59,3 %. Em relação a esse aumento de conversão observa-se que o catalisador com 15% de MoO₃ possui um diâmetro de poro maior em relação ao catalisador com 5% de MoO₃, este diâmetro influencia na localização do óxido no suporte indicando que os mesmos podem estar ocupando posições em sítios que possuam maior interação com as moléculas de triglicerídeos. De acordo com Oliveira (2008), as moléculas de triglicerídeos possuem tamanhos que variam na faixa de 15 a 20 Å. E o diâmetro médio dos poros do catalisador com 15% de MoO₃ obtido através da adsorção física de N₂ é de 43,89 Å.

Em relação aos pontos centrais, ensaios 9, 10 e 11, a conversão de ésteres obtida foi maior do que os catalisadores com 5% de MoO₃ e tempo reacional de 1 hora. Este fato pode estar associado a uma maior interação do óxido com o suporte, o que tornou os sítios ativos acessíveis as moléculas de triglicerídeos. É possível perceber através da análise de fisissorção de nitrogênio que o catalisador com 10% de MoO₃ apresentou um aumento em relação ao diâmetro médio do poro de, aproximadamente, 3 vezes maior. Este fato confirma que o óxido apresentou uma boa dispersão sobre o suporte e favoreceu a conversão e o processo de difusão das moléculas de ésteres metílicos, visto que houve um aumento da conversão de 8,8 para 50%.

Observando os resultados apresentados na Figura 37 notou-se que os catalisadores com 5 e 15% de MoO₃ quando aplicado em maiores condições reacionais adotadas de temperatura e tempo, ensaios 4 e 8, o teor de éster foi de 69,6 e 99,0 %, respectivamente. Comparando-se o ensaio 8 que foi o de maior conversão com o ensaio 7 que possui as mesmas condições de temperatura e % de MoO₃, observa-se que dentre os fatores analisados o fator tempo reacional é o que mais influencia na conversão. Comparando a conversão entre os ensaios 6 e 8, observa-se o efeito positivo de uma maior temperatura reacional usando o mesmo catalisador. Porém quando os catalisadores com 5% e 15% de MoO₃, ensaios 2 e 6, foram usados no maior tempo reacional e em uma menor temperatura reacional os percentuais de conversões foram iguais de 39,0%, mesmo com a diferença significativa nas propriedades estruturais e texturais. Confirmando que dentre

os três fatores analisados, o % de MoO₃ é o que possui a menor influência na conversão de triglicerídeos.

Usando o catalisador do tipo MoO₃/MCM-22/MCM-41 apenas no ensaio 8 é que o teor de éster encontra-se acima do valor especificado pela ANP pelo método NBR 14598, > 96,5 %. Este ensaio utilizou os maiores valores das variáveis adotadas e em relação ao catalisador com 15% de MoO₃, este possui um diâmetro médio do poro de 43,89 Å, propriedade que favorece a transesterificação das moléculas de triglicerídeos.

Observa-se na Figura 37 que as provas em branco referentes aos ensaios utilizando catalisadores apresentaram valores baixos de teores de ésteres convertidos, este comportamento pode ser explicado pela falta de sítios ativos acessíveis as moléculas de triglicerídeos para que ocorra a reação de transesterificação.

4.4.2 Densidade, Viscosidade e Índice de acidez

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros obtidos do produto transesterificado produzido, e posteriormente comparado com as especificações de acordo com a resolução dada pela ANP N° 45 de 08/25/2014.

A viscosidade cinemática a 40 °C é uma das propriedades específicas do biodiesel de acordo com as normas da ANP e ASTM. Verificou-se que a viscosidade cinemática a 40 °C apresentou valor dentro do estabelecido quando utilizou-se a maior temperatura de reação e o maior percentual de MoO₃ no processo de obtenção de biodiesel, visto que, o teor de éster aumentou significativamente devido a uma maior quantidade de ácidos graxos convertidos. O aumento do teor de MoO₃ na estrutura do material micro-mesoporoso influencia/interfere no processo de obtenção de biodiesel, visto que, o teor de éster diminuiu e a viscosidade aumentou devido a quantidade de ácidos graxos não convertidos. Este fato pode ser atribuído a atividade da reação depender da razão n_{MoO_3}/n_A (n° de sítios ativos de MoO₃ acessíveis/ n° de sítios ácidos). Para baixo teor de MoO₃ (<10%) não há sítios óxidos suficientes para alimentar os sítios ácidos ativos do material micro-mesoporoso, por esse motivo, há uma aumento da atividade de acordo com o aumento da carga de MoO₃.

Tabela 13. Parâmetros específicos do produtos obtidos.

Ensaio	Densidade (Kg/m ³)	Viscosidade (mm ² /s)	Acidez (mgKOH/g)
Padrão	850,0 – 900,0	3,0-6,0	<0,50
1	913,8	23,48	0,7184
2	914,1	15,81	0,4818
3	909,1	14,43	0,7153
4	894,5	4,29	0,4754
5	913,5	15,50	0,4715
6	912,5	14,46	0,4749
7	885,3	6,40	0,4796
8	882,8	3,99	0,4798
9	897,7	8,17	0,4862
10	897,0	7,95	0,4785
11	897,0	8,04	0,4713

Valores expressos da média e do desvio padrão dos pontos centrais:

Média da densidade: $\bar{d} = 897,2 \text{ Kg/m}^3$.

Desvio padrão: (Ensaio 9) $d = + 0,5$; (Ensaio 10) $d = - 0,2$ e (Ensaio 11) $d = - 0,2$.

Média da viscosidade: $\bar{v} = 8,05 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Desvio padrão: (Ensaio 9) $v = + 0,12$; (Ensaio 10) $v = -0,10$ e (Ensaio 11) $v = - 0,01$.

Média do índice de acidez: $\bar{a} = 0,4787 \text{ mgKOH/g}$.

Desvio padrão: (Ensaio 9) $d = + 0,0075$; (Ensaio 10) $d = - 0,0002$ e (Ensaio 11) $d = -0,0074$.

A densidade a 20 °C para os ensaios 4, 7, 8, 9, 10 e 11 estão em conformidade com a resolução da ANP e são os ensaios que apresentaram maiores conversões de triglicerídeos em ésteres metílicos, ou seja, estruturas que apresentam menor comprimento de cadeia molecular. De acordo com Lôbo e Ferreira (2009) a densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes. Comparando a densidade entre os ensaios 4 e 8, as quais foram os que obteve-se um maior percentual de conversão observaram-se uns menores valores de densidades, corroborando que quanto maior o percentual de conversão menor será a densidade.

De acordo com a Tabela 13 quando utilizou-se os catalisadores na menor temperatura reacional, houve um aumento na viscosidade cinemática e na densidade do produto obtido evidenciando que a utilização de baixas temperaturas interfere no processo de obtenção do biodiesel. Verma e Sharma (2016) afirmam que a temperatura da reação também é um fator decisivo na produção de biodiesel. O aumento da temperatura é realizado para acelerar a reação e conseguir um maior rendimento, que pode ser devido à redução da viscosidade do óleo ao aumentar a temperatura, resultando em uma melhor mistura de óleo com álcool e uma separação mais rápida de glicerol do biodiesel.

Observou-se na Tabela 13 que alguns produtos obtidos apresentaram valores de índice de acidez dentro das especificações da ANP e outros apresentaram valores acima, esse fato pode estar associado tanto a ácidos graxos livres quanto a lixiviação do MoO_3 para o óleo obtido.

O óleo utilizado nas reações foi o óleo de soja refinado, o qual é um óleo com baixo índice de acidez e conseqüentemente um baixo teor de ácidos graxos livres. Então esses valores de acidez podem está fortemente associado a lixiviação do MoO_3 , essa lixiviação do MoO_3 para o óleo obtido pode afetar o índice de acidez do produto obtido, pois o alto estado de oxidação do Mo possibilita a sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry, dependendo das suas características físico-químicas.

Nos pontos centrais foram calculados a média e o desvio padrão da densidade e da acidez com o intuito de determinar a representatividade dos ensaios e expressar o grau de dispersão do conjunto de dados. Ou seja, o desvio padrão foi determinado para indicar o quanto o conjunto de dados é uniforme e como os valores de desvio padrão foram mais próximo de 0 confirmou-se a homogeneidade dos dados referentes a caracterização do óleo transesterificado obtido. Pois a adição do ponto central (PtCt) permite avaliar a variância do erro experimental quando experimentos não replicados nos pontos fatoriais forem realizados.

4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

O tratamento estatístico dos dados foi realizado para avaliar os efeitos das variáveis independentes (tempo reacional, temperatura reacional e percentual de óxido no catalisador) sobre a variável dependente (teor de ésteres), com um intervalo de confiança de 95% e 5% de probabilidade de erro.

A Tabela 14 apresenta os resultados extraídos da saída Minitab 17.0 para a ANOVA em que t = tempo, T = temperatura e p = % de MoO₃.

Tabela 14. ANOVA para planejamento fatorial 2³ + 3 PtCt.

Fontes de variação	Graus de liberdade (GL)	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado médio ajustado (QMA)	Valor de F	Valor de P
t	1	2151,68	2151,68	507,07	0,002
T	1	1590,48	1590,48	374,82	0,003
p	1	1534,58	1534,58	361,64	0,003
t*T	1	619,52	619,52	146,00	0,007
t*p	1	312,50	312,50	73,64	0,013
T*p	1	307,52	307,52	72,47	0,014
t*T*p	1	15,68	15,68	3,70	0,195
Curvatura	1	22,81	22,81	5,38	0,146
Erro residual	2	8,49	4,24		
Total	10	6563,26			
R² = 99,35%	R = 0,9935				

Analisando os valores do P-valor obtidos na ANOVA, Tabela 14, verificou-se que todos os fatores t, T e p e a interação entre dois fatores apresentaram valores menores que o nível de significância de 0,05. Portanto, possuem significância e influenciam na variável resposta, sendo o fator tempo reacional o que possui maior significância na variável resposta e os fatores temperatura reacional e percentual de MoO₃ possuindo o mesmo peso em relação a significância na variável reposta. Porém para a interação entre os três fatores t*T*p observou-se que o valor de P-valor é maior que o nível de significância de

0,05, demonstrado assim que não possuem significância e influencia na variável resposta. Para o teste da curvatura, observou-se que o valor de P é maior que 0,05, conclui-se então que não houve curvatura na região avaliada e o modelo adotado será o linear de primeira ordem.

Os coeficientes de regressão e as constantes não codificadas para prever o modelo linear completo para o percentual de conversão (%) são observados na Tabela 15.

Tabela 15. Coeficientes do modelo linear completo previsto.

Termos	Coeficientes
Constante	11,500
t	-1,100
T	-0,412
P	1,870
Tt	0,240
tp	-2,650
Tp	0,027
tTp	0,0112
PtCt	3,233

E o modelo não codificado que relaciona o percentual de éster convertido com as variáveis independentes é apresentado na Equação 14:

$$\% \text{ Éster} = 11,500 - 1,100 t - 0,412 T + 1,870 p + 0,240 t^*T - 2,650 t^*p + 0,027 T^*p + 3,233 PtCt \quad (14)$$

Esta equação revela como os fatores individuais ou a interação entre dois fatores afetam a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos através da reação da transesterificação do óleo de soja. Coeficientes de fator único na equação acima indicam o efeito do fator específico, enquanto coeficientes de dois fatores e termos de primeira ordem indicam a interação entre os dois fatores e um efeito linear, respectivamente. O sinal positivo representa um efeito sinérgico, enquanto um sinal negativo representa um efeito antagônico. Dentre os fatores e interações consideradas no modelo os fatores t e T,

e a interação tp foram os que apresentaram efeito antagônico, os demais fatores e interações apresentaram efeito sinérgico.

As conversões em ésteres metílicos tanto para o experimento quanto as previstas pelo modelo são observados na Tabela 16.

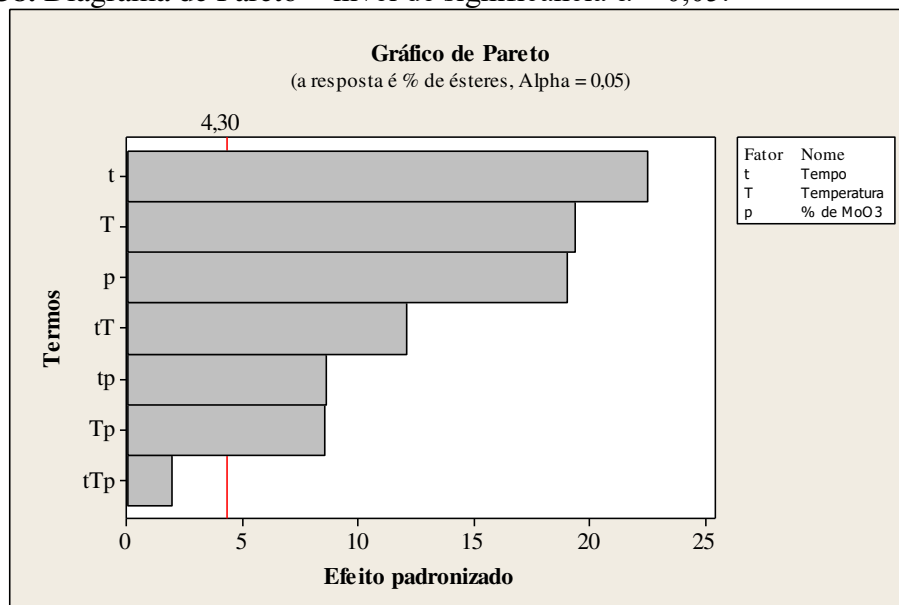
Tabela 16. Percentuais de ésteres metílicos experimentais e de acordo com o modelo.

Ensaio	Valores observados (%)	Valores estimados (%)	Erro
1	8,5	8,3	0,2
2	39,0	38,6	0,4
3	9,5	9,2	0,3
4	69,6	69,0	0,6
5	39,1	38,5	0,6
6	39,0	38,7	0,3
7	59,3	58,4	0,7
8	99,0	98,2	0,8
9	46,8	47,9	-1,1
10	50,9	47,9	3,0
11	48,5	47,9	0,6

Na Tabela 16, observou-se que o modelo linear adotado representa os dados experimentais de forma satisfatória visto que os resultados de percentuais de ésteres metílicos obtidos pelo modelo foram próximos aos percentuais obtidos experimentalmente, apresentando uma pequena subestimativa dos valores. Conforme o valor de $R^2 = 99,35\%$ obtido na ANOVA, indica que a porcentagem de variação na resposta é explicada pelo modelo e se ajusta aos dados. Para avaliar a adequabilidade (qualidade) do ajuste realizado, é necessário verificar se as hipóteses de normalidade e variância constante dos resíduos são satisfeitas. Essa avaliação do ajuste é realizada por meio dos gráficos de Pareto, normal dos efeitos padronizados e resíduos versus variável resposta.

O diagrama de Pareto, Figura 38, ilustra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos.

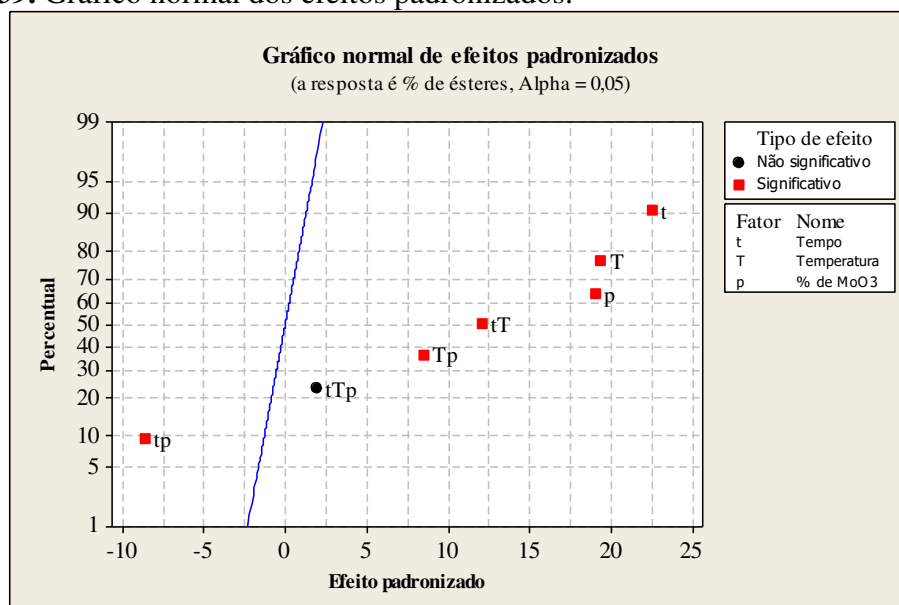
Figura 38. Diagrama de Pareto - nível de significância $\alpha = 0,05$.



Com o diagrama de Pareto, Figura 38, pode-se verificar que todos os fatores (t, T e p) influenciaram significativamente na variável dependente, ratificando o valor oriundo do teste do P-valor. O diagrama também informa o grau de significância desses fatores e interações para a conversão. Dessa forma, o fator t apresentou maior influência nos resultados de conversão, corroborando os resultados obtidos na ANOVA, Tabela 14.

A Figura 39 ilustra o gráfico normal dos efeitos padronizados que mostra se os dados seguem uma distribuição normal.

Figura 39. Gráfico normal dos efeitos padronizados.

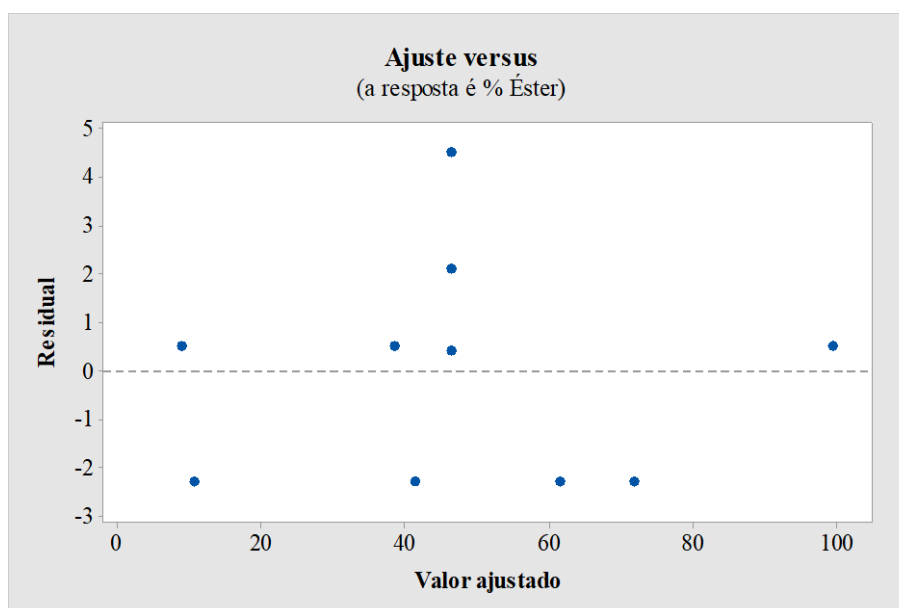


O gráfico de probabilidade normal dos efeitos determinam a magnitude, a direção e a importância dos efeitos. Neste gráfico, Figura 39, os principais efeitos dos fatores t, T e p são estatisticamente significativos no nível de 0,05, pois os efeitos estão além de 0. Os pontos do gráfico apresentam cor e forma que indicam efeitos estatisticamente significativos, no gráfico a cor e a forma dos pontos diferem entre efeitos estatisticamente significativos e estatisticamente insignificantes.

Além disso, o gráfico indica a direção do efeito. Todos os fatores (t, T e p) tem um efeito padronizado positivo, quando o fator muda do nível baixo para o nível alto, a resposta aumenta. A interação (tp) tem efeito padronizado negativo, quando o tempo e o percentual de MoO₃ no catalisador aumentam, a resposta diminui.

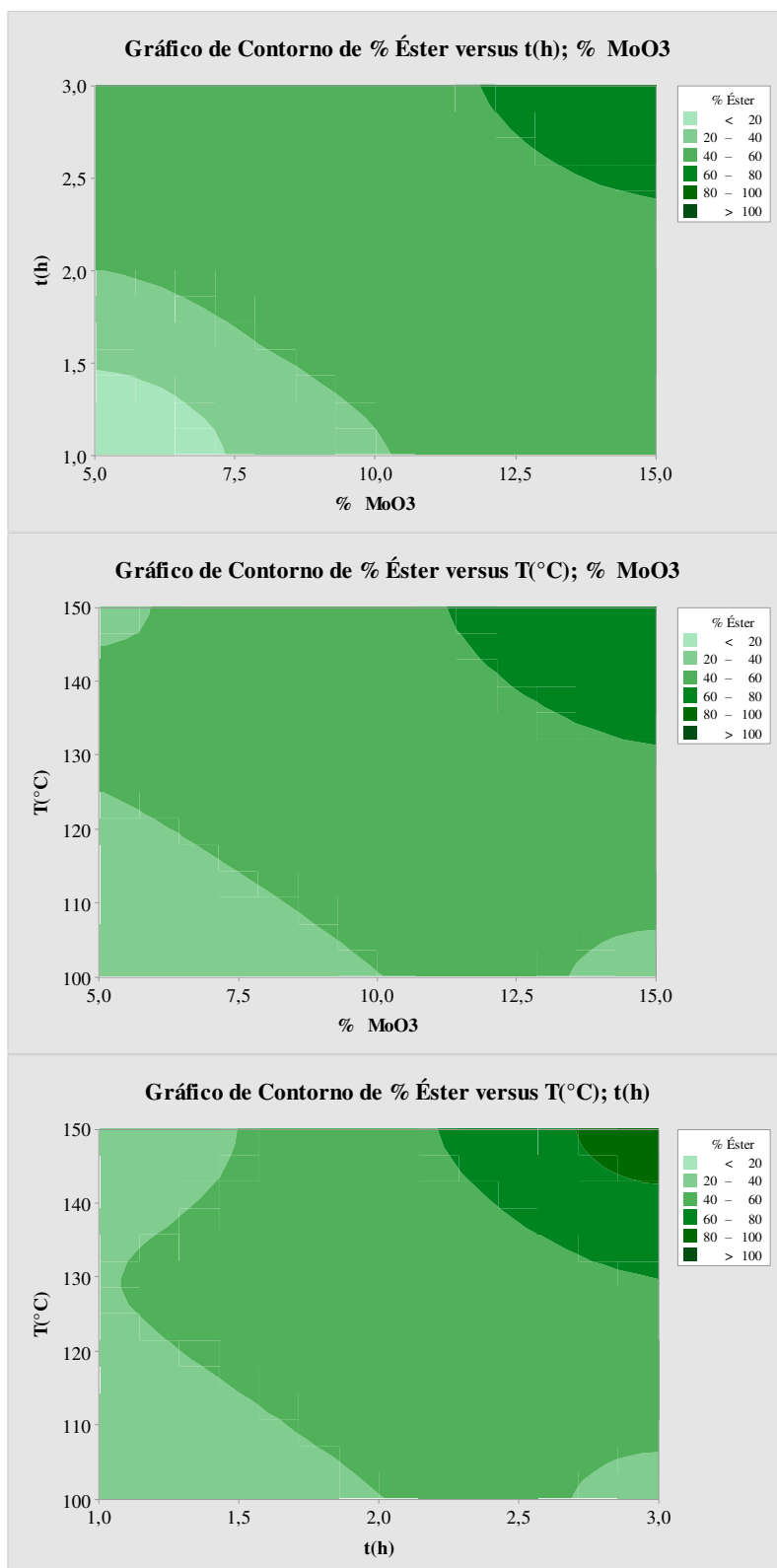
A Figura 40 ilustra o gráfico de resíduos versus variáveis, no caso exibe os resíduos versus a variável resposta.

Figura 40. Gráfico de resíduos versus variável resposta.



No gráfico, Figura 40, observou-se um comportamento satisfatório, pois os resíduos negativos e positivos estão distribuídos uniformemente e a faixa de pontos estão em torno de zero. O gráfico é ausente de tendências, pois ele não apresentou forma de sino, arco duplo ou concentração de pontos em regiões específicas do gráfico. Através da análise dos resíduos constatou-se que a função de regressão é linear e que a distribuição da variável resposta possui variância constante para quase todos os valores de X (homocedasticidade), exceto um ponto central. A Figura 41 ilustra os gráficos de contornos, no caso exibem o percentual de ésteres versus duas variáveis independentes.

Figura 41. Gráficos de contornos que correlacionam (a) a temperatura e o % de MoO_3 (b) o tempo e o % de MoO_3 e (c) a temperatura e o tempo reacional, com o percentual de ésteres metílicos convertidos.

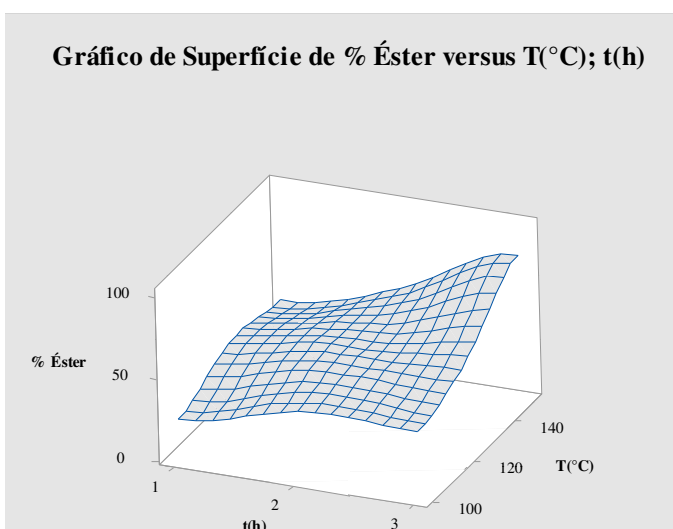
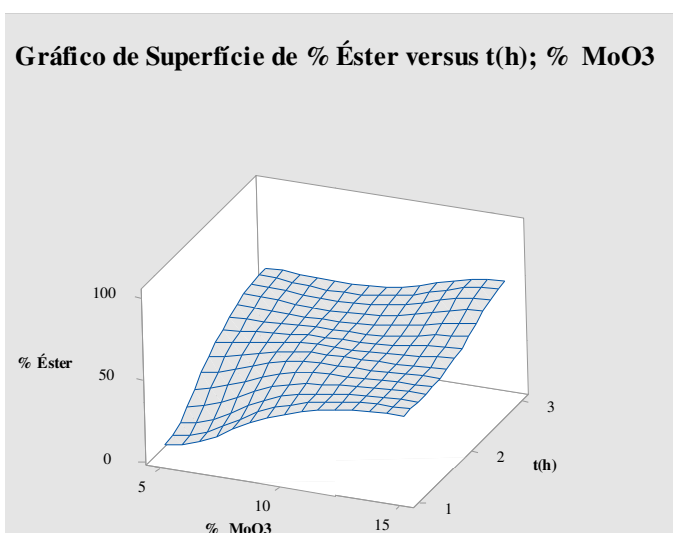
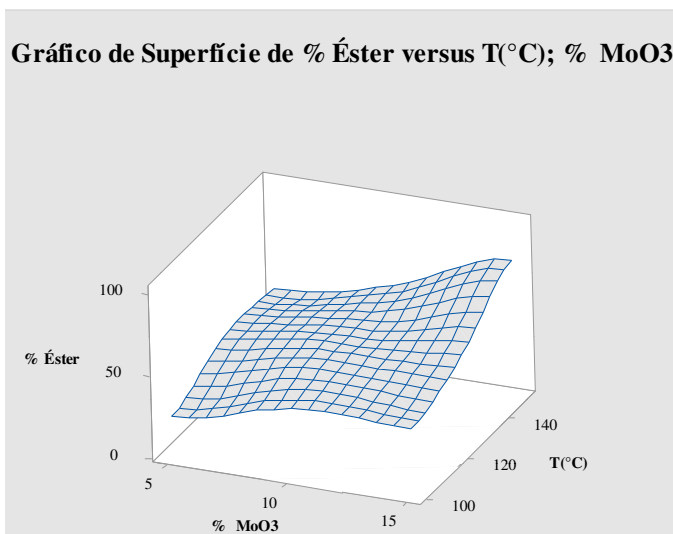


Após analisar a Figura 41 (a, b e c) verificou-se que as maiores conversões ocorreram acima das condições reacionais do ponto central. De acordo com o gráfico de contorno que relaciona o tempo e o %MoO₃, Figura 41 (a), as condições para obtenção de % ésteres metílicos são utilizando o tempo de 2,5 h e 12 % de MoO₃. Conforme a Figura 41 (b) que correlaciona a temperatura com o %MoO₃ observou-se que as melhores condições de obtenção de ésteres metílicos são acima de 130 °C utilizando 11 % de MoO₃. Já em relação a Figura 41 (c), que relaciona o tempo e a temperatura reacional observou-se que as condições reacionais favoráveis são utilizando tempo acima de 2,7 h e temperatura de 140 °C. Esse resultado só ratifica a ideia de que os catalisadores ácidos desempenham com mais eficiência a sua função catalítica, quando submetidos a temperaturas elevadas e com catalisadores que possuem mais sítios ácidos ativos. Tanto é que a região onde se tem as menores conversões, são aquelas cujas temperaturas são as mais baixas, nesse caso, 100 °C, 2 horas e 10 de %MoO₃.

Chitsaz et al. (2018), otimizaram o processo de cavitação hidrodinâmica da produção de biodiesel por metodologia de superfície de resposta. Utilizando os gráficos de contornos para este processo, concluíram que as condições ótimas para a produção de biodiesel foram obtidas pela relação molar óleo/metanol de 1:6, 1,1% em massa de hidróxido de potássio, pressão de entrada a 3,27 bar e tempo de reação de 8 min. E o maior rendimento (%) no experimento e no modelo foi de $95,6 \pm 0,8\%$ e $97,56\%$, respectivamente. Comparando esses resultados com os obtidos nesta pesquisa, observou-se que quando são utilizados catalisadores heterogêneos as condições reacionais adotadas são superiores as condições quando utilizados catalisadores homogêneos, visto que só foram obtidas conversões superiores a especificada pela ANP utilizando uma relação molar óleo/metanol de 1:20, 3% em massa de MoO₃/MCM-22-MCM-41, tempo reacional de 2,7 horas e a temperatura reacional acima de 140 °C.

A Figura 42 ilustra os gráficos de superfície de resposta versus as variáveis independentes.

Figura 42. Gráficos de superfície de resposta que correlaciona (a) a temperatura e % de MoO_3 (b) o tempo e % de MoO_3 e (c) a temperatura e tempo, com o percentual de ésteres metílicos convertidos.



Os efeitos dos percentuais de MoO_3 no percentual de conversão de ésteres metílicos, para os catalisadores em estudo são mostrados nas Figuras 42 (a) e (b). Os números e a Tabela 17 indicam que, mantendo todos os outros parâmetros operacionais constantes, quando a concentração é aumentada de 5 para 15 %, o percentual de ésteres aumentou em mais de 30%. Esse aumento provavelmente é atribuído a um maior quantidade de sítios ativos disponíveis para que ocorra a reação de transesterificação e um aumento de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos.

No presente trabalho, os experimentos gerais foram realizados em uma faixa de temperatura de 100 a 150 °C. O efeito da temperatura de reação no percentual de conversão de ésteres metílicos é observado nas Figuras 42 (a) e (c). Como pode ser observado o percentual de ésteres metílicos aumentou significativamente para um tempo de reação constante de 3 horas e percentual de 15% de MoO_3 . No entanto, em temperatura reacional de 100 °C gerou um percentual de ésteres metílicos convertidos muito menor. Isto pode ser atribuído ao fato de que esta temperatura é baixa para ser adotada em reação de transesterificação por catálise heterogênea.

Os efeitos dos tempos reacionais no percentual de conversão de ésteres metílicos que foram investigados são observados nas Figuras 42 (a) e (b). O aumento do tempo reacional de 1 para 3 horas rendeu um maior percentual de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, tanto quanto foi correlacionado com o % de MoO_3 , quanto com a temperatura reacional, evidenciando a influência de que maiores tempos reacionais são necessários para que todas as moléculas de triglicerídeos se transformem em ésteres metílicos e que não ocorra a formação de diglicerídeos, monoglicerídeos e ou ácidos graxos livres no produto final.

Anwar et al. (2018), otimizaram a produção e avaliação da qualidade do biodiesel de mamão (*Carica papaya*) com metodologia de superfície de resposta, ao qual utilizaram a análise estatística no Minitab 17 e a otimização experimental foi obtida por meio da análise de variância (ANOVA). Com base nos resultados obtidos, os parâmetros ótimos do processo de transesterificação foi a uma velocidade de agitação de 600 rpm, 60 minutos, razão de metanol:óleo 10:1, concentração de KOH de 1% e temperatura de 45 °C. Nestas condições de reação, o rendimento previsto e experimental do biodiesel foi de 96,12% e 96,48%, respectivamente. Comparando-se a temperatura reacional adotada por estes autores com a da referida pesquisa observou-se que quando são utilizados catalisadores heterogêneos temperaturas elevadas devem ser adotadas para uma maior

conversão, visto que mesmo quando foi utilizada a temperatura reacional de 100 °C o percentual de conversão obtido nesta pesquisa foi baixo, próximo de 9,5%.

Elango et al. (2019), avaliaram o catalisador homogêneo KOH na transesterificação do óleo de mamona para produção de biodiesel. A razão molar na produção de biodiesel foi otimizada pelo método convencional, seguido pelo método de desenho composto central baseado em estatística. De acordo com os resultados experimentais otimizados, o rendimento máximo de 94,9% de FAME foi obtido a 60 °C, com 1,25% de catalisador e razão de óleo:metanol de 1:12 e 60 min de reação, o que estava de acordo com o rendimento previsto (93,7 %). Comparando-se as condições reacionais adotadas por estes autores com a da referida pesquisa observou-se que quando são utilizados catalisadores homogêneos uma maior conversão é obtida utilizando menores condições reacionais.

Latcubugata et al. (2018), avaliaram o óxido de cálcio (CaO) como catalisador heterogêneo para a transesterificação do óleo de palma em biodiesel. Utilizaram o delineamento estatístico de 3 níveis e 3 fatores Box-Behnken para analisar e otimizar a produção de biodiesel em relação ao rendimento percentual de ésteres metílicos (FAME). O rendimento máximo de biodiesel de 93,5% foi alcançado a 65 °C, com uma relação molar de metanol para óleo de 15: 1, 6% em peso de catalisador durante 4 horas de reação. As condições reacionais adotadas a aplicação do CaO já são superiores do que quando são utilizados os catalisadores homogêneos do tipo KOH, essas condições reacionais são mais próximas das adotadas em estudo.

5. *Conclusão*

5 CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos propostos apresentados, conclui-se que:

- A partir das propriedades estruturais verifica-se que o método de semente seguido de uma recristalização pode ser utilizado para obtenção de materiais micro-mesoporosos do tipo MCM-22/MCM-41;
- A análise termogravimétrica indica que a temperatura de calcinação para completa remoção do direcionador orgânico da estrutura micro-mesoporosa e decomposição dos sais e formação do trióxido de molibdênio é de até 550 °C;
- Mediante as propriedades estruturais e morfológicas foram identificados os picos característicos da formação do trióxido de molibdênio e hastes alongadas, respectivamente;
- A migração do trióxido de molibdênio para o interior dos poros reduziu os parâmetros texturais da estrutura micro-mesoporosa;
- Para as reações de transesterificação metílica utilizando o catalisador MoO₃/MCM-22/MCM-41, as condições reacionais ótimas foram a temperatura de 150 °C, utilizando o catalisador com 15% de MoO₃ e tempo reacional de 3 horas;
- Pela análise do valor de P e o gráfico de Pareto, com o nível de significância de $\alpha = 0,05$, o fator tempo reacional foi a variável que mais influenciou significativamente a variável resposta (percentual de ésteres metílicos convertidos). Concluiu-se também que não houve curvatura na região avaliada, portanto o modelo obtido é preditivo para o ajuste dos dados nas condições estudadas.
- De acordo com a análise do gráfico de contorno e de superfície de resposta foi possível perceber que a maior conversão em ésteres metílicos foi superior ao valor estabelecido pela ANP (>96,5%) e ocorreu nas maiores condições reacionais.

Referências

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, A. **[V,AI]-MCM-22 – Um catalisador redox bifuncional**. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2006.
- ALMEIDA, T. S. **Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-manso por metanólise e etanólise empregando diversos catalisadores**. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Ilha Solteira, 2016.
- ANWAR, M.; RASUL, M. G.; ASHWATH, N. **Production optimization and quality assessment of papaya (Carica papaya) biodiesel with response surface methodology**. Energy Conversion and Management, v. 156, p. 103-112, 2018.
- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBANUTO, T. J. **A review of current technology for biodiesel production: State of the art**. Biomass and Bioenergy, v. 61, p. 276-297, 2014.
- AVILA, C. A. U. **Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de los catalizadores Mo y Co-Mo soportados en aluminas modificadas con Titania-Circonia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia de Processos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana – México, 2008.
- BAHAREH, A. T. M.; SONIA, E.; UMEMA, K.; REMBERT, D. W.; JOHN, R. R. **A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts**. Advances in Catalysis, v. 61, p. 1-33, 2017.
- BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais**. Doutorado em Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2012.
- BASKAR, G.; AISWARYA, R. **Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 57, p. 496-504, 2016.

BASKARAN, T.; JOSHI, A.; KAMALAKAR, G.; SAKTHIVEL, A. **A solvent free method for preparation of β -amino alcohols by ring opening of epoxides with amines using MCM-22 as a catalyst.** Applied Catalysis A: General, v. 524, p. 50-55, 2016.

BASTON, E. P. **Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre γ -Alumina ou Al-MCM-41 – Avaliação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, 2007.

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

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. **Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry.** Talanta, v. 76, p. 965-977, 2008.

BORGES, K. A.; SQUISSATO, A. L.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B.; BATISTA, A. C. F.; SILVA, T. A.; VIEIRA, A. T.; OLIVEIRA, M. F.; TERRONES, M. G. H. **Homogeneous catalysis of sybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison.** Energy, v. 67, p. 569-574, 2014.

BOSE, S.; DAS, C. **Preparation, characterization, and activity of γ -alumina-supported molybdenum/cobalt catalyst for the removal of elemental sulfur.** Applied Catalysis A: General, v. 512, p. 15-26, 2016.

BRAGA, R. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M.; FREITAS, J. C. O.; SANTIAGO, R. C. **Kinetic study of template removal of MCM-41 derived from rice husk ash.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 111, p. 1013-1018, 2013.

CALADO, V.; MONTGOMERY D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica.** 1 ed. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CALDEIRA, V. P. S. **Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD.**

Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal, 2013.

CARRIÇO, C. S. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW.** Dissertação (Mestre em Química), Departamento de Química, Universidade Federal da Bahia – Salvador, 2012.

CARRIÇO, C. S.; CRUZ, F. T.; SANTOS, M. B.; OLIVEIRA, D. S.; PASTORE, H. O.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. **MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein.** *Journal of Catalysis*, v. 334, p. 34-41, 2016.

ČEJKA, J.; Centi, G.; Pariente, J. P.; Roth, W. J. **Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems.** *Catalysis Today*, v. 179, p. 2-15, 2012.

CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; CASTILHOS, F. **Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide.** *Fuel*, v. 212, p. 101-107, 2018.

CHAUDHARI, R. V. **Chapter 2 - Fundamentals of Homogeneous Catalysis. Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals.** p. 17-39, 2016.

CHITSAZ, H.; OMIDKHAH, M.; GHOBADIAN, B.; ARDJMAND, M. **Optimization of hydrodynamic cavitation process of biodiesel production by response surface methodology.** *Journal of Environmental Chemical*, v. 6, p. 2262-2268, 2018.

CORIOLOANO, A. C. F.; SILVA, C. G. C.; COSTA, M. J. F. PERGHER, S. B. C.; CALDEIRA, V. P. S.; ARAUJO, A. S. **Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 172, p. 206-212, 2013.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; PERGHER, S. B. C. **Delaminated zeolites: Combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses.** *Journal of Catalysis*, v. 186, p. 57-63, 1999.

CORMA, A.; DIAZ, U.; FORNES, V.; GUIL, J. M.; MARTINEZ-TRIGUERO, J.; CREYGHTON, E. J. **Characterization and catalytic activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2.** *Journal of Catalysis*, v. 191, p. 218-224, 2000.

COSTA, P. P. K. G. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. ISSN 2177-4439;07.

CRUZ, F. T.; CARDOSO, D. **Catalytic transesterification using a silica hybrid containing encapsulated polyacrylates**. Applied Catalysis A: General, v. 548, p. 83-88, 2017.

CUBILLAS, P.; ANDERSON, M. W. **Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation**. Zeolites and catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, v. 1, cap. 1, p. 1-55, 2010.

CUI, Y.; ZHAO, Y.; CHEN, H.; WEI, K.; NI, S.; CUI, Y.; SHI, S. **First-Principles Study of MoO₃/Graphene Composite as Cathode Material for High-Performance Lithium-Ion Batteries**. Applied Surface Science, v. 433, p. 1083-1093, 2018.

DAI, Y. M.; WU, J. S.; CHEN, C. C.; CHEN, K. T. **Evaluating the optimum operating parameters on transesterification reaction for biodiesel production over a LiAlO₂ catalyst**. Chemical Engineering Journal, v. 280, p. 370-376, 2015.

DEBECKER, D. P.; STOYANOVA, M.; RODEMERCK, U.; GAIGNEAUX. **Preparation of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ metathesis catalysts via wet impregnation with different Mo precursors**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 340, p. 65-76, 2011.

DEGHANI S.; HAGHIGHI, M. **Sono-sulfated zirconia nanocatalyst supported on MCM-41 for biodiesel production from sunflower oil: Influence of ultrasound irradiation power on catalytic properties and performance**. Ultrasonics Sonochemistry, v. 35, p. 142-151, 2017.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. **On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 90, p. 73-80, 2006.

DING, H.; YE, W.; WANG, Y.; WANG, X.; LI, L.; LIU, D.; GUI, J.; CANÇÃO, C.; JI, N. **Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids**. Energy, v. 144, p. 957-967, 2018.

DIXIT, L.; RAO, T. S. R. P. **Spectroscopy in the measurements of acido-basic properties of solids**. Applied Spectroscopy Reviews, v. 4, p. 369-472, 1996.

DU, L. J.; YI, L.; YE, L. H.; CHEN, Y. B.; CAO J.; PENG, L. Q.; SHI, Y. T.; WANG, Q. Y.; HU, Y. H. **Miniaturized solid-phase extraction of macrolide antibiotics in honeyand bovine milk using mesoporous MCM-41 silica as sorbent.** Journal of Chromatography A, v. 1537, p. 10-20, 2018.

DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. **Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides.** Energy & Environmental Science, v. 2, p. 1258-1265, 2009.

ELANGO, R. K.; SATHIASIVAN, K.; MUTHUKUMARAN, C.; THANGAVELU, V.; RAJESH, M. TAMILARASAN, K. **Transesterification of castor oil for biodiesel production: Process optimization and characterization.** Microchemical Journal, v. 145, p. 1162-1168, 2019.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, v. 18, p. 19-23, 2005.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestre em Química), Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2006.

GARCIA, L. S. **Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades da zeólita MCM-22.** Dissertação (Mestre em Química), Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, 2008.

GARNICA, J. A. G. **Determinação experimental dos dados cinéticos da reação de transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – São Paulo, 2009.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A. MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** *Química Nova*, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

GIANETTO, G. **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales.** 1. Ed., Caracas, Ed. Edit – Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p. ISBN 980-00-0392-4.

GONG, J.; MA, X.; WANG, S.; LIU, M.; YANG, X.; XU, G. **Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over MoO₃/SiO₂ catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 207, p. 215-220, 2004.

GONZÁLEZ, G. P. **Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis.** Tese (Doutorado em Ciências Químicas), Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia - Valencia, 2010.

GRABCZYK, A. W.; WÓJTOWICZ, M.; JANKOWSKI, A.; GABRIEC, E.; KUBICA, P. MUSIOL, M.; SOBOTA, M. **Synthesis, characterization, and gas permeation properties of thermally rearranged poly(hydroxymide)s filled with mesoporous MCM-41 silica.** *Polymer*, v. 158, p. 32-45, 2018.

GRANDO, S. R. **Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas.** Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, 2014.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A.; MOULINJ, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: the role of aluminium as a pore-directing agent.** *Chemistry – A European Journal*, v. 11, p. 4983-4994, 2005.

GURDAK, A.W.; SOBCZAK, I.; GRZELAK, K.; ZIOLEK, M.; HARTFELDER, U.; BOKHOVEN, J.A. **The role of pillaring in MCM-22 on the dispersion of noble metals and catalytic activity.** *Materials Research Bulletin*, v. 76, p. 169-178, 2016.

HAW, J. F. **Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis.** *Physical Chemistry Chemical physics*, v. 4, p. 5431-5441, 2002.

HERNANDO, H.; FERMOSO, J.; HERNÁNDEZ, C.O.; OPANASENKO, M. PIZARRO, P.; CORONADO, J.M.; CEJKA, J.; SERRANO, D.P. **Performance of MCM-22 zeolite for the catalytic fast-pyrolysis of acid washed wheat straw.** *Catalysis Today*, v. 304, p. 30-38, 2018.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. **Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, p. 3217-3246, 2006.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. **Biodiesel from vegetable oils**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 446-471, 2014.

IZA – SC. Structure Commission of the International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures. **Framework Type MWW**, 2017.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações**. *Química Nova*, v. 28, p. 121-128, 2005.

KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. **Chapter 1 - Introduction to Catalysis. Interface Science and Technology**. v. 27, p. 1-21, 2019.

KELLER, U. J.; STAUDT, R. **Gas adsorption equilibria**. 1 ed. Estados Unidos: Springer, 2005.

KHATIB, S. J. **Catalizadores de óxidos de metales de transición (Mo, V, Cr) soportados en γ -alúmina para deshidrogenación oxidativa de propano**. Tese (Doutorado em Ciências Químicas), Departamento de Química-Física Aplicada, Universidad Autonoma de Madrid – Madrid, 2007.

KITANO, T.; OKAZAKI, S.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. **Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.371, p.21-28, 2013.

KLOESTRA, K. R.; ZANDBERGEN, H. W.; JANSEN, J. C.; BEKKUM, H. V. **Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasita**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 6, p. 287-293, 1996.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

KOLLÁR, M.; MIHÁLYI, R. M.; BORBÉLY, G. P.; VALYON, J. **Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 99, p. 37-46, 2007.

LAFORGE, S.; MARTIN, D.; PAILLAUD, J. L.; GUISET, M. **m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reaction**. *Journal of Catalysis*, v. 220, p. 92-103, 2003.

LATCHUBUGATA, C. S.; KONDAPANENI, R. V.; PATLURI, K. K.; VIRENDRA, U.; VEDANTAM, S. **Kinetics and optimization studies using Response Surface Methodology in biodiesel production using heterogeneous catalyst.** Chemical Engineering Research and Design, v.135, p. 129-139, 2018.

LAVIOLA, B. G.; RODRIGUES, E. V.; ALVES, A. A.; CONCEIÇÃO, L. D. H. C. S.; BRAGA, M. F.; JUNQUEIRA, N. T. V. **Potencial do pinhão manso e de palmeiras para a diversificação de matéria-prima na produção de biodiesel.** Biodiesel no Brasil: Impulso tecnológico. v. 1, cap. 6, 2016.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas.** Tradução da 3ª ed., Editora Blucher, 2000.

LI, H.; HE, S.; MA, K.; WU, Q.; JIAO, Q.; SUN, K. **Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5.** Applied Catalysis A: General, v. 450, p. 152-159, 2013.

LI, B.; SONG, H. Y.; DENG, Z. P.; HUO, L. H.; GAO, S. **Novel sensitive amperometric hydrogen peroxide sensor using layered hierarchical porous α -MoO₃ and GO modified glass carbon electrode.** Sensors and Actuators B: Chemical, v.288, p.641-648, 2019.

LI, X.; TONG, D.; HU, C. **Efficient production of biodiesel from both esterification and transesterification over supported SO₄²⁻-MoO₃-ZrO₂-Nd₂O₃/SiO₂ catalysts.** Journal of Energy Chemistry, v. 24, p. 463-471, 2015.

LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S. **Investigation of the dispersion of MoO₃ onto the support of mesoporous sílica MCM-41.** Applied Catalysis A: General, v. 236, p. 163-171, 2002.

LIU, H.; YIN, C.; LI, H.; LIU, B.; LI, X.; CHAI, Y.; LI, Y.; LIU, C. **Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel-copper-molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel.** Fuel, v. 129, p. 138-146, 2014.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Química Nova, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

MA, X.; ZHOU, D.; CHU, X. LI, D.; WANG, J.; SONG, W.; XIA, Q. **Highly selective isomerization of biomass β -pinene over hierarchically acidic MCM-22 catalyst.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 237, p. 180-188, 2017.

MARQUES, A. L. S. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado.** Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Campinas, UEC, 2000.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras moleculares mesoporosas - Selecionando as moléculas por seu tamanho.** *Química Nova*, p. 25-34, 2001.

MÉNDEZ, F. J.; LÓPEZ, O. E. F; BOKHIMI, X.; CASADOS, D. A. S; ALARCÓN, L. E.; KLIMOVA, T. E. **Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, p. 479-491, 2017.

MOHAMMADNEZHAD, G.; ABAD, S.; SOLTANI, R.; DINARI, M. **Study on thermal, mechanical and adsorption properties of aminefunctionalized MCM-41/PMMA and MCM-41/PS nanocomposites prepared by ultrasonic irradiation.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 39, p. 765-773, 2017.

MONTEIRO, A. R. C. **Aplicação de Zeólitos Modificados por Dessilicação à Catálise Bifuncional.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, ISEL, Instituto Superior de Engenharia Química – Lisboa, 2010.

MONTGOMERY, D. C; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros.** 4 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2009.

MORAIS, L. A. **Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41.** Dissertação (Mestre em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal, 2012.

NAVAS, M. B.; LICK, I. D.; BOLLA, P. A.; CASSELA, M. L.; RUGGERA, J. F. **Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel.** *Chemical Engineering Science*, v. 187, p. 444-454, 2018.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. **Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo.** Revista Virtual de Química, v. 9, p. 1184-1215, 2017.

OLIVEIRA, N. A. **Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestre em Química Analítica), Departamento de Química, Universidade de São Paulo – São Paulo, 2008.

ORDOMSKY, V. V.; MURZIN, V. Y.; MONAKHOVA Y. V.; IVANOVA, I. I. **Nature, strength and accessibility of acid sites in micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of zeolite BEA.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 105, p. 101-110, 2007.

PALOSCHI, R. S. **Acoplamento não Oxidativo de Metano sobre Metais Suportados em Sólidos Microporosos.** Tese (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2002.

PARIENTE, J. P.; DÍAZ, I.; AGÚNDEZ, J. **Organising disordered matter: strategies for ordering the network of mesoporous materials.** Comptes Rendus Chimie, v.8, p.569-578, 2005.

PARTICLE TECHNOLOGY LABS. **Mesopore Measurement.** Estados Unidos, 2018. Disponível em: <<https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/gas-adsorption-porosimetry-analyses/mesopore-measurement>>. Acesso em: 4 jun. 2018.

PÉREZ-RAMIREZ, J.; CHRISTENSEN, C. H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; GROEN, J. C. **Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design.** Chemical Society Reviews, v.37, p. 2530-2542, 2008.

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. **Preparación y caracterización de la zeólita MCM-22 y de su precursor laminar.** Química Nova, v.26, p.795-802, 2003.

PINNA, F. **Supported metal catalyst preparation.** Catalysis Today, v. 41, p. 129-137, 1998.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; RANGEL, E. T. **Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas.** Armazenagem e uso do biodiesel: problemas associados e formas de controle. v. 1, cap. 1, 2016.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **History and policy of biodiesel in Brazil.** Energy Policy, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

PROKESOVÁ, P.; S. MINTOVA, S.; CEJKAB, J.; BEINA, T. **Preparation of nanosized micro/mesoporous composites.** Materials Science and Engineering C, v. 23, p. 1001-1005, 2003.

RANI, V. R.; KISHAN, M. R.; KULKARNI, S. J.; RAGHAVAN, K. V. **Immobilization of metalloporphyrin complexes in molecular sieves and their catalytic activity.** Catalysis Communications, v. 6, p. 531-538, 2005.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de produção de biodiesel.** Revista Virtual de Química, v. 3, p. 385-405, 2011.

RAMOS, F. S. O.; PIETRE, M. K.; PASTORE, H. O. **Lamellar zeolites: an oxymoron?** RSC Advances, v. 3, p. 2084-2111, 2013.

ROSS, J. R. H. **Chapter 1 - An Introduction to Heterogeneous Catalysis and Its Development Through the Centuries—Chemistry in Two Dimensions. Contemporary Catalysis, Fundamentals and Current Applications.** p. 3-38, 2019.

RYCZKOWSKI, J.; GOWOREK, J.; GAC, W.; PASIECZNA, S.; BOROWIECKI, T.; **Temperature removal of templating agente from MCM-41 silica materials.** Thermochemica Acta, v. 434, p. 2-8, 2005.

RUBIN, M. K.; CHU, P. **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use.** U.S. Patent, v.4, p. 959, 325, 1990.

SAMART, C.; KARNJANAKOM, S.; CHAIYA C.; REUBROYCHAROEN, P.; SAWANKKEAW, R.; CHAROENPANICH, M. **Statistical optimization of biodiesel production from para rubber seed oil by SO₃H-MCM-41 catalyst.** Arabian Journal of Chemistry, v. 8, p. 1-9, 2015.

SANKARANARAYANAN, T. M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVASANKER, S. **Transesterification of sunflower oil over MoO₃ supported on alumina.** Applied Catalysis A: General, v. 409-410, p. 239-247, 2011.

SANTANA, J. C.; MACHADO, S. W.; SOUZA, M. J.; PEDROSA, A. M. **Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41.** Química Nova, v. 38, p. 321-327, 2015.

SANTANA, J. C. **Desenvolvimento de materiais Micro-mesoporosos micromesoporoso, do tipo ZSM-12/ MCM-41 para utilização no craqueamento de frações de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe – São Cristóvão, 2014.

SANTOS, M. B.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. **Oxidative dehydration of glycerol over alternative H,Fe-MCM-22 catalysts: Sustainable production of acrylic acid.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 278, p. 366-377, 2019.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, cap. 6, 2011.

SCHWANKE, A. J.; VINACHES, P.; MENEAU, F.; JÚNIOR, E. M.; PERGHER, S. **Nucleation and crystallization of the MWW-type lamellar zeolitic precursor.** Catalysis Today, v., p. , 2018.

SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWAVE, C. G. **Recent advances in processing and characterizations of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40, p. 3237-3261, 2001.

SELVARAJ, M.; LEE, T. G. **A novel route to produce phthalic anhydride by oxidation of o-xylene with air over mesoporous V-Mo-MCM-41 molecular sieves.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 85, p. 39-51, 2015.

SHAO, X.; ZHANG, X.; YU, W.; WU, Y.; QIN, Y.; SUN, Z.; SONG, L. **Effects of surface acidities of MCM-41 modified with MoO₃ on adsorptive desulfurization of gasoline.** Applied Surface Science, v. 263, p. 1-7, 2012.

SHU, Q.; ZHANG, Q.; XU, G.; WANG, J. **Preparation of biodiesel using s-MWCNT catalysts and the coupling of reaction and separation.** Food and Bioproducts Processing, v. 87, p. 164-170, 2009.

SIKARWAR, P.; KUMAR, U. K. A.; GOSU, V.; SUBBARAMAIAH, V. **Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, p. 1736-1744, 2018.

SILVA, M. L. P. a. **Síntese é caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de alumínio e silício.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal, 2009.

SILVA, J. C. M. b. **Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo MCM-41.** Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade de Brasília – Brasília, 2009.

SMITH, R. L.; ROHRER, G. S. **The structure sensitivity of H_xMoO_3 precipitation on $MoO_3(010)$ during reactions with methanol.** Journal of Catalysis, v. 184, p.49-58, 1999.

SONG, Y.; ZHAO, Y.; HUANG, Z.; ZHAO, J. **Aqueous synthesis of molybdenum trioxide ($h-MoO_3$, $\alpha-MoO_3 \cdot H_2O$ and $h/\alpha-MoO_3$ composites) and their photochromic properties study.** Journal of Alloys and Compounds, v. 693, p. 1290-1296, 2017.

SUAREZ, P. A. Z.; LIRA, H. N.; RODRIGUEZ, C. G. V.; OLIVEIRA, R. S. **O biodiesel.** Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel, v. 1, cap. 1, 2015.

SUAREZ, P. A. Z. **Metanol ou Etanol: algumas considerações.** Disponível em < <https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/suarez/metanol-ou-etanol-consideracoes-20-02-08.htm> >. Acesso em: 24, Agosto, 2018.

ŠUSTEK, M.; HORVÁTH, B.; VÁVRA, I.; GÁL, M.; DOBROČKA, E.; HRONEC, M. **Effects of structures of molybdenum catalysts on selectivity in gas-phase propylene oxidation.** Chinese Journal of Catalysis, v. 36, p. 1900–1909, 2015.

TANG, Q.; XU, H.; ZHENG, Y.; WANG, J.; LI, H.; ZHANG, J. **Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro–mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves.** Applied Catalysis A: General, v. 413-414, p. 36-42, 2012.

TEIXEIRA, A. L. **Síntese e caraterização de material micro-mesoestruturado a partir de precursores microporosos.** Dissertação (Mestre em Química), Departamento de Química, Universidade de Brasília – Brasília, 2013.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Química Nova, v. 24, p. 808-818, 2001.

THANGASAMY, P.; SHANMUGAPRIYA, V.; SATHISH, M. **One-dimensional growth of hexagonal rods of metastable h-MoO₃ using one-pot, rapid and environmentally benign supercritical fluid processing.** Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v.99, p. 189-193, 2018.

TIAN, B.; LIU, X.; YU, C.; GAO, F.; LUO, Q.; XIE, S.; TU, B.; ZHAO, D. **Microwave assisted template removal of siliceous porous materials.** Chemical Communications, v. 11, p. 1186-1187, 2002.

TOMASEVIC, A. V.; MARINKOVIC, S. S. S. **Methanolysis of used frying oil.** Fuel Processing Technology, v. 81, p. 1-6, 2003.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. **Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 62, p. 1063-1071, 2016.

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel.** Dissertação (Mestre em Bioenergia), Departamento de Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste – Guarapuava, 2013.

WRIGHT, P. A. **Microporous Framework Solids.** RSC Materials Monographs - Reino Unido, 2008. ISBN: 978-0-85404-812-0.

XIE, W.; ZHAO, L. **Heterogeneous CaO-MoO₃-SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil.** Energy Conversion and Management, v. 79, p. 34-42, 2014.

XIE, W.; HAN, Y.; WANG, H. **Magnetic Fe₃O₄/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production.** Renewable Energy, v. 125, p. 675-681, 2018.

XUE, B.; XU, J.; XU, C.; WU, R.; LI, Y.; ZHANG, K. **A novel shape-selective H-MCM-22/MCM-41 composite catalyst: Synthesis, characterization and catalytic performance.** Catalysis Communications, v. 12, p. 95-99, 2010.

YU, W.; ZHU, J.; QI, L.; SUN, C.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. J. **Surface structure and catalytic properties of MoO₃/CeO₂ and CuO/MoO₃/CeO₂.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 364, p. 435-442, 2011.

YUPING, L.; WEI, Z.; XIAOLI, W.; TAO, D.; KECHANG, X. **Synthesis of MCM-22/MCM41 composites with zeolite MCM-22 as a precursor.** Studies in Surface Science and Catalysis, v. 165, p. 487-490, 2007.

ZACHARIAS, M. A. **Síntese, caracterização e estudos de precursores e de óxidos de molibdênio e de tungstênio.** Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' – Araraquara, 2000.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Toledo, 2010.

ZHANG, B.; ZHANG, J.; ZHONG, Z.; ZHANG, Y.; SONG, M.; WANG, X.; DING, K.; RUAN, R. **Conversão de cama de frango em bio-óleo por pirólise rápida catalítica assistida por micro-ondas usando catalisador de micro-ondas absorvente e hierárquico ZSM-5 / MCM-41.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 130, p. 233-240, 2018.

ANEXO A

Cálculo da impregnação do sal heptamolibdato de amônio por saturação de poros

Na Tabela 17 encontram-se as massas moleculares dos compostos usados na relação para cálculo da massa de sal a ser pesada.

Tabela 17. Compostos moleculares e suas respectivas massas moleculares.

Composto	Massa Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Mo	95,94
MoO ₃	143,94
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1235,86

i. Impregnação de 5% de MoO₃:

Inicialmente relacionou-se o percentual de MoO₃ em relação a massa de molibdênio e a massa do suporte e do molibdênio na forma requerida, no caso o MoO₃.

$$0,05 = \frac{m_{\text{Mo}}}{(m_{\text{suporte}} + m_{\text{MoO}_3})} \quad (\text{I})$$

Em seguida correlacionou-se a quantidade de molibdênio em relação ao MoO₃.

$$m_{\text{Mo}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \cdot \frac{143,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1 \text{ mol MoO}_3} = m_{\text{MoO}_3}$$

$$m_{\text{MoO}_3} = \frac{143,95}{95,95} \cdot m_{\text{Mo}}$$

$$m_{\text{MoO}_3} = 1,5003 \cdot m_{\text{Mo}} \quad (\text{II})$$

Substituindo II em I temos,

$$0,05 = \frac{m_{\text{Mo}}}{(3 \text{ g} + 1,5003 \cdot m_{\text{Mo}})} \quad (\text{Usando } 3 \text{ g de suporte para impregnação})$$

$$m_{\text{Mo}} = 0,1622 \text{ g}.$$

Relação para calcular a quantidade de sal (HMA) necessária para a impregnação de 5% de MoO₃:

$$0,1622 \text{ g Mo} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mols Mo}} \cdot \frac{1235,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1 \text{ mol HMA}} = m_{\text{HMA}}$$

$$m_{\text{HMA}} = 0,2984 \text{ g}.$$

Considerando que no reagente HMA (heptamolibidato de amônio) há uma pureza entre 81-83 % de MoO_3 , leva-se em consideração essa pureza para os cálculos da massa do sal. Foi utilizado a média desses valores como pureza no cálculo da massa.

$$0,2984 \text{ g} \text{ ----- } 82 \%$$

$$m_{\text{HMA}} \text{ ----- } 100 \%$$

$$m_{\text{HMA}} = 0,3639 \text{ g.}$$

ii. Impregnação de 10% de MoO_3 :

Inicialmente relacionou-se o percentual de MoO_3 em relação a massa de molibdênio e a massa do suporte e do molibdênio na forma requerida, no caso o MoO_3 .

$$0,1 = \frac{m_{\text{Mo}}}{(m_{\text{suporte}} + m_{\text{MoO}_3})} \quad (\text{I})$$

Em seguida correlacionou-se a quantidade de molibdênio em relação ao MoO_3 .

$$m_{\text{Mo}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \cdot \frac{143,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ mol MoO}_3} = m_{\text{MoO}_3}$$

$$m_{\text{MoO}_3} = \frac{143,95}{95,95} \cdot m_{\text{Mo}}$$

$$m_{\text{MoO}_3} = 1,5003 \cdot m_{\text{Mo}} \quad (\text{II})$$

Substituindo II em I temos,

$$0,1 = \frac{m_{\text{Mo}}}{(4 \text{ g} + 1,5003 \cdot m_{\text{MoO}_3})} \quad (\text{Usando } 4 \text{ g de suporte para impregnação})$$

$$m_{\text{Mo}} = 0,4706 \text{ g.}$$

Relação para calcular a quantidade de sal (HMA) necessária para a impregnação de 5% de MoO_3 :

$$0,4706 \text{ g Mo} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mols Mo}} \cdot \frac{1235,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ mol HMA}} = m_{\text{HMA}}$$

$$m_{\text{HMA}} = 0,8659 \text{ g.}$$

Considerando que no reagente HMA (heptamolibidato de amônio) há uma pureza entre 81-83 % de MoO_3 , leva-se em consideração essa pureza para os cálculos da massa do sal. Foi utilizado a média desses valores como pureza no cálculo da massa.

$$0,8659 \text{ g} \text{ ----- } 82 \%$$

$$m_{\text{HMA}} \text{ ----- } 100 \%$$

$$m_{\text{HMA}} = 1,0560 \text{ g.}$$

iii. Impregnação de 15% de MoO₃:

Inicialmente relacionou-se o percentual de MoO₃ em relação a massa de molibdênio e a massa do suporte e do molibdênio na forma requerida, no caso o MoO₃.

$$0,15 = \frac{m_{\text{Mo}}}{(m_{\text{suporte}} + m_{\text{MoO}_3})} \quad (\text{I})$$

Em seguida correlacionou-se a quantidade de molibdênio em relação ao MoO₃.

$$m_{\text{Mo}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \cdot \frac{143,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ mol MoO}_3} = m_{\text{MoO}_3}$$

$$m_{\text{MoO}_3} = \frac{143,95}{95,95} \cdot m_{\text{Mo}}$$

$$m_{\text{MoO}_3} = 1,5003 \cdot m_{\text{Mo}} \quad (\text{II})$$

Substituindo II em I temos,

$$0,15 = \frac{m_{\text{Mo}}}{(3 \text{ g} + 1,5003 \cdot m_{\text{MoO}_3})} \quad (\text{Usando } 3 \text{ g de suporte para impregnação})$$

$$m_{\text{Mo}} = 0,5807 \text{ g}.$$

Relação para calcular a quantidade de sal (HMA) necessária para a impregnação de 5% de MoO₃:

$$0,5807 \text{ g Mo} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{95,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mols Mo}} \cdot \frac{1235,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ mol HMA}} = m_{\text{HMA}}$$

$$m_{\text{HMA}} = 1,0685 \text{ g}.$$

Considerando que no reagente HMA (heptamolibidato de amônio) há uma pureza entre 81-83 % de MoO₃, leva-se em consideração essa pureza para os cálculos da massa do sal. Foi utilizado a média desses valores como pureza no cálculo da massa.

$$1,0685 \text{ g} \text{ ----- } 82 \%$$

$$m_{\text{HMA}} \text{ ----- } 100 \%$$

$$m_{\text{HMA}} = 1,3030 \text{ g}.$$

ANEXO B

Os parâmetros cristalográficos foram determinados utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 15.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (15)$$

em que, comprimento de onda (λ) : 1,5418 Å; d_{hkl} : distância entre o índice de planos (hkl); hkl: índice de Miller e Θ : índice de Bragg.

A cristalinidade dos materiais obtidos consiste em separar as intensidades integradas cristalinas em um intervalo de difração medido em 2Θ e comparando com o seu padrão. Após a separação das áreas, o percentual de cristalinidade é dado pela Equação 16.

$$C_{DRX}(\%) = \frac{(I_{amostra})}{(I_{padrão})} \times 100 \quad (16)$$

em que, $I_{amostra}$ e $I_{padrão}$ são as intensidades obtida para a amostra em análise e para a amostra padrão, respectivamente.

As determinações do tamanho do cristalito foram baseados na Equação 17 conhecida como Equação de Scherrer.

$$\beta = \frac{(k \cdot \lambda)}{(d_{hkl} \cdot \cos \theta)} \quad (17)$$

em que, β : largura da integral; K : constante de Scherrer; λ : comprimento de onda do raios - X e d_{hkl} : tamanho das partículas na direção perpendicular ao plano hkl.

Os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** foram determinados aplicando-se a Equação 18, sabendo-se que a cela unitária da zeólita MCM-22 pertence ao sistema cristalino hexagonal, em que os parâmetros $a = b \neq c$.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{hk}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (18)$$

Os volumes de cela unitária para o precursor MCM22P e para a zeólita MCM-22 foram calculados utilizando a Equação 19, específica para material com arranjo hexagonal de simetria P6/mmm.

$$V = 0,886 \cdot a^2 \cdot c \quad (19)$$

Para o material MCM-22/MCM-41 é possível encontrar os parâmetros de rede para arranjo mesoporoso hexagonal (a_0) conforme as Equações 20 e 21.

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (20)$$

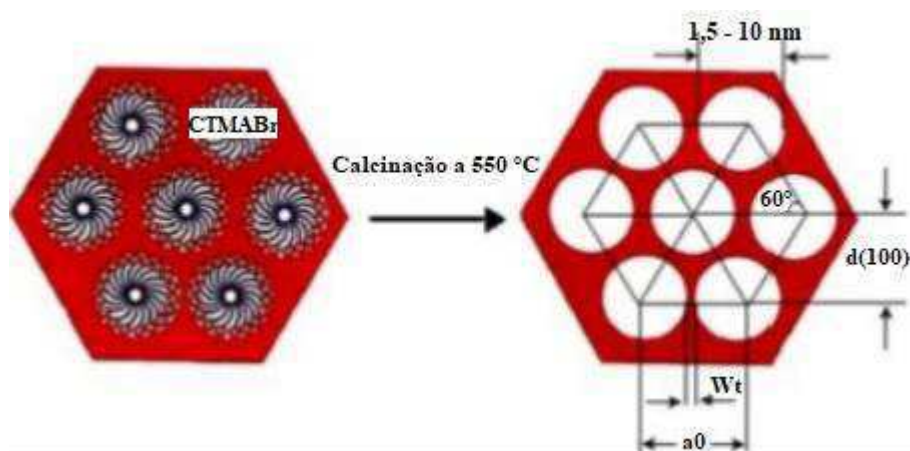
$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (21)$$

A espessura da parede (W_t), para o material micro-mesoporoso é determinado por meio da Equação 22.

$$W_t = (a_0 - D_p) \quad (22)$$

Na Figura 43 é possível visualizar uma representação de como a espessura da parede (W_t) está relacionada com a distância interplanar (d_{100}) e com o parâmetro de rede (a_0) no arranjo micro-mesoporoso MCM-22/MCM-41.

Figura 43. Representação do arranjo hexagonal dos materiais mesoporosos.



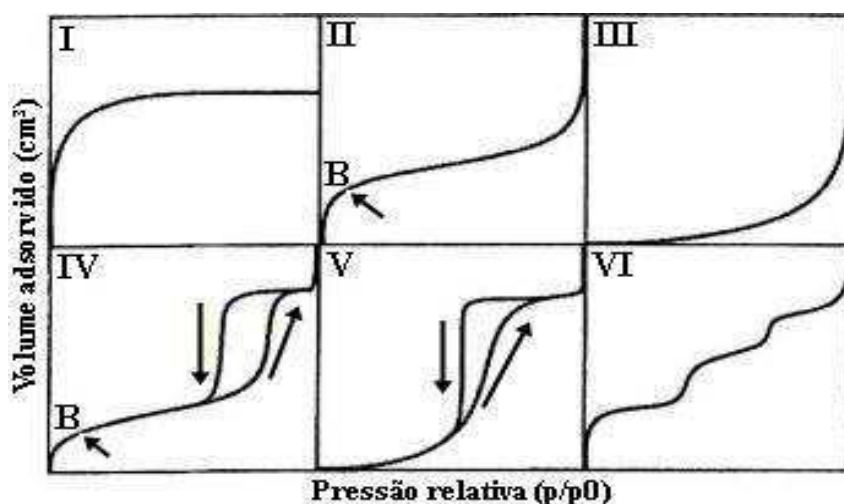
Fonte: Braga *et al.*, (2013).

O parâmetro da estrutura mesoporosa (a_0) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (D_p) do material e a espessura média da parede de sílica (W_t) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar do plano (1 0 0), o qual é o mais intenso no difratograma de raios-X.

ANEXO C

De acordo com a IUPAC, baseado em diversos experimentos, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isothermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos (I, II, IV, VI), visualizados na Figura 44, são comumente encontradas em caracterização de catalisadores. A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos, a do tipo II de materiais macroporosos, a do tipo IV de materiais mesoporosos e a do tipo VI de materiais ultramicroporosos uniformes.

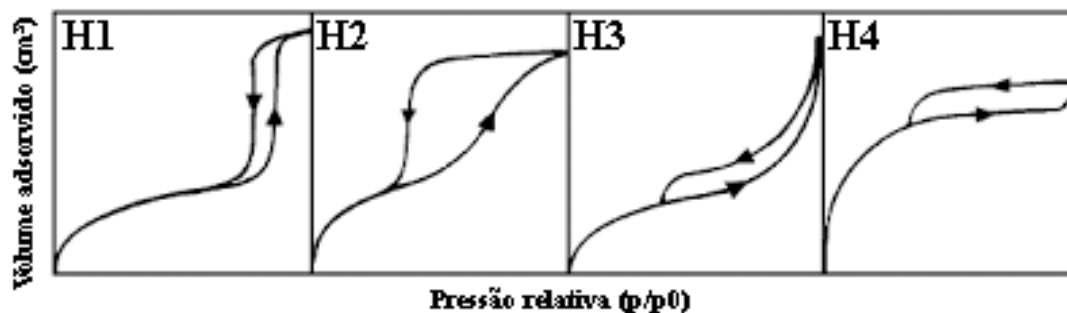
Figura 44. Isothermas de adsorção segundo a classificação BDT (Brunauer, Deming e Teller).



Fonte: Keller e Staudt, (2005).

Também segundo a IUPAC as histereses, fenômeno em que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação, observadas em isothermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos. As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H Tipo II). As histereses do tipo II e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV), representados na Figura 45.

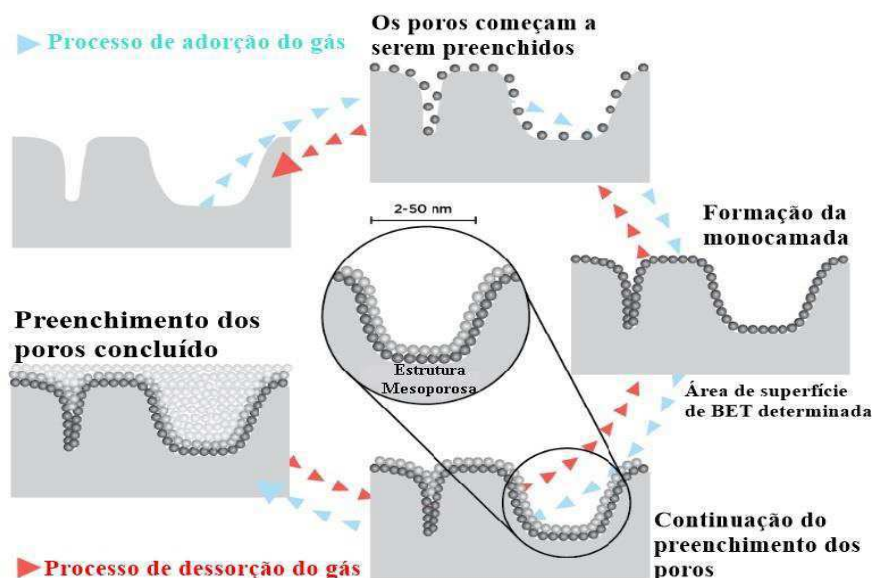
Figura 45. Tipos de histereses em isotermas de adsorção e dessorção.



Fonte: Keller e Staudt, (2005).

A obtenção de isotermas de adsorção e dessorção obtidas pelo método do B.E.T., possibilita obter informações a respeito da área superficial do material, volume de poros e distribuição de poros, a Figura 56 ilustra o processo de adsorção e dessorção de um gás.

Figura 46. Processo de adsorção e dessorção de um gás.



Fonte: Particle technology labs, (2018).

a) Área Superficial BET

Baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção (TEXEIRA *et al.*, 2001).

Conhecendo-se a área S ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela Equação 23:

$$S_w = (V_m \cdot S \cdot N) / M \quad (23)$$

em que, V_m é o volume da monocamada, N é o número de Avogrado e M é o volume molecular do gás.

A área específica de BET (S_{BET}) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se a Equação 24.

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = 4,35 \cdot V_m \quad (24)$$

b) Distribuição do Tamanho de Poros

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (TEXEIRA *et al.*, 2001). Este fenômeno é descrito pela Equação 25 de Kelvin.

$$\ln(P/P_0) = (2\gamma \cdot w_m \cdot \cos\Theta / RTr_m) \quad (25)$$

em que, P : pressão crítica de condensação, γ : tensão superficial do líquido, w_m : volume molar do adsorvato, Θ : ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada, R : contante universal dos gases ideais e r_m : raio de curvatura médio do menisco do líquido.