

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

**Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser
utilizada na reação de transesterificação**

Carlos Eduardo Pereira

CAMPINA GRANDE – PB

2017

CARLOS EDUARDO PEREIRA

Apresentação da Tese ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa (CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB

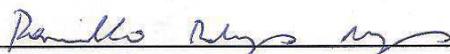
2017

Dissertação Aprovada em: 02 / 08 / 2017.

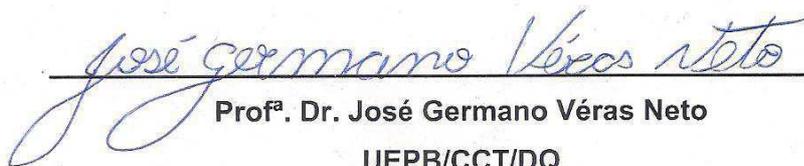
BANCA EXAMINADORA



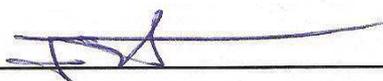
Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa
UFCG/CCT/UAEQ
Orientadora



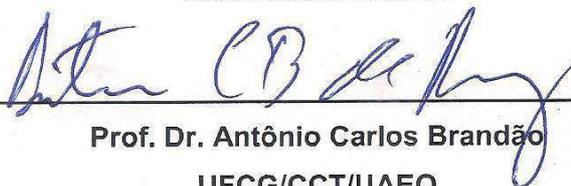
Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
UFCG/CCT/DEM
Examinador externo



Prof^a. Dr. José Germano Vêras Neto
UEPB/CCT/DQ
Examinador externo



Prof. Dr. Jose Jailson Nicácio Alves
UFCG/CCT/UAEQ
Examinador interno



Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão
UFCG/CCT/UAEQ
Examinador interno

CAMPINA GRANDE – PB

2017

*“O fim das coisas é melhor que o seu início
e o paciente é melhor que o orgulhoso”*

Eclesiastes 7:8

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter me dado forças e guiado meu caminho durante todos esses anos.

Aos meus pais, João e Lúcia, por me conduzirem sempre no melhor caminho que sempre acreditaram no meu potencial, pela boa educação, pelos ensinamentos de vida, pelo amor, pelos inúmeros esforços e sacrifícios.

A minha orientadora, Prof^a Dr^a Bianca Viana pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação competente, pelo espírito científico, pelo estímulo e pelo apoio durante o desenvolvimento dessa tese e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira.

Aos meus queridos sobrinhos, Maria Letícia, Davi e Lavínia aos meus irmãos Geovane e Vanessa pelo apoio.

E, em especial, aos meus amigos, Suêmia Karla, Franklin Torres, Paula Bertoldo, Gilvonete Torres e Wagner Edemberg pela paciência que me dispuseram nos momentos mais difíceis e por estarem presentes nos momentos mais felizes da minha vida.

Aos amigos LACCBIO, que colaboram para a realização deste trabalho, Roseane, Ítalo, Mateus, André, Franciele, Vitória, Bruno, Ruthe e Heloisa. Além das conversas científicas e não-científicas. Agradecer também todas as pessoas que cruzaram no desenvolvimento desse trabalho, Ótávio, Nicolas, Josiele, Sabrina.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, pela acolhida e oportunidade de realizar-me, dando o melhor de mim durante todo o curso.

Enfim, sou grato a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização desta tese.

PEREIRA, Carlos Eduardo. Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser utilizada na reação de transesterificação. Proposta de Tese. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Orientadora: Bianca Viana de Sousa.

RESUMO

A peneira molecular MCM-41 é considerada promissora como suporte para os óxidos metálicos em processo de refino de petróleo, adsorventes e catalisadores. Os catalisadores heterogêneos apresentam grande potencial de viabilizar a produção de biodiesel através da reação de transesterificação. A síntese da peneira molecular MCM-41 foi realizada a partir da água deionizada, brometo de cetiltrimetilamônio, hidróxido de amônio, etanol e ortossilicato de tetraetila. O óxido de zircônia foi obtido pelo método sol-gel a partir do oxiclreto de zircônio com hidróxido de amônio à temperatura ambiente e ativado por calcinação a 550 e 700°C. Em seguida o óxido de zircônia ativado foi sulfatado, seco e calcinado a 400 °C. A zircônia sulfatada foi incorporada a peneira molecular MCM-41 por impregnação via úmida, com diferentes proporções mássicas (10, 20, 30, 40, 50%). Verifica-se que a partir das análises de difração de raio X a formação da peneira molecular MCM-41 confirmou a estrutura hexagonal e a fase mesoporosa. Observou-se formação das fases, tetragonal e monoclinica do óxido de zircônia. Através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier foi possível detectar picos referentes a presença de íons sulfatos bidentados ligado a superfície da zircônia. As propriedades texturais apresentaram estruturas com poros bimodais após o processo de incorporação da zircônia sulfatada. As micrografias do óxido de zircônia ativadas a 550 e 700 °C apresentaram tricas em sua superfície antes e após de incorporação da zircônia sulfatada. O potencial catalítico foi avaliado na reação transesterificação do óleo de soja por rota metílica. O catalisador com óxido de zircônia ativado a 700 °C e sulfatado e incorporado a peneira molecular com 40% (em peso) apresentou maior conversão de ésteres metílicos 83,8%. No entanto, esta conversão não especifica o óleo obtido como biodiesel de acordo com a norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. Assim como o índice de acidez. Porém os resultados de densidade e viscosidade estão de acordo com a especificação estabelecida pelas normas.

Palavras chaves: peneira molecular, zircônia sulfatada, transesterificação, biodiesel

PEREIRA, Carlos Eduardo. Incorporation of the sulfated zirconia to the molecular sieve MCM-41 to be used in the transesterification reaction. Thesis Proposal. Federal University of Campina Grande - UFCG. Advisor: Dr^a. Bianca Viana de Sousa.

ABSTRACT

The MCM-41 molecular sieve is considered promising as a support for the petroleum refining metal oxides, adsorbents and catalysts. Heterogeneous catalysts have great potential to make viable the production of biodiesel through the transesterification reaction. The synthesis of the MCM-41 molecular sieve was performed from deionized water, cetyltrimethylammonium bromide (CTABr), ammonium hydroxide (NH₄OH), ethanol and tetraethyl orthosilicate (TEOS). The zirconium oxide was obtained by the sol-gel method from zirconium oxychloride with ammonium hydroxide at room temperature, the material was activated at 550 and 700 °C, and thereafter, sulphated. The material was then activated using the calcination process at 550 and 700 °C and sulfated. The sulfation process was carried out with a 0.5 mol.L⁻¹ sulfuric acid solution and allowed to stand for 30 minutes, dried for 12 h at 120 °C and calcined at 400 °C. The process of incorporation of ZS into the MCM-41 molecular sieve was done using different mass proportions (10, 20, 30, 40 and 50%) in relation to the mass of the MCM-41 molecular sieve, by wet method. It was verified from the analyzes of X-ray diffraction, the adsorption of nitrogen (BET method) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) the crystalline and textural properties which confirmed the molecular sieve obtainment and the presence of the tetragonal and monoclinic phases of the sulfated zirconia in the mesoporous structure. The micrographs of activated zirconium oxide at 550 and 700 °C and sulphated showed dispersed particles with the presence of cracks on its surface, after the incorporation there were no modifications in the structure. The catalytic activity was evaluated by the transesterification reaction of the soybean oil via the methyl route, using all the catalysts which were synthesized. The results showed that the catalyst 50_ZS/MCM-41_550 °C showed a greater conversion of methyl esters of 81.4% with the predominant tetragonal phase. The catalyst with the zirconium oxide activated at 700 °C obtained a conversion of 83.8% to the 40_ZS/MCM-41_700 °C catalyst, with the predominant monoclinic phase. However, the ester content of the oil samples was below the value established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Fuels (ANP). The density and kinematic viscosity of the catalysts under study X_ZS/MCM-41 were in the range of the established standard. The acidity index was above the specified values, confirmed by the high percentage of free fatty acids in the oil.

Keywords: molecular sieve, sulfated zirconia, transesterification, biodiesel

LISTRA DE SIGLA

| | |
|--------------------------------|---|
| Å | Angstrom |
| AGL | Ácidos graxos livres |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| Ar | Ar sintético |
| ASTM | American Society of Testing and Material |
| BET | Brunauer, Emmett e Teller, método de BET |
| CEN | Comité Européen de Normalisation |
| CETENE | Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste |
| CG | Cromatografia gasosa |
| CH ₃ OH | Metanol |
| CPR | Catálise de pirolise rápida |
| CTABr | Brometo de cetil-trimetilamônio |
| Cu | Cobre |
| Dm | Diâmetro médio dos cristalitos |
| DRX | Difração de Raios-X |
| DTA | Análise térmica diferencial |
| FTIR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy |
| h | Hora |
| HCl | Ácido Clorídrico |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfurico |
| ICDD | International Center for Diffraction Data |
| IUPA | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| JCPDS | Joint Committe on Powder Diffraction Standards |
| KBr | Brometo de potássio |
| KOH | Hidróxido de potássio |
| LACCBIO | Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis |
| LCT | Liquid Crystal Templating |
| M | Concentração molar |
| MCM-41 | Matriz de Composição da Móbil N°41 |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MgSO ₄ | Sulfato de magnésio |

| | |
|---------------------------------------|--|
| N ₂ | Nitrogênio |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| NBR | Norma Brasileira |
| NH ₄ OH | Hidróxido de amônio |
| OH | Hidroxila |
| PCP | Planejamento e Controle da Produção |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| PNPB | Programa de Produção e Uso de Biodiesel Nacional |
| s | Segundo |
| SBA-15 | Santa Bárbara Amorphous 15 |
| SiO ₄ | Silicato |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| TG | Termogravimetria |
| UFCG | Universidade Federal de Campina Grande |
| Zm | Zircônia monoclinica |
| Zr | Zircônia |
| ZrO ₂ | Óxido de zircônia |
| ZrOCl ₂ .8H ₂ O | Oxicloreto de zircônio IV octahidratado |
| ZS | Zircônia sulfatada |
| Zt | Zircônia tetragonal |

Listra de Figuras

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | O crescimento global na produção de biodiesel (2000-2010). | 25 |
| Figura 2 | Distribuição das plantas de biodiesel por capacidade de produção e oleaginosas nas regiões brasileiras. | 28 |
| Figura 3 | Reação de esterificação. | 31 |
| Figura 4 | Equação geral da transesterificação de triglicerídeos com álcool primário. | 31 |
| Figura 5 | Mecanismo reacional das etapas da reação de transesterificação. | 32 |
| Figura 6 | Família de materiais M41S. | 41 |
| Figura 7 | Imagem TEM da estrutura da peneira molecular MCM-41 e uma representação esquemática da forma hexagonal poros unidimensionais. | 41 |
| Figura 8 | Difratograma típico da MCM-41 com os índices dos planos de difração. | 42 |
| Figura 9 | Representação esquemática das rotas de interações entre o surfactante e o precursor inorgânico de estrutura. | 43 |
| Figura 10 | Esquema da formação de peneira molecular mesoporosas: a) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e b) mecanismo iniciado pelo ânion silicato. | 44 |
| Figura 11 | Processo de troca iônica entre o surfactante e de complexos metálicos de transição, permitindo a introdução de íons de metal íons complexo na MCM-41 | 47 |
| Figura 12 | Estrutura cristalinas da zircônia (a) monoclínica (b) tetragonal, (c) cúbica, onde zircônia e oxigênio. | 49 |
| Figura 13 | Tipos de grupos hidroxilas possíveis na superfície do ZrO_2 . | 51 |
| Figura 14 | a) Locais de superácidos de Lewis e b) Locais de superácidos de Bronsted e de Lewis. | 53 |
| Figura 15 | A coordenação do átomo de Zr em diferentes fases cristalinas de ZrO_2 , a) tetragonal e b) monoclínica. | 56 |
| Figura 16 | Modelos propostos para a superfície da zircônia sulfatada. | 56 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 17 | a) O biodiesel rendimento como uma função do tempo de reacção dos apoios 15 e SBA-Zr-SBA-15 com proporções molares diferentes de Si / Zr e b) O biodiesel rendimento como uma função de carga de Na pesar de Na / Zr-SBA-15 catalisadores com diferentes proporções molares de Si / Zr. | 59 |
| Figura 18 | Fluxograma da síntese da peneira molecular MCM-41. | 63 |
| Figura 19 | Fluxograma do processo de calcinação da peneira molecular MCM-41. | 64 |
| Figura 20 | Fluxograma da síntese de obtenção do óxido de zircônia. | 65 |
| Figura 21 | Fluxograma para o processo de calcinação do oxido de zircônia. | 66 |
| Figura 22 | Fluxograma de sulfatação do óxido de zircônia. | 67 |
| Figura 23 | Fluxograma do processo de calcinação da zircônia sulfatada. | 68 |
| Figura 24 | Fluxograma da incorporação da ZS a peneira molecular MCM-41. | 69 |
| Figura 25 | Esquema do processo de adsorção física e a respectiva isoterma. | 74 |
| Figura 26 | Tipos de isoterma de adsorção. | 75 |
| Figura 27 | Tipos de histereses em isotermas de adsorção e a relação com os formatos do poro: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio. | 76 |
| Figura 28 | Fluxograma da reação de transesterificação. | 79 |
| Figura 29 | Difratograma peneira molecular MCM-41 a) sem calcinação e b) após a calcinação. | 85 |
| Figura 30 | Espectroscopia na Região do Infravermelho da peneira molecular a) $CTA^+MCM-41$ e b) MCM-41. | 86 |
| Figura 31 | (a) Isotermas de adsorção e dessorção e b) diâmetro de poros da MCM-41. | 87 |
| Figura 32 | Análise termogravimétrica da $CTA^+MCM-41$. | 89 |
| Figura 33 | Esquema representativo da remoção de $CTMA^+$ dos poros de MCM-41. | 90 |
| Figura 34 | Micrografia eletrônica da peneira molecular MCM-41 com | 90 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| | ampliação 200 e 2.500x. | |
| Figura 35 | Difratograma óxido de zircônia sem ativação térmica | 91 |
| Figura 36 | Difratogramas de raios X do (a) óxido de zircônia ativado a 550 °C (ZrO ₂) e (b) zircônia sulfatada (ZS_550 °C). | 92 |
| Figura 37 | Difratogramas de raios X do a) óxido de zircônia ativado a 700 °C e b) zircônia sulfatada (ZS_700 °C). | 97 |
| Figura 38 | Espectroscopia na Região do Infravermelho do óxido de zircônia sem ativação térmica. | 97 |
| Figura 39 | Espectros do óxido de zircônia ativado a temperaturas de 550 e 700 °C (a) óxido de zircônia a 550°C (ZrO ₂ _550 °C), (b) zircônia sulfatada (ZS_550 °C), (c) óxido de zircônia a 700°C (ZrO ₂ _700 °C) e (d) zircônia sulfatada (ZS_700 °C). | 98 |
| Figura 40 | Isotermas de adsorção e dessorção e tamanho de poros do óxido de zircônia e sulfatado a) Isotermas de adsorção e dessorção do ZrO ₂ ativada a 550 °C; b) distribuição do tamanho de poros distribuição de tamanho ativado a 550 °C; c) Isotermas de adsorção e dessorção após o processo de sulfatação do ZS –550 °C; d) distribuição do tamanho de poros distribuição após o processo de sulfatação do ZS –550 e) Isotermas de adsorção e dessorção do ZrO ₂ ativada a 700 °C; f) distribuição do tamanho de poros distribuição de tamanho ativado a 700 °C; g) Isotermas de adsorção e dessorção após o processo de sulfatação do ZS –550 °C e h) distribuição do tamanho de poros distribuição após o processo de sulfatação do ZS –700.. | 100 |
| Figura 41 | Micrografias das amostras do óxido de zircônia ativada em diferentes temperaturas (550 e 700 °C) e após o processo de sulfatação: micrografias do ZrO ₂ _550 °C com ampliação a) 200 X e b) 1500 X; micrografias do ZS_550 °C com ampliação c) 200 X e d) 1500 X; micrografias do ZrO ₂ _700 °C com ampliação e) 200 X e f) 1500 X; micrografias do ZS_700 °C com ampliação g) 200 X e h) 1500 X | 103 |
| Figura 42 | Esquema do aumento de tenacidade por transformação: a) trinca antes da introdução de fase do ZrO ₂ e b) obstrução da trinca devido a transformação da fase induzida pela tensão. | 105 |
| Figura 43 | Difratogramas de raios X da peneira molecular MCM-41 incorporada com diferentes percentuais de zircônia sulfata, onde o óxido de zircônia foi ativado a 550 °C com difração de raio X a baixo ângulo a) 10_ZS/MCM-41; c) 20_ZS/MCM-41; e) 30_ZS/MCM-41; g) 40_ZS/MCM-41 e i) 50_ZS/MCM-41, com difração de raio X a alto ângulo b) 10_ZS/MCM-41; d) 20_ZS/MCM-41; f) 30_ZS/MCM-41; h) | 106 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| | 40_ZS/MCM-41 e j) 50_ZS/MCM-41. | |
| Figura 44 | Difratogramas de raios X da peneira molecular MCM-41 incorporada com diferentes percentuais de zircônia sulfata, onde o óxido de zircônia foi ativado a 700 °C com difração de raio X a baixo ângulo a) 10_ZS/MCM-41; c) 20_ZS/MCM-41; e) 30_ZS/MCM-41; g) 40_ZS/MCM-41 e i) 50_ZS/MCM-41, com difração de raio X a alto ângulo b) 10_ZS/MCM-41; d) 20_ZS/MCM-41; f) 30_ZS/MCM-41; h) 40_ZS/MCM-41 e j) 50_ZS/MCM-41 | 111 |
| Figura 45 | Espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41-550 °C com diferentes percentuais de zircônia sulfatada a) 10_ZS/MCM-41; b) 20_ZS/MCM-41 c) 30_ZS/MCM-41 d) 40_ZS/MCM-41 e e) 50_ZS/MCM-41. | 114 |
| Figura 46 | Espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41_700 °C com diferentes percentuais de zircônia sulfatada a) 10_ZS/MCM-41; b) 20_ZS/MCM-41; c) 30_ZS/MCM-41 d) 40_ZS/MCM-41 e e) 50_ZS/MCM-41. | 115 |
| Figura 47 | Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 550 °C. | 117 |
| Figura 48 | Isotermas de Adsorção-dessorção dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 700 °C. | 120 |
| Figura 49 | Micrografias dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 550 °, onde 10_ZS/MCM-41 a) 200x, b) 2500x; 20_ZS/MCM-41 c) 200x, b) 2500x; 30_ZS/MCM-41 e) 200x, f) 2500x; 40_ZS/MCM-41 g) 200x, h) 2500x; 50_ZS/MCM-41 i) 200x, j) 2500x. | 124 |
| Figura 50 | Micrografias dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 700 °, onde 10_ZS/MCM-41 a) 200x, b) 2500x; 20_ZS/MCM-41 c) 200x, b) 2500x; 30_ZS/MCM-41 e) 200x, f) 2500x; 40_ZS/MCM-41 g) 200x, h) 2500x; 50_ZS/MCM-41 i) 200x, j) 2500x. | 124 |
| Figura 51 | Teor de ésteres obtidos para a prova em branco, na peneira molecular MCM-41, óxido de zircônia em diferentes temperaturas 550 e 700 °C e zircônia sulfatada. | 128 |
| Figura 52 | Teor de ésteres metílicos obtidos para os catalisadores X_ZS/MCM-41, sendo que, o óxido de zircônia foi ativado a 550 e 700 °C e sulfatados. | 129 |

LISTA DE TABELA

| | | |
|-----------|--|-----|
| Tabela 1 | Especificação do biodiesel B-100 de acordo com a ANP. | 37 |
| Tabela 2 | Características dos polimorfos da zircônia. | 49 |
| Tabela 3 | Parâmetros cristalográficos da peneira molecular MCM-41 sem e com calcinação. | 86 |
| Tabela 4 | Análise textural da peneira molecular MCM-41 calcinada. | 88 |
| Tabela 5 | Faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento. | 89 |
| Tabela 6 | Picos referentes às fases tetragonal e monoclinica correspondente ao plano e o valor de 2θ do óxido de zircônia ativado a 550 °C. | 92 |
| Tabela 7 | Picos referentes às fases tetragonal e monoclinica correspondente ao plano e o valor de 2θ do óxido de zircônia ativado a 700 °C. | 94 |
| Tabela 8 | Percentual das fases, tetragonal e monoclinica, e o tamanho de cristalito do ZrO_2 ativados a 550 e 700 °C e ZS. | 95 |
| Tabela 9 | Propriedades texturais das amostras do óxido de zircônia ativada em diferentes temperaturas (550 e 700 °C) e da zircônia sulfatada. | 102 |
| Tabela 10 | Picos referentes às fases tetragonal e monoclinica correspondente ao plano e o valor de 2θ catalisadores X_ZS/MCM, onde o óxido de zircônia foi ativado a 550 °C e sulfatado. | 109 |
| Tabela 11 | Picos referentes às fases tetragonal e monoclinica correspondente ao plano e o valor de 2θ dos catalisadores X_ZS/MCM, onde o óxido de zircônia foi ativado a 700 °C e sulfatado. | 109 |
| Tabela 12 | Percentual das fases, tetragonal e monoclinica dos catalisadores X_ZS/MCM-41 do óxido ativado a 550 °C e sulfatado. | 110 |
| Tabela 13 | Percentual das fases tetragonal e monoclinica incorporados em diferentes percentuais de massa na peneira molecular MCM-41 com óxido de zircônia ativado a 700 °C. | 113 |
| Tabela 14 | Análise textural dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em | 119 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| | diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 550 °C. | |
| Tabela 15 | Análise textural dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 700 °C. | 123 |
| Tabela 16 | Densidade para o biodiesel obtido. | 130 |
| Tabela 17 | Viscosidade cinemática para o biodiesel obtido. | 131 |
| Tabela 18 | Resultado de índice de acidez para o biodiesel obtido. | 133 |
| Tabela 19 | Percentual de ácidos graxos livres (%AGL) no biodiesel obtido. | 134 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 Objetivos | 22 |
| 1.1.1 Objetivo Geral | 22 |
| 1.1.2 Objetivos específicos | 22 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 24 |
| 2.1 Aspectos ambientais, sociais e econômico do biodiesel..... | 24 |
| 2.2 Processos de produção de biodiesel | 29 |
| 2.2.1 Pirólise | 29 |
| 2.2.2 Microemulsões..... | 30 |
| 2.2.3 Reação de esterificação | 30 |
| 2.2.4 Reação de Transesterificação | 31 |
| 2.3 Catálise homogênea e heterogênea | 33 |
| 2.3.1 Catálise homogênea | 33 |
| 2.3.2 Catálise heterogênea..... | 35 |
| 2.4 Especificações do biodiesel | 36 |
| 2.5 Materiais Mesoporosos | 40 |
| 2.6 Propriedades do óxido e da zircônia sulfatada | 48 |
| 2.7 Estado da arte..... | 55 |
| 3 METODOLOGIA..... | 62 |
| 3.1 Materiais | 62 |
| 3.2 Síntese e ativação da peneira molecular MCM-41..... | 62 |
| 3.2.1 Síntese da peneira molecular CTA ⁺ MCM-41 | 62 |
| 3.2.2 Processo de ativação por calcinação da peneira molecular CTA ⁺ MCM-41 | 64 |
| 3.3 Síntese, ativação e sulfatação do óxido de zircônia..... | 65 |
| 3.3.1 Obtenção do óxido de zircônia (ZrO ₂) via método de precipitação ... | 65 |
| 3.3.2 Processo de ativação por calcinação do ZrO ₂ | 66 |
| 3.4 Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) na peneira molecular MCM-41 | 68 |
| 3.6 Caracterizações química, morfológica e textural dos catalisadores..... | 69 |
| 3.6.1 Caracterização química | 69 |
| 3.6.2 Caracterização morfológica | 72 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.6.3 | Caracterização textural | 73 |
| 3.7 | Caracterização físico-química do biodiesel | 78 |
| 3.7.1 | Avaliações catalítica: Reação de transesterificação | 78 |
| 3.7.2 | Densidade | 80 |
| 3.7.3 | Viscosidade cinemática | 80 |
| 3.7.4 | Cromatografia gasosa | 81 |
| 3.7.5 | Índice de Acidez | 82 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 85 |
| 4.1 | Caracterização da peneira molecular MCM-41 | 85 |
| 4.1.1 | Difração de Raio X | 85 |
| 4.1.2 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 86 |
| 4.1.3 | Adsorção física de nitrogênio – BET | 87 |
| 4.1.4 | Análise termogravimétrica (TG/DTG) | 88 |
| 4.1.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV | 90 |
| 4.2 | Caracterização do óxido de zircônia, ativada e sulfatada | 91 |
| 4.2.1 | Difração de Raio X | 91 |
| 4.2.2 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 96 |
| 4.2.3 | Adsorção física de nitrogênio – BET | 99 |
| 4.2.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 103 |
| 4.4 | Caracterizações dos catalisadores ZS/MCM-41 | 106 |
| 4.4.1 | Difratograma de raios X dos catalisadores ZS/MCMC-41 | 106 |
| 4.4.2 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 113 |
| 4.4.3 | Adsorção física de nitrogênio – BET | 117 |
| 4.3.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 123 |
| 4.5 | Caracterizações do óleo obtido por reação de transesterificação | 127 |
| 4.5.1 | Avaliação Catalítico – Reação de Transesterificação | 127 |
| 4.5.2 | Densidade | 130 |
| 4.5.3 | Viscosidade cinemática | 131 |
| 4.5.4 | Índice de acidez e ácidos graxos livres | 132 |
| 5 | CONCLUSÃO | 136 |

1. Introdução

1. INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Desse modo, as preocupações com consumo dos recursos petrolíferos e as questões ambientais, que estão ligadas à combustão de combustíveis fósseis, têm motivado a investigação de combustíveis alternativos e mais limpos a partir de fontes renováveis.

Diante dos problemas ambientais causados tem estimulado o interesse de minimizar o aquecimento global, a emissão de gases e poluição ambiental. Entre as fontes de energia que atendem a esses requisitos, pode citar: em fontes renováveis como a energia eólica, energia solar, energia maremotriz, energia geotérmica, energia hidráulica e energia nuclear. Todas essas formas de energia causam impactos ambientais, mesmo que sejam mínimos, porém, não interferem o aquecimento global, a emissão de gases e poluição ambiental em nível global (ABBASZADEH *et al.*, 2012 e MAHMUDUL *et al.*, 2017).

Os produtos derivados do petróleo representam 40% da energia total consumida no mundo e, entre eles, o diesel é o mais utilizado. Sua combustão é responsável pela emissão de poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa, prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (SILVA *et al.*, 2017a).

Dentro deste contexto, a Lei 11.097/2005, que materializou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Essa lei definiu a adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energias em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (KNOTHE *et al.*, 2006 e FGV Energia, 2017).

O processo de obtenção de biodiesel pode ocorrer por reações de esterificação ou transesterificação de qualquer triglicerídeo derivado de gordura animal ou vegetal com um álcool de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneo ou heterogêneo.

Na catálise homogênea, o catalisador atua na mesma fase líquida da mistura reacional, podendo ser ácida ou alcalina. Este processo tem levado as petroquímicas a altas conversões de triglicerídeos em ésteres, ou seja, a obtenção de biodiesel. No entanto este processo apresenta custo de alto valor

agregado, como: processo de lavagem e purificação realizado para remoção de excesso de catalisador e álcool, requerendo, desta forma maiores quantidades de água, o que pode ser susceptível a formação de sabão, e um sistema de tratamento da água residual.

Já na catálise heterogênea, o catalisador atua em fase diferente da mistura reacional, podendo apresentar características ácidas e básicas. Os catalisadores heterogêneos têm mostrado eficiência e atividade na reação de transesterificação por facilitar a separação das diferentes fases, reutilização e não produzir sabão. A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos na transesterificação dos triglicerídeos implica na eliminação de várias etapas como lavagem, recuperação do catalisador, garantindo assim maior eficiência e rentabilidade do processo, bem como reduzindo os custos operacionais de produção.

A avaliação econômica realizada para processos heterogêneos mostra que industrialmente o biodiesel apresenta maior rendimento e pureza de glicerina, bem como menor custo de catalisador, devido à possibilidade de reutilização de catalisador e manutenção da planta. Em relação aos aspectos ambientais, a aplicação do processo heterogêneo resultaria na redução do risco associado à perda ou fuga de produtos químicos voláteis, perigosos e inflamáveis (ABBASZAADEH *et al.*, 2012).

No entanto, apesar das grandes vantagens estruturais, a falta de sítios ativos na área superficial e mesoporosa casam a SBA-15 e MCM-41, limita a aplicação das peneiras moleculares na catálise (CAI *et al.*, 2011).

Para melhorar a eficiência do catalisador heterogêneo, as peneiras moleculares micro e mesoporosas têm atraído interesses em reações catalíticas, por apresentar uma rede porosa ordenada e um arranjo hexagonal de poros cilíndricos paralelos de tamanho uniforme. Essa peneira é empregada como suportes para catalisadores, devido à sua elevada área superficial específica, a estrutura porosa, propriedades de adsorção e excelente estabilidade térmica (ZHAO *et al.*, 1998).

Para que os materiais de sílica mesoporosas apresentem métodos de funcionalização para catálise faz-se necessário a incorporação de heteroátomos e/ou óxidos metálicos que favorecem suas propriedades de ácidas ou básicas.

No caso o óxido de zircônia apresenta três formas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica, dependendo da sua temperatura de ativação. A incorporação do óxido de zircônia (ZrO_2) tem sido estudado como suporte, devido à sua característica anfótera dos grupos hidroxilas da superfície.

O processo de sulfatação conduz a um aumento da área superficial e de volume e diâmetro médio dos poros presentes no material. Isso ocorre no intuito do íon sulfato (SO_4^{2-}) aumentar a atividade catalítica devido a formação de sítios catalíticos de Brønsted conhecidos como superácidos. A formação do tipo de sítio formado (Brønsted e/ou Lewis) depende da condição de preparação, no entanto, os catalisadores de ácidos de Brønsted tem a grande vantagem de promover simultaneamente a esterificação e transesterificação (MORENO e RAJAGOPAL 2009).

Visando dar continuidade em nossos prévios trabalhos e também no interesse em desenvolver catalisadores heterogêneos, a base de zircônia sulfatada e peneiras moleculares mesoporosa, que venham desempenhar o mesmo potencial catalítico dos catalisadores homogêneos utilizados nos processos industriais para produção do biodiesel, foram realizados estudos sobre o uso da zircônia sulfatada (ZS) como catalisador sólido para transesterificação utilizando o óleo de soja, devido à sua forte basicidade superficial. Como também, foram delineadas as condições do meio reacional, visto que, a catálise heterogênea é limitada pela necessidade de uma temperatura mais elevada, pressão e razão molar de óleo e metanol em excesso. Sendo assim, foi possível desenvolver um mecanismo de reação em condições reacionais mais brandas que a literatura, eficaz para produção de biodiesel com propriedades nos padrões exigidos pela resolução da ANP N° 51 de 25/11/2015.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial catalítico da peneira molecular MCM-41 suportada com zircônia sulfatada na reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel.

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Identificar as fases, hexagonal e mesoporosa, da peneira molecular MCM-41 e suas propriedades texturais através das técnicas de difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier e adsorção física de nitrogênio pelo método de BET.
- ✓ Avaliar o efeito do tratamento térmico com diferentes temperaturas na ativação do óxido de zircônia para formação das fases, tetragonal e monoclinica.
- ✓ Verificar a influência do processo de sulfatação nas fases do óxido formado a partir de diferentes temperaturas de ativação.
- ✓ Avaliar a dispersão da zircônia sulfatada na estrutura cristalina da peneira molecular MCM-41 após o processo de incorporação por via úmida.
- ✓ Avaliar o potencial catalítico com diferentes percentuais de zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41 na conversão de ésteres metílicos utilizando a reação de transesterificação por cromatografia gasosa, viscosidade, densidade e índice de acidez.

2. Fundamentação teórica

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aspectos ambientais, sociais e econômico do biodiesel

A poluição ambiental é uma grande preocupação para o mundo, principalmente devido à rápida industrialização e urbanização. Assim, os interesses de pesquisadores vêm discutidos alternativos que sejam capazes de uma produção sustentável para satisfazer a crescente demanda da população, impulsionando a pesquisa científica para produção e desenvolvimento de biocombustíveis como uma alternativa para os petroquímicos.

Os combustíveis fósseis, considerado recurso natural não renovável, apresentam problemas ambientais, associados a mudanças climáticas globais, devido, à emissão de poluentes como os CO_x, NO_x, SO_x, C_xH_y, cinzas e outros compostos orgânicos que são liberados para a atmosfera, proveniente da combustão (DAS e VEZIROGLU, 2001).

A grande demanda por petróleo tem elevado constantemente o preço da gasolina, diesel e por serem materiais obtidos de fontes não renováveis, existe um limite na sua exploração. Com isso, os países têm se empenhado em buscar fontes de energias alternativas ou renováveis que permitam minimizar problemas econômicos, sociais e ambientais (ARGARWAL 2007).

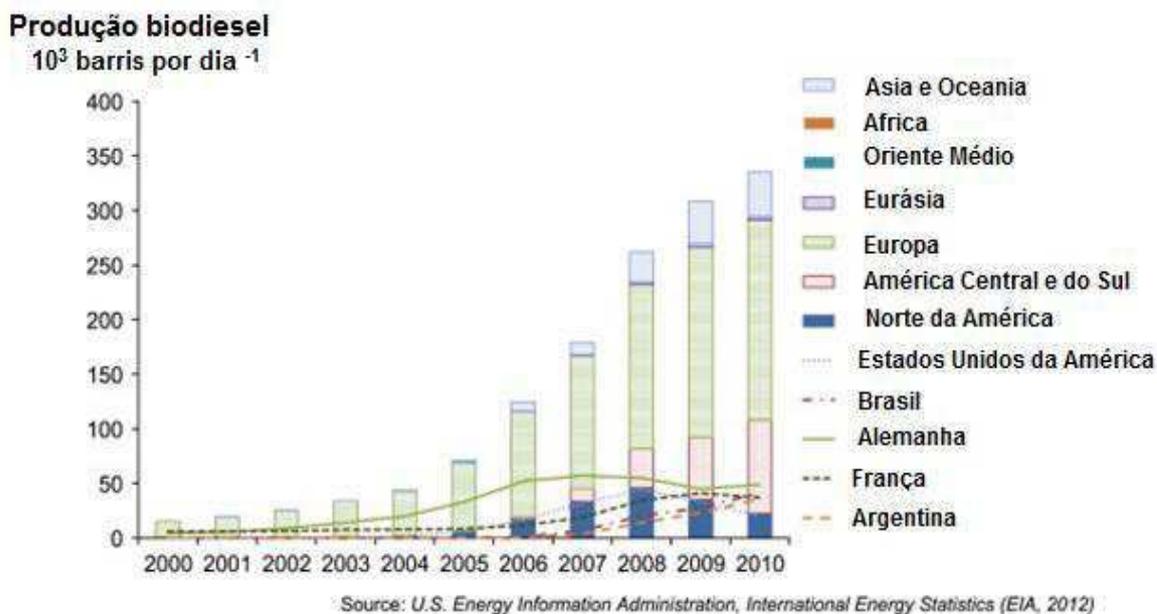
Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2017). Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, extraído de cana-de-açúcar, e o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais que é adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (NOGUEIRA e CAPAZ, 2013). O etanol e os biocombustíveis emitem menos compostos químicos poluentes do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores.

No Brasil a 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos são renováveis. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam desenvolver fontes

renováveis de energia, como alternativas estratégicas ao petróleo (BERTELLI, 2009).

A Figura 1 mostra o crescimento da produção de biodiesel a partir do ano de 2000.

Figura 1 - O crescimento global na produção de biodiesel (2000-2010).



Fonte: CASTANHEIRA *et al.*, 2014

Os países como, Alemanha, Brasil, França, Argentina e EUA apresentara-se com 55% da produção mundial em 2010. A Europa foi a região dominante, com o aumento da sua produção desde 2005. América do Norte foi um segundo produtor liderado pelos Estados Unidos da América (EUA) até 2009, quando a produção caiu mais de 10.000 barris por dia (devido à crise econômica, incentivos mudanças para o biodiesel e as políticas de comércio exterior), enquanto favoreceu crescimento continuado na Europa Central e América do Sul, na Ásia e Oceania (CASTANHEIRA *et al.* 2014).

Nos Estados Unidos, a principal matéria prima para a produção de biodiesel tem sido óleo de soja. Nos estados de Minnesota e Carolina do Norte, desde 2002 aprovaram uma lei que obriga a mistura de 2% de biodiesel no óleo diesel, atingindo uma produção anual estimada entre 210 a 280 milhões de litros (BIODIESEL, 2015).

A Alemanha é o país responsável por mais da metade da produção europeia de combustíveis, sendo maior produtor de biodiesel do mundo, com

capacidade de 1 milhão de toneladas anuais. Devido à completa isenção dos tributos em toda a cadeia produtiva desse biocombustível a venda do biodiesel é favorecida em centenas de postos. Em seguida, vem a França com capacidade, em média, de produção anual de 460 mil toneladas. O uso do biodiesel misturado com o diesel mineral visa melhorar as emissões dos motores, em especial através da eliminação das mercaptanas, substâncias ricas em enxofre, danosas a saúde dos animais e das plantas. As principais oleaginosas utilizadas nesses países são a canola e girassol (BIODIESEL, 2015).

Argentina que produziu 2,7 milhões de m³/ano de biodiesel, utilizando a soja, é o terceiro maior produtor mundial. A produção industrial mostra que a Argentina possui uma das indústrias de biodiesel mais modernas do mundo e que 85% das plantas situam-se nas Províncias de Santa Fé, especialmente nas localidades de Puerto General San Martín, San Lorenzo e Rosário (DOLABELLA, 2011).

No entanto, o biodiesel pode ser produzido a partir de outros tipos de gordura animal (KRAUSE, 2008), esgoto (OLIVEIRA, 2004), graxa, óleos (novos ou reciclados) (LAM *et al.* 2010) de outras plantas oleaginosas, como a mamona (RODRÍGUEZ-GUERREROA *et al.*, 2013), palma (ALI e TAY, 2013), girassol (NAVAJAS *et al.*, 2010), amendoim (KAYAA *et al.*, 2009) e pinhão manso (YUSUFA e KAMARUDIN, 2013).

No Brasil, existem alternativas de oleaginosas para ingressar na cadeia produção de biodiesel, devido à ampla diversidade do ecossistema brasileiro. A soja representa, em média 76,9% de toda matéria-prima usada na produção de biodiesel. A gordura animal é a segunda fonte, seguindo do algodão. A soja é a única oleaginosa que atende parâmetros básicos na cadeia produtiva: com o domínio de tecnologia, visto que o Brasil é um dos líderes no desenvolvimento de pesquisas; a escala de produção requerida, uma vez que menos de 20% da produção nacional é suficiente para atender às demandas correntes do programa, enquanto outras oleaginosas como o algodão e girassol não apresenta demanda suficiente do produto para ofertar e a logística pela ampla produção em todas as regiões brasileiras (MENEZES, 2016).

No Brasil, o Governo Federal Brasileiro criou em 4 de dezembro de 2004, por Decreto Presidencial, o Programa de Produção e Uso de Biodiesel

Nacional – PNPB. Esse programa tem como objetivo a sustentabilidade social, protegendo e melhorando o desenvolvimento econômico e social dos agricultores familiares de pequena escala; a segurança e soberania alimentar; a sustentabilidade dos sistemas de produção; a redução da pobreza rural e desenvolvimento territorial, por meio da inclusão de pessoas em regiões, que estão à margem do processo de desenvolvimento econômico, como é o caso da região Nordeste do país e dos assentamentos de reforma agrária da região semiárida (BRASIL, 2005).

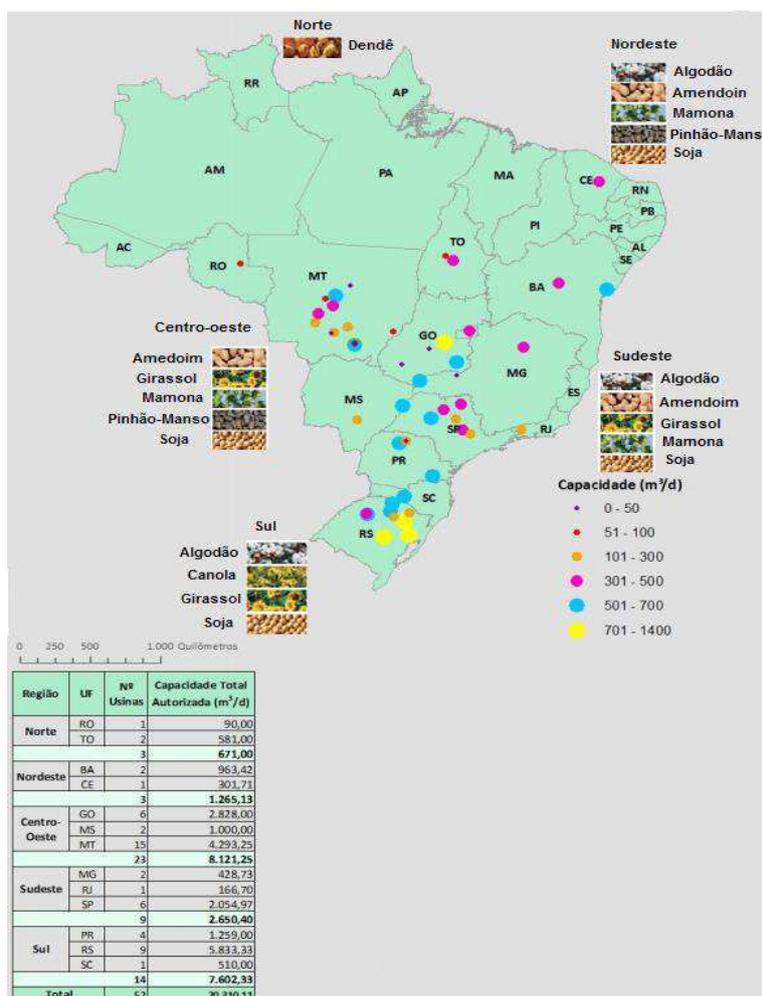
Segundo o Boletim Mensal do Biodiesel (2016), existem 52 plantas para operação no País autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível, correspondendo a uma capacidade de produção total autorizada de 20.310,11 m³/dia.

A distribuição de algumas oleaginosas precisa levar em consideração fatores que envolvem o meio ambiente e suas inter-relações no sentido de indicar o melhor cultivo a serem explorados. O melhor cultivo dessas oleaginosas depende de fatores que envolvem o meio ambiente e culturas que são compatíveis ao clima regional.

A produção de biodiesel torna-se mais competitiva com incentivos fiscais. Os impostos governamentais para a produção nacional são aplicados segundo o Decreto N.º 5.297 de 6 de dezembro de 2004. O maior incentivo fiscal é a isenção de 100% de PIS (Programa de Integração Social) e CONFINS (Contribuição para o Financiamento de Seguridade Social) para o biodiesel produzido a partir de mamona ou palma nos estados das regiões Norte e Nordeste. Para outra oleaginosa utilizada para a produção de biodiesel, em qualquer região do Brasil, por agricultura mecanizada, não tem isenção fiscal.

A Figura 2 apresenta as plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP e a fonte de oleaginosas nas regiões brasileiras, onde, observou-se que o estado que mais produz biodiesel é o Rio Grande do Sul, e a região de maior e menor capacidade de produção é o Centro-oeste e Norte, respectivamente.

Figura 2 – Distribuição das plantas de biodiesel por capacidade de produção e oleaginosas nas regiões brasileiras.



Fonte: Adaptado da ANP, 2016.

A lei federal 11.097 aprovada em 2005 autorizou que fosse adicionado 2% de biodiesel (B2) ao óleo diesel. No entanto, em 1 de janeiro de 2008, esta mistura passou a ter obrigatoriedade pelo sistema produtivo brasileiro. Entre 2008 e 2013 seria autorizado o uso de blends com até 5% de biodiesel (B5). A Lei Federal N.º 13.033 de setembro de 2014 a mistura passou a ser obrigatório de 7% (B7) a partir de novembro de 2014. Com a Lei N.º 13.263, de 23 de março de 2016 prevê-se a obrigatoriedade do uso de 8% (B8) em março de 2017, o 9% (B9) em março de 2018 e uma estimativa é que se tenha um aumento gradual da mistura até 2019, onde teremos 10% (B10) do biodiesel presente no diesel (JUNIOR, 2013). Mostrando que o decreto de Lei prevê que o Conselho Nacional de Políticas Energética – (CNPE) poderá aumentar a

mistura para 15% em 36 meses, a partir de novos testes e ensaios realizados nos motores.

2.2 Processos de produção de biodiesel

O uso direto de óleos vegetais como combustível para motores é problemático, devido à sua elevada viscosidade (cerca de 10-20 vezes superior à do combustível Diesel) e baixa volatilidade, não queimam completamente e formam depósitos nos injetores de combustível dos motores a diesel. Portanto, os óleos vegetais podem ser convertidos em ésteres metílicos através dos seguintes processos:

2.2.1 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de uma estrutura orgânica sob temperatura variando de 400 e 600 °C, na ausência de oxigênio e na presença ou ausência do catalisador. A decomposição térmica dos triglicerídeos produz alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos. Estes hidrocarbonetos são utilizados como matérias-primas para a produção de gasolina e de combustível para motores a diesel, em um sistema de craqueamento semelhante ao utilizado no processamento de petróleo moderno (TANG *et al.*, 2012).

A pirólise de biomassa é considerada como a maior fonte renovável de energia. O processo de pirólise rápida da biomassa é um combustível de segunda geração que não compete com a plantação de alimentos, pois sua matéria-prima é resíduo que seria simplesmente descartado. O bio-óleo produzido é o resultado de várias reações de degradação termolítica de cadeias poliméricas (celulose, hemicelulose e lignina) e suas interações durante o processo termoquímico. O processo pode ser refinado em combustíveis ou em outros produtos químicos como, por exemplo, bioplásticos (GRIQUI *et al.*, 2014).

A catálise de pirólise rápida (CPR) é uma rota que envolve a reforma catalítica para a conversão direta de biomassa sólida em bio-óleo. A CPR apresenta vantagens como: a biomassa é convertida em combustíveis e produtos químicos líquidos num único passo em um reator; produz benzeno,

tolueno, xileno, etileno e propileno; operam em tempos curtos (<10 s); utiliza catalisadores zeolíticos e conduz uma atmosfera inerte, sem alta pressão H₂. No entanto, existem alguns desafios que tornam essa tecnologia viável a ser utilizada em grande escala, como na refinaria de petróleo, pois apresenta baixos rendimentos dos produtos e rápida desativação do catalisador por formação de coque na superfície (ZHANG *et al.*, 2013). Portanto, catalisadores e reatores devem ser específicos para processos de Planejamento e Controle da Produção - PCP.

2.2.2 Microemulsões

A microemulsão é definida como uma dispersão coloidal de equilíbrio de fluidos opticamente isotrópicos, composta de três fases estáveis: uma fase oleosa, uma fase aquosa e um surfactante de microestruturas com dimensões geralmente de 1-150 nm, formado espontaneamente a partir de dois líquidos imiscíveis. Microemulsões com álcoois são utilizadas para superar o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais (ABBASZADEH *et al.*, 2012).

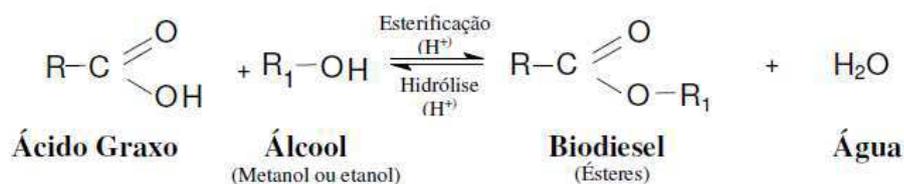
Entretanto, as microemulsões apresentam boas características no que diz respeito aos padrões de atomização, porém verificou-se, que em longo prazo provocam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes (GARCIA, 2006).

A microemulsão de óleo vegetal com solventes, como etanol, metanol e 1-butanol, apresentam resultados aceitáveis em termos de conteúdo de cinzas, de enxofre e de ácidos graxos livres, mas a grande quantidade de depósitos de carbono, aumento da viscosidade do óleo lubrificante e a ocorrência de combustão incompleta em testes de laboratório com motores a diesel inviabilizam a sua utilização (MA e HANNA, 1999).

2.2.3 Reação de esterificação

A reação de esterificação para a produção de biodiesel consiste na reação de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) com um álcool, produzindo éster e água. A Figura 3 representa a reação de esterificação empregada da produção de biodiesel (SABOYA, 2012).

Figura 3 – Reação de esterificação



Fonte: SABOYA, 2012

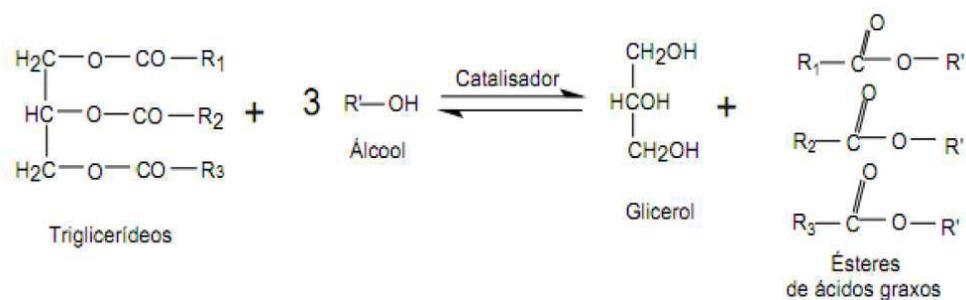
A proporção molar é 3:1 de álcool por triglicerídeo para que aconteça a esterificação seja completa estequiometricamente é necessário 1 mol de álcool para cada 1 mol de ácido graxo. Devido à reversibilidade da reação, o agente esterificante deve ser utilizado em excesso estequiométrico, geralmente o álcool, assim aumentando significativamente o rendimento da reação para o produto principal e facilitando a separação da glicerina formada (SABOYA, 2012).

A água formada durante a reação de esterificação prejudica a velocidade da reação tanto pelo deslocamento do equilíbrio químico na direção da reação inversa de hidrólise, como por promover a desativação do catalisador ácido. Contudo, a conversão da reação pode ser favorecida pela retirada da água durante o processo (LIU; LOTERO; GOODWIN JR., 2006).

2.2.4 Reação de Transesterificação

A transesterificação é o processo de reação por meio dos quais as moléculas de triglicerídeos presentes em gorduras animais ou de óleos vegetais, reagem com um álcool na presença de um catalisador (BORGES e DÍAZ, 2012). A Figura 4 apresenta a reação de transesterificação de óleos vegetais.

Figura 4 – Equação geral da transesterificação de triglicerídeos com álcool primário.



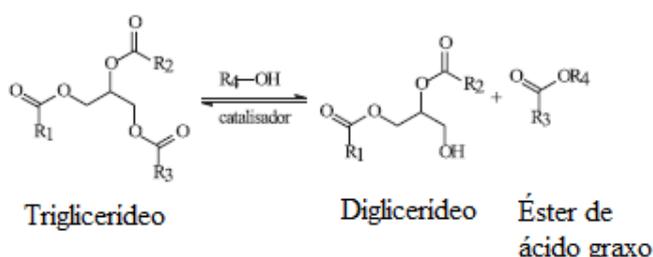
Fonte: SILVA (2005b)

Nesse processo um mol de triglicerídeos reage com três mols de álcool formando ésteres de ácidos graxos e glicerol. A reação de transesterificação é reversível e requer um excesso de álcool para poder deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação de ésteres. Os triglicerídeos e o álcool devem ser anidros de forma a impedir reações indesejáveis de saponificação.

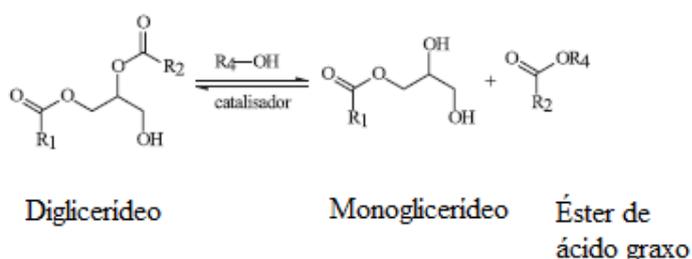
A reação de transesterificação é convertida em três reações reversíveis consecutivas, onde: os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, seguido depois em monoglicerídeos e produzem um mol de éster e glicerina a cada etapa reacional. O mecanismo reacional das três etapas está apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismo reacional das etapas da reação de transesterificação

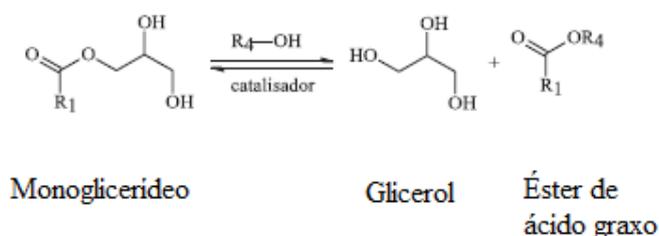
1º Etapa



2º Etapa



3º Etapa



Fonte: GARCIA, 2006

Como mostra o mecanismo de transesterificação heterogênea na Figura 5, a reação inicia ocorrendo a adsorção no sítio do catalisador pela molécula nos sítios ativos, onde ocorre a ativação da carbonila do triglicerídeo, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico pelo álcool. Dessa interação, gera-se um intermediário tetraédrico que devido efeito do prototropismo intermolecular (rearranjando intermolecular de hidrogênio), formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que reage com uma segunda molécula de álcool, iniciando um novo ciclo catalítico. Esses mesmos mecanismos acontecem com os diglicerídeos e monoglicerídeos que são convertidos em ésteres e glicerol e a regeneração do catalisador (GARCIA, 2006 e PEREIRA, 2010).

O álcool age como o agente transesterificante, o processo reacional ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molecular com cadeia carbônica de 1-8 átomos. O metanol e o etanol são os mais utilizados no processo de transesterificação. O metanol é o mais utilizado devido ao seu custo mais baixo e as propriedades físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico) sobre o etanol. Além de permitir a separação simultânea do glicerol (GERISM *et al.*, 2007).

A presença do catalisador é necessária para melhorar a taxa e o rendimento da reação para formação ésteres. Muitos estudos têm sido realizados utilizando a reação de transesterificação através da catálise homogênea ou heterogênea (BORGES e DÍAZ, 2012).

2.3 Catálise homogênea e heterogênea

2.3.1 Catálise homogênea

Os catalisadores homogêneos alcalinos são adequados para serem utilizados com óleo vegetal refinado por apresentar menor quantidade de ácidos graxos livres, pois altos teores podem causar a reação de saponificação, diminuindo o rendimento dos ésteres e dificultando o processo de separação. Os catalisadores alcalinos utilizados são hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) que são facilmente solúveis em álcool

formando o soluções metoxi ou etoxi de sódio e de potássio, respectivamente (BORGES e DÍAZ, 2012).

Segundo Meher *et. al.* (2006) e Borges e Diaz (2012), a reação de transesterificação considerando um sistema catalítico homogêneo alcalino pode ser afetada por muitos parâmetros, dependendo das condições reacionais utilizadas:

- A quantidade de ácido graxo livre deverá ser inferior a 3%, para evitar a formação de sabão e facilitar a separação da glicerina do biodiesel no fim do processo.

- Razão molar de álcool/óleo contribui para o controle da reação de transesterificação. O aumento da quantidade de álcool com relação ao óleo fará o deslocamento da reação se dirigir para os produtos, mas existe um limite neste aumento da quantidade de álcool que está em torno do dobro da razão molar 3:1, pois ultrapassando este limite a separação do biodiesel da glicerina se tornará difícil.

- O tipo de álcool influenciará na separação dos produtos: na catálise homogênea, o metanol facilita a separação da glicerina do éster metílico (biodiesel), pela simples decantação. A glicerina que é mais densa que o éster metílico ficará armazenada no interior desta solução heterogênea e o biodiesel na parte superior. O etanol na reação de transesterificação, se solubilizará em meio reacional com facilidade, a separação do éster etílico da glicerina no fim da reação será difícil, requerendo uma etapa de decantação a mais para solucionar essa não separação do produto;

- O tipo e quantidade de catalisador influenciam na reação pelo fato do catalisador ser uma substância que afeta diretamente a velocidade de reação. Os catalisadores mais utilizados na catálise básica são os alcoóxidos, hidróxidos e carbonatos. Sendo que, os alcoóxidos são os catalisadores mais reativos, e apresentam rendimentos elevados em pequeno tempo reacional, (mesmo em baixas concentrações molares). Os hidróxidos são mais acessíveis em preço do que os alcoóxidos, mas são menos reativos.

Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente

empregados. O processo é realizado a temperatura entre 40 – 60 °C, com tempo variando entre 30 - 90 minutos e sobre pressão atmosférica. No entanto, os catalisadores homogêneos alcalinos formam água quando reagem com álcool o que afeta o rendimento dos ésteres.

O tempo de reação e a temperatura são fatores determinantes na conversão dos reagentes em produtos, onde no início da síntese, a velocidade reacional observada é mínima nos minutos iniciais e alcança valores bem maiores após esses minutos iniciais. A temperatura influencia de tal forma que o aumento dela irá favorecer a formação de determinado produto ou não.

No entanto, os catalisadores ácidos podem catalisar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação, sendo que a utilização de catalisadores ácidos homogêneos na reação de transesterificação não é tão aplicada como o catalisador básico homogêneo (ZABETI; DAUD; AROURA, 2009).

2.3.2 Catálise heterogênea

A necessidade de desenvolver catalisadores capazes de produzir biodiesel a baixo custo e de alta qualidade tem instigado a possibilidade de utilização de catalisadores heterogêneos com características ácidas ou básicas. Os catalisadores heterogêneos ácidos permite fazer, simultaneamente, a reação de esterificação dos ácidos graxos livres e a reação de transesterificação dos triglicerídeos, capazes de proporcionar elevada taxa de conversão. Ainda são poucos os estudos que relatam o desempenho dos catalisadores heterogêneos ácidos.

Kiss *et al.*, (2010) realizaram uma avaliação comparativa dos aspectos econômicos e ambientais do processo de transesterificação catalítica homogênea e heterogênea em plantas de produção de biodiesel em grande escala e relatam vantagens do processo heterogêneo em termos de maior rendimento de biodiesel e maior pureza de glicerina. Isso resultaria em uma redução estimada de US\$ 59 no custo operacional por tonelada de biodiesel, em relação ao processo homogêneo. Em relação aos aspectos ambientais, a

aplicação do processo heterogêneo resultaria em risco reduzido associado ao derramamento ou vazamento de produtos químicos perigosos e inflamáveis.

A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos na reação de transesterificação de triglicerídeos é um processo que envolve menos operações unitárias porque não há etapa de neutralização e lavagem. Há, também, a possibilidade do óleo ser processado de uma maneira contínua utilizando um reator de leito fixo. O catalisador pode ser reutilizado e o glicerol de elevada pureza é obtido como subproduto, garantindo assim maior eficiência e rentabilidade do processo, bem como reduz os custos de produção (REYERO *et al.*, 2014).

Na reação transesterificação, os catalisadores com alta área de BET superficial hidrofóbica são preferíveis, pois à água pode interagir com sítios ativos impedindo a adsorção dos reagentes orgânicos. Como são bem conhecidos, as zeólitas e materiais similares são materiais adequados para estes propósitos, porque podem ser facilmente sintetizados e modificados de modo a afetar a acidez, basicidade e hidrofobicidade da sua superfície (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007 e MACARIO *et al.*, 2010).

A compreensão do mecanismo de reação pode ajudar a criar um catalisador apropriado sob as condições do meio reacional. A produção de ésteres metílicos depende do tipo de catalisador utilizado, da razão óleo e álcool, temperatura de reação, tempo de reação e de impurezas do óleo vegetal. O mecanismo de catálise heterogênea segue semelhante ao princípio da catálise homogênea de um sistema ácido ou básico (ENDALEW *et al.*, 2011).

2.4 Especificações do biodiesel

Para o uso de combustível comercial, o biodiesel independentemente da rota tecnológica deve seguir as especificações internacionais, *American Society of Testing and Material* – ASTM através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Européia através da norma EN 14214 do *Comité Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation - CEN)* aceitas para o seu uso. No Brasil, esses parâmetros de qualidade encontram-se pré-

fixados pela Portaria Nº. 255 da ANP, cuja proposta em normas já existentes na Alemanha e nos Estados Unidos (ASTM).

As especificações do B100 são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08), tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214, como mostra na Tabela 1.

Tabela 1 – Especificação do biodiesel B-100 de acordo com a ANP.

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | MÉTODO | | |
|---|---------|-----------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| | | | ABNT NBR | ASTM D | EN/ISO |
| Aspecto | - | LII (1) | - | - | - |
| Massa específica a 20º C | kg/m³ | 850 a 900 | 7148 14065 | 1298 4052 | EN ISO 3675 - EN ISO 12185 |
| Viscosidade Cinemática a 40ºC | mm²/s | 3,0 a 6,0 | 10441 | 445 | EN ISO 3104 |
| Teor de água, máx. | mg/kg | (2) | - | 6304 | EN ISO 12937 |
| Contaminação Total, máx. | mg/kg | 24 | - | - | EN ISO 12662 NBR 15995 |
| Ponto de fulgor, mín. (3) | ºC | 100,0 | 14598 | 93 | EN ISO 3679 |
| Teor de éster, mín | % massa | 96,5 | 15764 | - | EN 14103 |
| Resíduo de carbono, máx. (4) | % massa | 0,050 | 15586 | 4530 | - |
| Cinzas sulfatadas, máx. | % massa | 0,020 | 6294 | 874 | EN ISO 3987 |
| Enxofre total, máx. | mg/kg | 10 | 15867 | 5453 | EN ISO 20846 EN ISO 20884 |
| Sódio + Potássio, máx. | mg/kg | 5 | 15554 15555 15553 15556 | - | EN 14108 EN 14109 EN 14538 |
| Cálcio + Magnésio, máx. | mg/kg | 5 | 15553 15556 | - | EN 14538 |
| Fósforo, máx. | mg/kg | 10 | 15553 | 4951 | EN 14107 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx. | - | 1 | 14359 | 130 | EN ISO 2160 |
| Número Cetano (5) | - | Anotar | - | 613 6890 (6) | EN ISO 5165 |

Continuação

| | | | | | |
|--|----------|--------|-----------|----------|-----------------------|
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C | (7) | 14747 | 6371 | EN 116 |
| Índice de acidez, máx. | mg KOH/g | 0,50 | 14448 | 664 | EN 14104 (8) |
| | | | - | - | |
| Glicerol livre, máx. | % massa | 0,02 | 15341 (8) | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15771 | - | EN 14106 (8) |
| | | | - | | |
| | | | - | | |
| Glicerol total, máx. (9) | % massa | 0,25 | 15344 | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15908 | - | |
| Monoacilglicerol, máx. | % massa | 0,80 | 15342 (8) | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15344 | | |
| | | | 15908 | | |
| Diacilglicerol, máx. | % massa | 0,20 | 15342 (8) | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15344 | | |
| | | | 15908 | | |
| Triacilglicerol, máx. | % massa | 0,20 | 15342 (8) | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15344 | | |
| | | | 15908 | | |
| Metanol e/ou Etanol, máx. | % massa | 0,20 | 15343 | - | EN 14110 (8) |
| Índice de lodo | g/100g | Anotar | - | - | EN 14111 (8) |
| Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10) | h | 6 | - | - | EN 14112 EN 15751 (8) |

Fonte: RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130º C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19ºC.

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

(9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

A densidade de um combustível é uma propriedade que afeta diretamente as características de desempenho do motor. Os sistemas de injeção de diesel medem o combustível em volume. Então, se houver grande variação na densidade, a potência do motor ficará comprometida, devido a diferenças na massa de combustível injetado (BAHADUR *et al.*, 1995). A densidade do combustível, de uma maneira geral, influencia a partida e pressão da injeção, além da pulverização do combustível, de modo a interferir no desempenho do motor de combustão e na emissão de gases, pois altas densidades podem gerar fumaça negra e emissão excessiva de material particulado (BAHADUR *et al.*, 1995). Para as amostras, a densidade deve estar dentro dos valores normais estabelecidos, que são fixadas entre 860 e 900 kg.m⁻³.

A viscosidade está relacionada com a estrutura química do combustível. A viscosidade do biodiesel, obtido a partir de gorduras, é maior do que a partir de óleos vegetais, devido aos seus níveis de saturação. Os óleos de frituras mostram uma alta viscosidade devido as reações de oxidação que alteram a sua composição.

Alguns fatores podem influenciar ou aumentar a viscosidade: número de átomos de carbono; o grau de saturação e a configuração de ligação dupla; “cis ou trans”. A posição das ligações duplas tem pouco efeito sobre a viscosidade, mas a configuração 'trans' tem viscosidade maior do que a configuração "cis" (SALUJA *et al.*, 2016).

Altas viscosidades levam a impactos negativos sobre o desempenho do injetor de combustível que favorecem à deposição de carbono sobre os injetores. A medida de viscosidade garantir boas condições para o escoamento de óleo em pipelines.

O valor do índice de acidez é a massa de KOH em miligrama que é necessário para neutralizar 1 g de uma substância química. O índice de acidez é a medida da quantidade de grupos de ácidos carboxílicos em um composto químico tal como o ácido graxo ou uma mistura de compostos. O biodiesel é composto de ésteres metílicos de ácidos gordos. Pode também conter pequena quantidade de ácido graxo que são quantificados por um número de ácido. O percentual do número de ácido em biodiesel superior a 3% provoca problemas operacionais, tais como a corrosão e entupimento por bomba a formação de depósitos, como se 0,5 g de ácido igualasse o número de ácidos graxos livres de 1%. A transesterificação não ocorreria se o óleo tem um teor de ácidos graxos livres > 3%. O índice de acidez pode ser determinada por titulação ácido-base, utilizando fenolftaleína como indicador e uma mistura de éter-álcool etílico (2:1) como solvente.

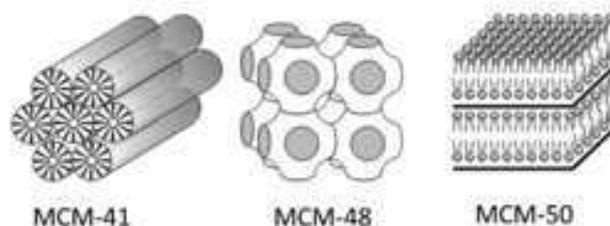
2.5 Materiais Mesoporosos

Os materiais porosos têm atraído considerável atenção desde os anos 1960 por causa de sua grande variedade de aplicações científicas e tecnológicas. Na sua definição, o termo "poro" significa um espaço limitado ou cavidade com um material contínuo. De acordo com a União Internacional Pura e Aplicada – IUPAC os materiais mesoporosos são divididos em três classes: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2 - 50 nm) e macroporosos (>50 nm) (HASANZADEH *et al.*, 2012).

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 pertence a família da M41S que têm sido estudada desde sua descoberta em 1992, devido as suas matrizes hexagonais de canais uniformes, com sistema de poros unidirecional com diâmetro medindo de 1,5 - 10 nm, uma área superficial elevada e grande volume de poro (KRESGE *et al.* 1992). A utilidade desses materiais é em sua estrutura, as quais permitem que moléculas tenha acesso às grandes superfícies e cavidades internas, realçando a atividade catalítica e adsortiva (Vartuli *et al.*, 1994). Alterando as condições de síntese, é possível alterar a estrutura do material, sendo assim, outros materiais pertencente a mesma família M41S foram formados: a peneira molecular MCM-48 que possui fase cúbica e sistema tridimensional de poros interconectados; e a MCM-50 que

apresenta fase lamelar e sistema bidimensional de camadas de sílica alternadas por camadas duplas de surfactante, na qual apresentam distribuição uniforme de tamanho de poros e áreas superficiais de até $1400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, como representada na Figura 6 (BECK *et al.*, 1992 e MEYNEN *et al.* 2009).

Figura 6 - Família de materiais M41S

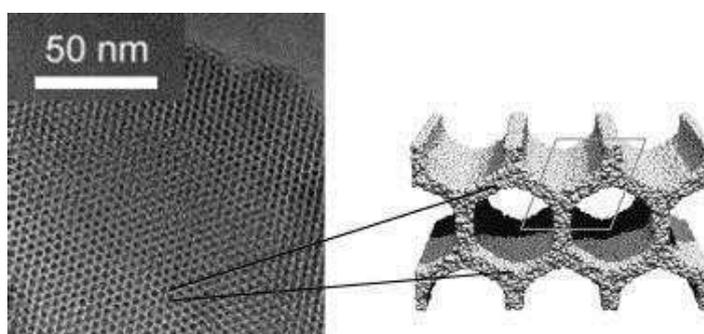


Fonte: MASCARENHAS *et al.* (2001)

A peneira molecular MCM-41 foi desenvolvida utilizando haletos de alquila-trimetil-amônio, como direcionador de estrutura, em uma combinação de silicato de sódio, tetraetil ortosilicatos (TEOS) e sílica coloidal (Ludox) com fonte de sílica. Os aditivos básicos utilizados foram hidróxido de sódio ou hidróxido de tetraetil amônio. A síntese foi realizada em temperaturas variando de 100 a 150 °C por 144h. O sólido obtido foi calcinado sob fluxo de nitrogênio ou ar a 540 °C.

A Figura 7 apresenta a micrografia obtida por transmissão do sistema de poros hexagonais da peneira molecular MCM-41.

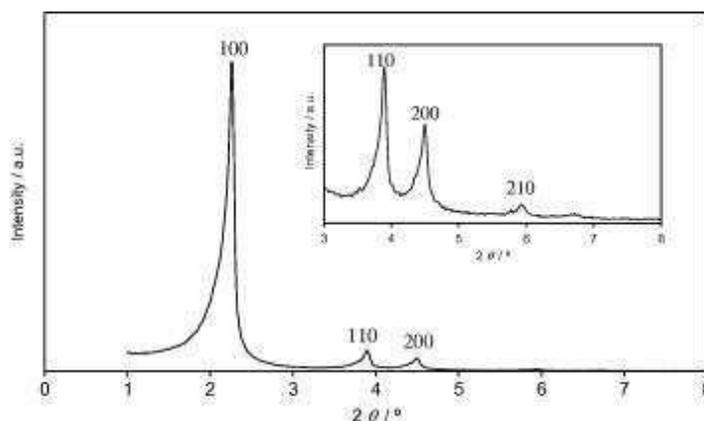
Figura 7 – Micrografia obtida por transmissão do sistema de poros hexagonais da peneira molecular MCM-41.



Fonte: MEYNEN *et al.* 2009

Um padrão de difração de raios X, Figura 8, típico da estrutura da MCM-41 como apresentado na Figura 8, mostra a simetria hexagonal da ordenação dos poros (grupo espacial: p6m) através de quatro principais linhas de reflexão referente ao índice de Miller (1 0 0, 1 1 0, 2 0 0, 2 1 0). A MCM-41 é composta de sílica amorfa, que não tem nenhuma cristalinidade ao nível atômico.

Figura 8 - Difratoograma típico da estrutura da MCM-41.



Fonte: MEYNEN *et al.* 2009

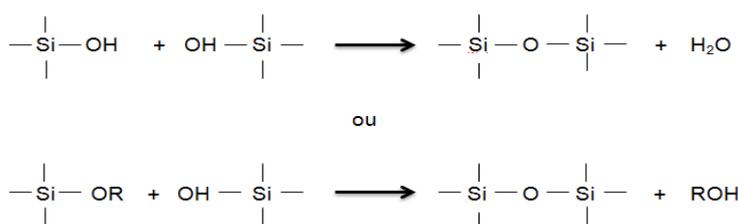
A peneira molecular MCM-41 apresenta sílica mesoporosa que consiste em canais dispostos em forma de arranjo hexagonal, com diâmetros variando de 15 a 100 Å, elevada área superficial, alta estabilidade térmica e hidrotérmica, possibilidade de controlar o tamanho dos poros, hidrofobicidade, e acidez (MELO *et al.*, 1999).

As reações envolvidas no processo da peneira molecular são produzidas pelo processo sol-gel que consiste na reação da hidrólise dos grupos alcóxidos do precursor inorgânico seguindo da condensação que leva a formação do gel de síntese. As reações envolvidas no processo sol-gel podem ser apresentadas nas seguintes etapas:

1 – hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos tipo silanol



2 – condensações dos grupos silanóis

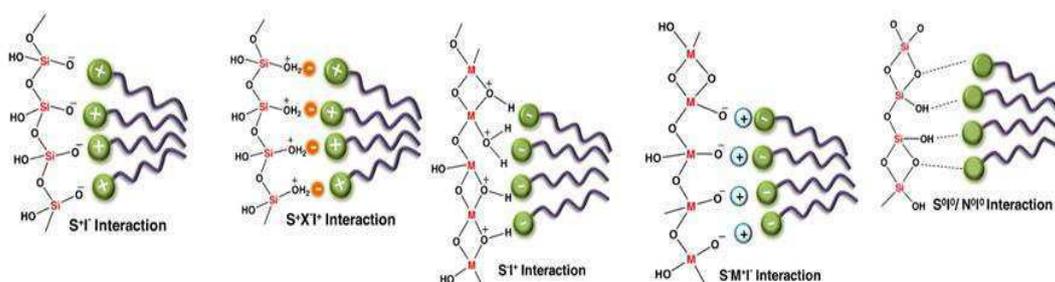


De acordo com o mecanismo apresentado, a etapa de hidrólise é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes que a hidrólise termine, tornando o mecanismo complexo por acontecer reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

Durante a síntese de materiais mesoporosos, espécies inorgânicas e orgânicas devem apresentar interações eletrostáticas e iônicas que afetam as condições de síntese (COSTA, 2007).

A Figura 9 está apresentando os esquemas dos diferentes tipos de interações entre o agente direcionador e o precursor inorgânico da estrutura mesoporosa. A peneira molecular MCM-41 é preparada de maneira que a atração eletrostática entre os iônicos é a interação predominante.

Figura 9 - Representação esquemática das rotas de interações entre o surfactante e o precursor inorgânico de estrutura.



Legenda: S⁺ surfactante catiônico, S⁻ surfactante aniônico; I⁺ precursor inorgânico catiônico, I⁻ precursor inorgânico aniônico, X⁺ conta íons catiônico, X⁻ conta íons aniônico, S⁰ precursor inorgânico neutro e I⁰ precursor inorgânico neutro.

Fonte: GONÇALVES, 2006

Os materiais mesoporosos são preparados a partir de espécies inorgânicas aniônicas ou catiônicas e do surfactante com carga elétrica de sinal oposto, de maneira que a atração eletrostática entre os pares iônicos é a interação predominante, onde:

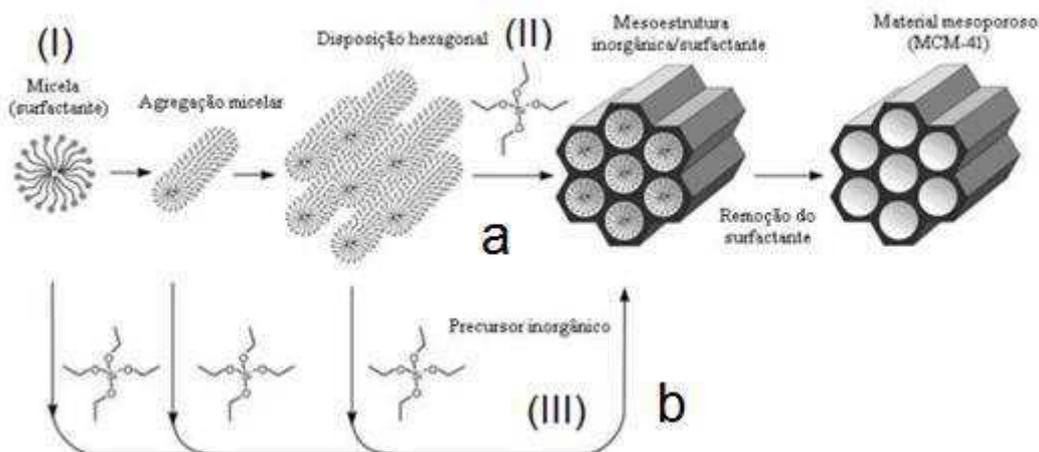
I^-S^+ : as espécies inorgânicas têm uma carga negativa (I^-) enquanto o tensoativo está carregado positivamente (S^+). Um exemplo é a síntese descrita inicialmente para a família de materiais M41S, usando o tensoativo brometo de cetiltriethylamônio (CTAB) e a presença de silicato em meio básico;

I^+S^- : as espécies inorgânicas têm uma carga positiva (I^+) enquanto o tensoativo está carregado negativamente (S^-). Uma estratégia tem sido o emprego de ácidos carboxílicos de cadeia longa como tensoativos, e cátions de hidróxido de alumínio como precursores do esqueleto inorgânico, levando a formação de mesoestruturas de aluminas;

I^0S^0 : ambas as espécies químicas não possuem carga elétrica. No uso de tensoativo não iônico como copolímeros, por exemplo, a interação ocorre com os átomos de oxigênio do grupo éter e os átomos de hidrogênio do grupo silanol Si-OH a um pH moderado. Porém, para um pH fortemente ácido é necessário considerar a possibilidade de protonação dos grupos Si-OH.

A obtenção da peneira molecular MCM-41, como ilustrado na Figura 10, requer proporções adequadas de sílica, do surfactante e do solvente (água), podendo utilizar outros reagentes como: ácidos, bases, sais e co-solventes (PARK et al. 1998) .

Figura 10 - Esquema da formação de peneira molecular mesoporosa: a) mecanismo iniciado pela fase de cristal líquido do surfactante e b) mecanismo iniciado pelo ânion silicato



Fonte: HOFFMANN *et al.*, 2006

O processo de formação de auto agregação do surfactante que funciona como direcionador de estrutural da origem à estrutura porosa final, seguindo da

precipitação de um precursor inorgânico sobre esse molde. O mecanismo de síntese se inicia com a mistura do surfactante e o solvente com a formação das micelas, (I) onde do lado externo fica o grupo hidrofílico das moléculas do surfactante, enquanto que a cauda é direcionada para o centro da micela. Em seguida é adicionada a fonte de sílica com uma solução básica para a hidrólise do precursor de sílica; na etapa seguinte (II) as interações entre os oligômeros e as micelas de surfactante ocasiona a precipitação de um gel que gera a mesoestrutura, que corresponde a uma agregação das micelas esféricas formando barras cilíndricas e (III) A reação depende da temperatura, do grau de dissociação do ânion e do comprimento da cadeia do surfactante (SILVA, 2009c e GERMANO, 2012).

Alguns fatores podem influenciar na obtenção da peneira molecular MCM-41, podendo enfatizar: o pH, os surfactantes empregados, os precursores de silício, a composição do gel de síntese, a temperatura de cristalização ou envelhecimento do gel de síntese e o tempo de síntese.

Após a síntese dos materiais mesoporosos necessita-se da calcinação para remover o direcionador do sistema de poros. Altas temperaturas favorecem um rápido craqueamento e eliminação do direcionador, porém, a estrutura ordenada da sílica pode ser destruída. O estudo do tempo e temperatura ideal para remoção do direcionador é uma variável importante ao final da síntese da MCM-41 (SOUZA, 2005a).

A peneira molecular MCM-41 pode ser sintetizada pelo método hidrotérmico em meio de básico. Durante o processo de síntese a temperatura pode variar de 60 – 150 °C e o tempo de reação de 1 – 6 dias para a formação dos cristais. Lang *et al.* (2002) sintetizou o gel precursor com a seguinte composição molar SiO₂ : 0,022 TMAOH : 0,086 Na₂O : 0,31 CTMABr : 63,3 H₂O, temperatura de 130 °C por 3 dias em condições estáticas. Através da técnica de difratometria de raios X a fase um arranjo hexagonal de canais mesoporosos da peneira molecular foi evidenciada.

De acordo com RYOO *et al.*, (1998), o pH pode variar de extremamente ácidos para neutros ou muito básicos. Na síntese original, proposta pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation, o pH deve ser ajustado entre 9 - 10. A alcalinidade da mistura reacional controla o tipo de espécies de silicatos presentes da solução, altamente solubilizadas na forma de monômeros e

dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização e formação da peneira molecular MCM-41. Com o controle de pH torna-se favorável a formação de uma determinada mesofase, variando-se a densidade de cargas e a geometria das espécies de silicatos que interagem com grupos hidrotérmicos. O ajuste do pH (pH=11) leva a produção do MCM-41 com a melhor cristalização e um alto rendimento devido a um deslocamento do equilíbrio.

A força de interação entre o suporte e a fase ativa é muito importante, e observa-se que o método de preparo dos catalisadores funcionais tem forte influência em suas propriedades. Visto que uma interação entre a fase ativa dos heteroátomos e/ou óxidos metálicos (precursor) e o suporte, favorece a seletividade e atividade dos catalisadores, logo, deve-se buscar métodos e reagentes que resultem em catalisadores mais eficientes para a reação desejada (ZHANG *et al.*, 2007).

Para suportes com superfície de alta densidade de grupos funcionais polares, um solvente polar será adequado para que se tenha uma boa difusão da fase ativa através dos poros do suporte (ROGGENBUCK, *et al.*, 2008)

O processo de incorporação dos heteroátomos e/ou óxidos metálicos no suporte por via úmida se faz com o uso de solventes com menor polaridade, pois causa um aumento na força de interação entre o precursor e a superfície da sílica. Sabe-se que, os grupos silanóis quando se utiliza a água como solvente forma uma camada de água imobilizada sobre a superfície da sílica pelas ligações de hidrogênio. O uso do metanol como solvente apresenta menor polaridade, e forma ligações de hidrogênio mais fracas com a sílica, dessa forma, os grupos silanóis podem interagir diretamente com os ligantes da água. Essa interação direta da sílica com o ligante aquoso do precursor promove melhor fixação do precursor na superfície da sílica e tende a aumentar a dispersão do material (ZHANG *et al.*, 2007).

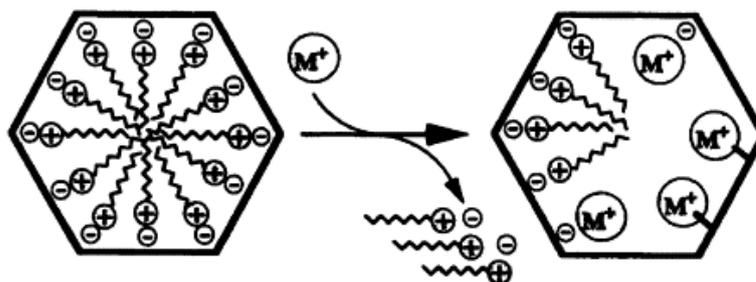
Observou o efeito da polaridade do solvente. A dispersão e a área metálica variaram de acordo com as características do solvente utilizado na impregnação. Levando em conta a ordem de polaridade para os solventes metanol (1,70 D) < Água (1,85 D), observa-se que tanto a dispersão quanto a área metálica variam de maneira inversa com o aumento da polaridade dos solventes (CARVALHO *et al.*, 2001).

A solubilidade de álcoois em água diminui com o aumento da cadeia carbônica. Quando a cadeia carbônica (hidrofóbica) aumenta, ela se torna a parte mais significativa da molécula e a substância química se torna cada vez menos solúvel, ou seja, tende a se comportar, cada vez mais, como um hidrocarboneto. Nesse caso, a formação de ligações de hidrogênio álcool-água não consegue compensar as ligações de hidrogênio água-água, que precisam ser rompidas para que ocorra o processo de dissolução (MARTINS *et al.*, 2013).

De acordo com CAI *et al.*, (2011) apesar das grandes vantagens estruturais, a falta de sítios ativos limita a aplicação das peneiras moleculares MCM-41 nas áreas de catálise, separação e no encapsulamento de drogas. Devido às paredes dos tubos serem amorfas, os grupos hidroxilas superficiais, pode facilitar a modificação isomórfica da sua estrutura e a superfície do material. Para que os materiais de sílica mesoporosas apresentem métodos de funcionalização devem passar por uma dopagem estrutural e a modificação superficial. Durante o processo de síntese hidrotermal, tipos de íons metálicos têm se introduzidos ao quadro de sílica mesoporosa, tais como Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Ga^{3+} , gerando sítios ativos, tais como sítios ácidos.

A incorporação de heteroátomos ocorre através da troca iônica do direcionador por um cátion metálico, a parte hidrofílica do direcionador, que possui carga positiva, interage com a superfície do poro do material mesoporoso através de forças coulômbicas. Essa interação é quebrada durante a troca iônica e o cátion metálico (M^+) substitui o direcionador catiônico, como mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Processo de troca iônica entre as cabeças hidrofílicas do CTA^+ surfactante e de complexos metálicos de transição, permitindo a introdução de íons de metal ion complexo na MCM-41 superfície.



Fonte: ON *et al.*, 2003.

O processamento de catalisadores suportados em superfícies ativas pode levar frequentemente, ao surgimento de diferentes tipos de reações químicas decorrentes das interações entre os sítios ativos e o suporte do catalisador. A quantidade relativa dos sítios de Brønsted ou Lewis e suas características ácida e/ou básica estão relacionadas com a natureza dos óxidos e grau de hidratação superficial. A superfície dos óxidos inorgânicos pode ser representada como ligante multidentado com elevada atividade, reconhecido como uma característica determinante nas propriedades de um suporte catalítico (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 2007).

Visando melhorar acidez para aplicações catalíticas, um aumento dos sítios ácidos pode ser obtido pela incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular MCM-41, podendo ser utilizado pelo método direto, ou seja, durante a síntese, ou modificado após o material ser sintetizado (FASOLO, 2006).

Os muitos parâmetros de um catalisador metálico heterogêneo que podem afetar seu desempenho catalítico são: o tipo de metal; percentual de metal suportado; tipo de suporte (carvão ativo, alumina, sílica). Alguns parâmetros são necessários para obter um metal ativo que pode influenciar a área de superfície, a dispersão, o tamanho dos cristalitos, a localização nos poros no estado de suporte e oxidação (reduzido ou não reduzido). Os parâmetros importantes de são o tamanho de partícula (1-100 μm) e a área da superfície (100-1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) (BLASER, 2000).

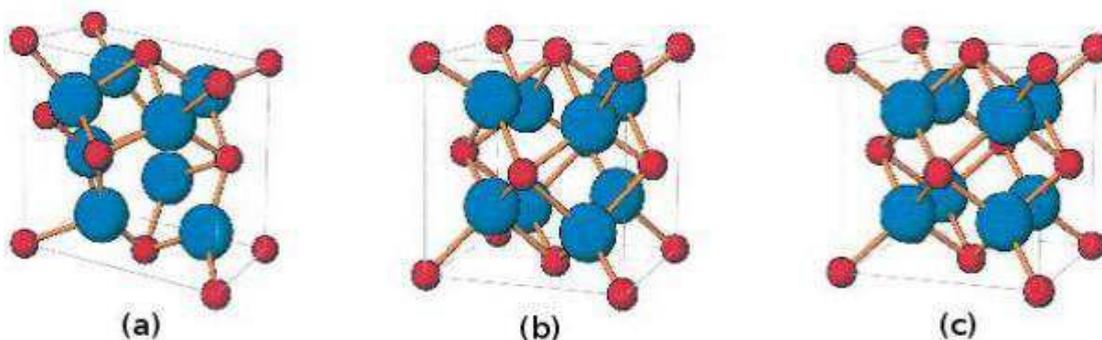
2.6 Propriedades do óxido e da zircônia sulfatada

Óxidos metálicos são empregados em processos industriais tais como reduções, oxidações e reações catalíticas por apresentarem características ácidas ou básicas. A superfície do óxido de zircônia é conhecida por apresentar atividade catalítica para todas estas reações.

O óxido de zircônia apresenta características químicas e físicas interessantes, tais como: excelentes propriedades ópticas, físicas, térmicas, mecânicas e elétricas mesmo em alta temperatura, resistência a corrosão e resistência a sofrer redução em meios redutores.

A Figura 12 (a, b, c) apresenta as três fases cristalográficas da zircônia pura polimórfica e a Tabela 2 apresenta os dados cristalográficos dessas fases.

Figura 12 - Estruturas cristalinas da zircônia na fase (a) monoclinica (b) tetragonal, (c) cúbica.



Fonte: HANNINK et al. (2000)

Tabela 2 – Características dos polimorfos da zircônia

| Estrutura Cristalina | Monoclínica | Tetragonal | Cúbica |
|----------------------|---|----------------------------|-------------|
| Parâmetro de rede | a = 5,156 Å b = 5,191 Å c = 5,304 Å | a = 5,094 Å c = 5,177 Å | a = 5,124 Å |

A Figura 12 apresenta as diferentes fases estruturais da zircônia: (a) fase monoclinica estável da temperatura ambiente até 1173 °C possui todos os átomos heptacoordenados ligados a átomos de oxigênio ocupando os interstícios, sendo que a distância média entre o íon de zircônia e três dos sete íons de oxigênio é de 2,07Å. Já a distância média entre o íon de zircônia e os outros quatro íons de oxigênio é de 2,21Å. Assim como, os ângulos 134,3° na estrutura defere significativamente do valor tetraedral 109,5°; (b) a estabilidade da fase tetragonal (t) de 1170 até 2370 °C, cada átomo de zircônia está ligado a oito átomos de oxigênio, sendo que possui duas distâncias de 2,065 Å em um tetraedro alongado e com rotação de 90° para as ligações Zr-O e (c) a fase cúbica possui sua estabilidade a temperatura de fusão de 2370 até 2680°C. A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônia ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (CFC) (0,0,0) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4). Cada átomo de zircônia esta ligado

a oito átomos de oxigênio que ocupam os interstícios tetraedrais, sendo que todas as distâncias das ligações Zr-O são iguais. As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura anterior (STEVENS, 1986).

Essas formas cristalográficas podem sofrer transformações entre si dependendo do método de preparação, da temperatura de ativação e da presença de espécies que podem estabilizar uma destas fases. Segundo vários trabalhos relatados na literatura (CERRATO *et al.*, 1997; LIANG *et al.*, 2003), a zircônia pode sofrer transformações entre as fases tetragonal e monoclinica na faixa de temperatura entre 300 e 1200 °C (SOUZA, 2007b).

A fase cristalina depende da temperatura de calcinação do óxido de zircônia. À medida que a amostra é calcinada, grupos Zr-OH se condensam para formar a estrutura de Zr-O-Zr. Após esse tratamento térmico, a zircônia amorfa é transformada, primeiro, numa fase tetragonal metastável. A fase tetragonal é convertida a fase monoclinica termodinamicamente favorecida a temperaturas maiores que 600 °C, com isso, ocorre uma redução da sua área superficial (ZALEWSKI *et al.*, 1999).

A estabilidade da fase tetragonal metastável é importante devido às suas propriedades catalítica, mecânica e físico-química. Essas propriedades podem ser controladas através da manipulação das condições de preparação do dióxido de zircônia hidratado (DESHMANE e ADEWUYI, 2012).

As propriedades catalíticas da zircônia sulfatada dependem do método de síntese e da ativação térmica onde define a fase de cristal de zircônia. Estes métodos diferem do tipo do precursor, o agente precipitante, o método de impregnação, temperatura de calcinação e o agente de surfactante. Alguns fatores que podem afetar o potencial catalítico da zircônia sulfatada são: o pH da solução durante a precipitação do sol-gel, a concentração da solução, secagem e temperatura de calcinação (HESHMATPOUR *et al.* 2012).

É possível preparar o óxido de zircônia a temperatura mais baixa, utilizando métodos químicos, tais como o método de precipitação ou método de sol-gel.

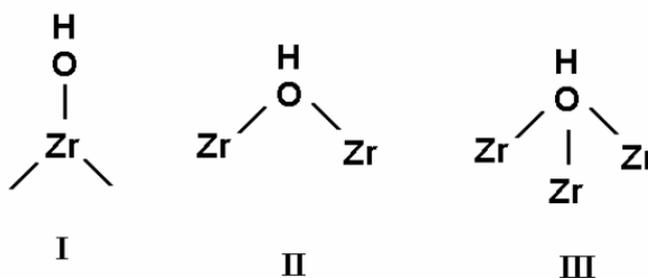
Senso *et al.* (2011) sintetizou ZrO₂ através no método solvotermal. As amostras obtidas foram calcinadas em diferentes atmosferas de gás H₂, N₂, e O₂, Ar e tratamento térmico a 500 °C. No entanto, depois da calcinação foi

possível observar a transformação da fazer tetragonal até a monoclínica sob atmosfera oxidante de O_2 e Ar. A amostra ZrO_2-O_2 apresentou maior tamanho de cristalito (6,7 nm). Os catalisadores ativados sob atmosfera redutora de ZrO_2-H_2 e ZrO_2-N_2 apresentou vacâncias na superfície formando a Zr^{+3} .

A estabilidade do ZrO_2 depende da interação com outros materiais como os elementos como cério, cálcio, magnésio e ítrio. A metaestabilização das fases cúbicas ou tetragonais pode ocorrer em temperaturas baixas podendo chegar até a temperatura ambiente (SANTOS, 2012a, apud BIRRER, 2009).

A Figura 13 apresenta os tipos de grupos hidroxilas possíveis na superfície do óxido de zircônia, a zircônia tetragonal apresenta predominância de hidroxilas tipo II com uma baixa fração do tipo I. As hidroxilas do tipo II apresentam basicidade muito fraca. Por outro lado, na zircônia monoclínica há uma predominância de hidroxilas do tipo III, a qual adsorve dióxido de carbono nas duas formas, sugerindo um aumento na basicidade em relação à fase tetragonal. Da mesma forma, pode-se inferir que as hidroxilas da fase monoclínica são mais básicas que as da fase tetragonal.

Figura 13 – Tipos de grupos hidroxilas possíveis na superfície do ZrO_2 .



Fonte: Nawrock et al., (1993)

Uma atenção especial tem sido voltada a acidez do ZrO_2 uma característica que revela muito sobre o potencial catalítico, bem como sua efetividade em meio reacional. Essa acidez pode aumentar na zircônia com a inserção de um grupo químico. A modificação da zircônia com a inserção de íons sulfatos faz com que a mesma adquira uma atividade catalítica superior ao óxido quando aplicado na forma pura (GANAPATI et al., 1999).

Segundo Noda *et al.* (2007) a zircônia sulfatada amorfa exhibe a maioria dos grupos sulfatos no interior da estrutura, com um caráter iônico, formando

sítios com baixa ácidos. Após a cristalização e a formação de fase tetragonal, o sulfato é deslocado para a superfície, dando origem a duas ligações S=O (com um caráter mais covalente), sendo responsável pela formação de sítios de Brønsted e de Lewis altamente ácidos. A fase tetragonal é uma fase metaestável e, dependendo da temperatura de calcinação (>650 °C) do material, podem ocorrer perdas do sulfato que acarretam na formação da fase monoclinica, mais estável, mas, conseqüentemente, menos ácida.

A zircônia sulfatada pode ser preparada por precipitação convencional de um sal de zircônia hidratado, bem como pela a técnica de sol-gel. A precipitação é a rota, mais comum para a preparação do óxido de zircônia hidratado em soluções aquosas ou alcoólicas e seus posteriores tratamentos (lavagem, secagem e moagem). Após obter $ZrO_2 \cdot H_2O$ amorfo ou cristalino, ocorre o processo de sulfatação com compostos contendo sulfato (IVANOV *et al.*, 2013) . A técnica de sol-gel pode proceder por uma ou duas etapas. Em geral, o método de duas etapas é mais comum e envolve a formação de um sol por hidrólise de alcóxido de metal e um gel de rede tridimensional de hidróxido de zircônia, após condensação no primeira etapa. Em seguida, é realizada o processo de sulfatação com ácido sulfúrico ou sulfato de amônio. No entanto, no processo ocorre, em apenas uma etapa, a hidrólise e sulfatação, simultaneamente durante o processo de síntese, e isso pode afetar as suas características estruturais e texturais (MISHRA *et al.* 2004).

Segundo Arata *et al.*, (1990) a interação da água com as moléculas de sulfato no meio reacional sulfato/zircônia geram hidroxilas que são as responsáveis por originar os sítios ácidos de Brønsted do composto. Já a formação dos sítios de Lewis, é atribuído ao elevado caráter covalente do sulfato adsorvido pela molécula de zircônia sulfatada o que faz com que o íon metálico busque elétrons.

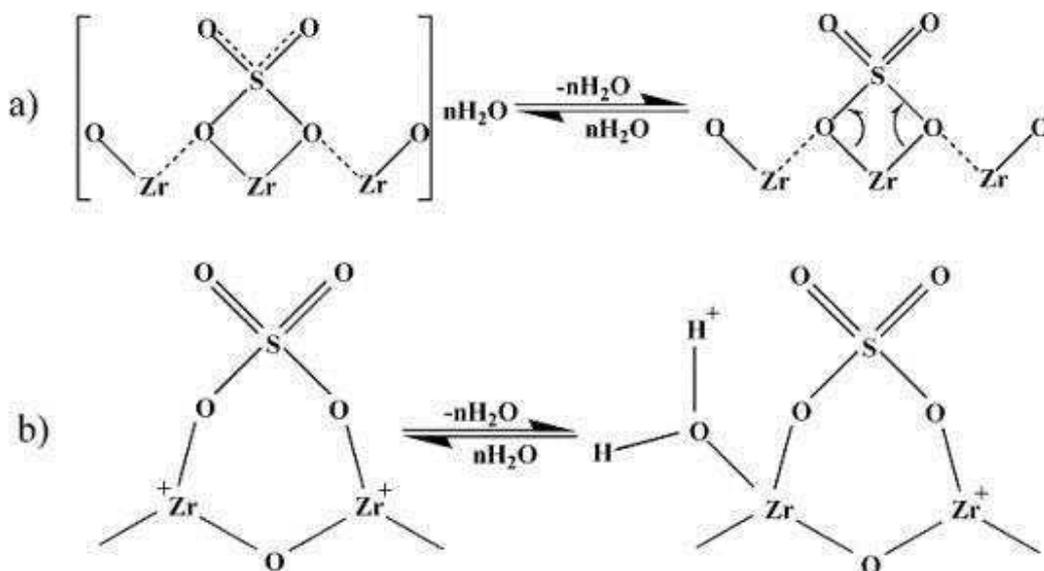
Frequentemente, estes metais formam catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência em diversas reações químicas. No entanto, os catalisadores de ácidos de Brønsted tem a grande vantagem de promover simultaneamente a esterificação e a transesterificação. A acidez de Brønsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento, hidrocraqueamento de hidrocarbonetos e na isomerização de hidrocarbonetos de moléculas pequenas, especialmente

alcanos a baixas temperaturas, por serem processos mais importantes da indústria de refino de petróleo.

A incorporação do ânion sulfato (SO_4^{2-}) a este suporte permite aumentar a atividade catalítica deste material devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos. Um sólido superácido é definido como um material sólido que apresenta uma força ácida maior que a força ácida de ácido sulfúrico 100%, ou seja, $\text{p}K_a \leq -12$ (TANABE e HÖLDERICH, 1999).

De acordo com a literatura, a zircônia sulfatada apresenta duas abordagens para identificar a acidez do material. Na primeira, pode-se afirmar que os sítios superácidos de Lewis estão presos com átomos de zircônia como mostra a Figura 14a. Na segunda abordagem, (Figura 14b) pode-se observar que existem dois sítios superácidos de Brønsted de Lewis existentes na estrutura da zircônia sulfata.

Figura 14 - a) Locais de superácidos de Lewis e b) Locais de superácidos de Brønsted de Lewis.



Fonte: Heshmatpour *et al.* (2012).

O grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada com um H^+ ligado a um átomo de oxigênio ($-\text{OH}$) em superfícies de óxidos, e é chamada de sítios ácidos de Brønsted. A acidez de Lewis comumente está associada aos sistemas não próticos resultantes da interação

com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons. (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Nos catalisadores sólidos, a acidez de Brønsted está diretamente relacionada à presença de grupo hidroxila (-OH), para determinar a força dos sítios de Brønsted de um sólido deve-se quantificar o número de grupos (-OH) e a capacidade que esses sítios possuem de transferir prótons para uma determinada base. Entre os sólidos ácidos, as zeólitas são materiais caracterizados por apresentar força ácida dos sítios de Brønsted sendo um dos parâmetros mas importante que determinam o desempenho catalítico desse tipo de material (GONÇALVES, 2006)

Na acidez de óxidos sulfatados deve-se levar em consideração o grupo sulfato que esteja ligado covalentemente ao metal, levando à alterações na sua estrutura. Nós óxidos sulfatados podem existir sítios ácidos de Brønsted ou uma superacidez que pode ser atribuído a sítios criados ou existentes na superfície destes materiais, cuja acidez é aumentada pela presença de sítios de Lewis vizinhos. A força dos sítios ácidos de Lewis deve-se a um efeito indutor exercido pelo grupo sulfato sobre o cátion metálico, que se torna, mas deficiente entre os elétrons (ALMEIDA *et al.* 2008 e VIEIRA, 2011)

Um dos fatores que controlam a atividade catalítica da SZ é sua área superficial e a quantidade de sulfato na sua superfície (PARVULESCU *et al.*,1998). Para Yadav e Nair (1999), o tipo de precursor exerce um papel importante nas características texturais e conseqüentemente no desempenho do catalisador, enquanto que o agente precipitante possui efeito significativo na atividade do mesmo. Tipicamente, a área superficial da zircônia sulfatada está em torno de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em uma fase cristalina tetragonal. Porém foram obtidas zircônias sulfatadas com área superficial superior a $269 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com alta atividade (WANG *et al.*, 1998a).

Para melhorar as propriedades textuais da zircônia sulfatada e dispersá-la em um suporte com alta área superficial. Por sua estabilidade térmica elevada, área superficial e diâmetro de poros, as peneiras moleculares mesoporosas destacam-se como excelentes suportes para a zircônia sulfatada, apresentando assim atividade e seletividade superiores ao uso de sílica amorfa, alumina e zeólitas (CORMA *et al.*, 1997).

Devido as propriedades perigosas de ácidos líquidos tais como HF e H₂SO₄ comumente empregado na indústria petroquímica atual, um grande esforço tem sido focado no desenvolvimento de sólidos com grande acidez. Óxidos de metais sulfatados, zircônia sulfatada especialmente, têm atraído grande atenção nos últimos anos porque demonstram alta atividade catalítica em isomerização esquelética de alcanos a temperaturas relativamente baixas.

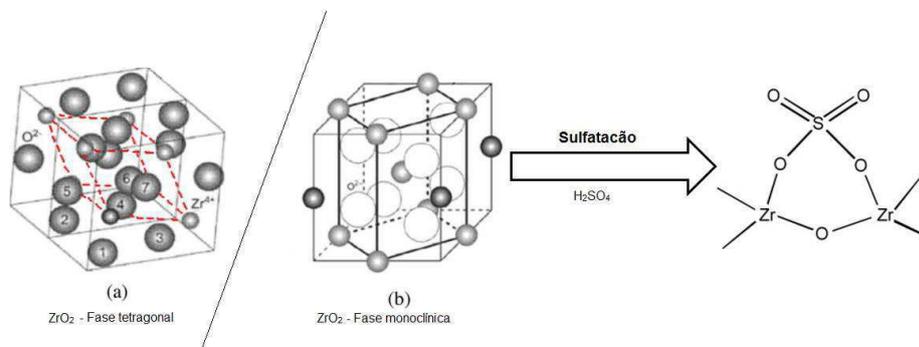
2.7 Estado da arte

Cai *et al.*, (1999 b) estudou uma nova via de síntese da peneira molecular MCM-41 em temperatura ambiente e em diferentes tempos de cristalização do gel de síntese (2 e 48 horas) e utilizando agente mineralizantes NH₄OH e NaOH. O material obtido com NaOH não apresentou estrutura hexagonal, devido a presença do surfactante não estar totalmente dissolvido no meio reacional. Nas amostras utilizando NH₄OH foi observado uma influência do pH entre 11,6 ≤ pH < 11,3 no gel de síntese, foi preparada com concentrações baixa de direcionador de estrutura, à temperatura ambiente com a seguinte composição molar 525 H₂O: 69 NH₄OH: 0,125 CTAB: 1 TEOS e apresentando um estrutura cristalina mais ordenada.

Miranda *et al.*, (2015) demonstraram através da Figura 15 (a, b) a zircônia sulfatada com fase monoclinica e tetragonal. A fase tetragonal foi obtida a partir de duas soluções de oxicloreto de zircônia (ZrOCl₂•8H₂O) e acetato de cálcio (Ca[CH₃COO]₂) que foram precipitados com NH₄OH e calcinados a 600 °C. Na obtenção da fase monoclinica não foi adicionado acetato de cálcio e o gel precipitado foi calcinado a 400 °C. As amostras obtidas foram sulfatada com uma solução de 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e ativadas a 400 °C. Os difratogramas mostraram que a fase monoclinica está de acordo com a carta (PDF 37-1484) e a fase tetragonal (PDF 88-1007) e mostraram que o processo de sulfatação não há qualquer alteração da estrutura cristalina. Através do FTIR foi evidenciado as vibrações dos íons sulfatos ligados na superfície da zircônia nas fases monoclinica e tetragonal e a posição das bandas identificadas é uma ligação bidentada. E que o processo de sulfatação não ocorre mudanças nos picos ou na sua estrutura cristalina. A coordenação espacial de Zr nas fases de zircônia monoclinica e tetragonal mostra que Zr está rodeado por 7 átomos de

oxigênio na zircônia monoclinica e por 8 em zircônia tetragonal. Esta diferença faria a fase monoclinica mais propícia para a sulfatação porque o Zr é menos protegida por átomos de oxigênio e o ânion sulfato.

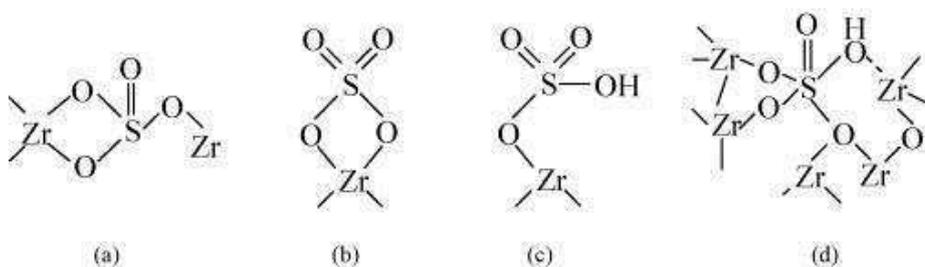
Figura 15 - A coordenação do átomo de Zr em diferentes fases cristalinas de ZrO_2 . a) tetragonal e b) monoclinica



Fonte: Miranda *et al.*, 2015.

A Figura 16 mostra a forma estrutural como o enxofre estar ligado com a zircônia proposto por Akkari *et al.*, (2007) variando a razão molar do íon sulfato (Zr/SO_4^{2-}). A Figura 16 (a) apresenta a razão abaixo de 0,5 que esta relacionado com um íon sulfato que está ligado para dois átomos de Zr, o enxofre obtido nesse caso é pentacoordenado. Quando a razão aumentar entre 0,5 e 1 representado pela Figura 16 (b) estas espécies de sulfato são gradualmente transformados em quelantes bidentados. Para a razão $S/Zr = 1$ cada átomo de zircônia está ligado a um grupo sulfato. Para os modelos (a) e (b) apresentam acidez de Lewis. Na Figura (c) com razão maior que 1 propõe um modelo estrutural monodentado, implica a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted. Para a Figura (d) com razões maiores que 1, há apenas a presença de sítios ácidos de Brönsted.

Figura 16 – Modelos propostos para a superfície da zircônia sulfatada onde: a) pentacoordenado; b) quelantes bidentados; c) monodentado e d) queletos.



Fonte: Akkari *et al.* (2007)

Arata e Hino (1990) propuseram a formação de um sulfato bidentado, em que os sítios ácidos de Lewis são formados devido ao caráter covalente do sulfato que torna o íon metálico Zr ávido por elétrons e que a formação dos sítios ácidos de Brønsted deve-se à interação da água com a superfície.

Noda *et al.*, (2007) também apresentaram uma estrutura bidentada para o sulfato, no entanto, correlacionaram essas espécies à estrutura cristalina do material. Demonstrou-se através de técnicas de caracterização, por meio de espectroscopia Raman e análise termogravimétrica, que a acidez da zircônia sulfatada está ligada diretamente à fase cristalina e que essa fase é consequência da temperatura de calcinação. De acordo com esses autores, sulfatos bidentados estão presentes na superfície da zircônia onde se encontra na fase tetragonal. Caso contrário, quando zircônia é amorfa, os grupos sulfatos estarão predominantemente no interior da estrutura.

Senso *et al.*, (2011) avaliaram os catalisadores tungstênio suportado em zircônia (W/ZrO_2) em diferentes atmosfera de gases H_2 , N_2 , O_2 e Ar e testados na reação de transesterificação utilizando triacetina e metanol (1:6), a $60\text{ }^\circ\text{C}$, 7 h e 2 % em massa de catalisador utilizada como uma reação modelo. A partir da calcinação verifica-se que a acidez dos catalisadores estão em concordância com a conversão de ésteres obtidos $WZrO_2-H_2$ (53%) > $WZrO_2-N_2$ (40%) > $WZrO_2-O_2$ (17%) \approx $WZrO_2-Ar$ (16%). No entanto, nenhuma deles apresentou a conversão de ésteres dentro das especificações do biodiesel ASTM.

Estudos sobre o uso de óxido de zircônia (ZrO_2) como um catalisador ácido sólido para transesterificação vem sendo aplicado para diferentes tipos de oleaginosas, devido à sua forte acidez superficial. A propriedade de acidez pode ser melhorada por adicionar a superfície deste óxido metálico íons de sulfato. Isso pode ser realizado pela impregnação de uma solução de ácido sulfúrico no óxido de zircônia para se torna zircônia sulfatada. (MIAO E GAO, 1997). Jitputti *et al.*, (2006) relataram que a SO_4^{2-}/ZrO_2 que a reação de transesterificação do óleo de amêndoa de palma e óleo de coco bruto, apresentaram rendimento de éster metílico chegando a 90,3% e 86,3%, respectivamente. No entanto, quando foi utilizado o óxido de zircônia obteve rendimentos de 64,5% (óleo de amêndoa de palma) e 49,3% (óleo de coco

bruto). Isso acabou indica que a modificação de óxido de metal superfície acidez é o fator chave na obtenção de alta conversão de triglicerídeos.

Chen *et al.*, (2001a) avaliou a incorporação da zircônia sulfatada com diferentes teores na peneira molecular MCM-41 por três processos: (1) impregnação direta com sulfato de zircônia/ metanol sintetizada a 50 °C durante 5 h; (2) decomposição térmica da peneira molecular MCM-41 em ar a 400 °C durante 10 h, seguindo por dispersão sólida de sulfato de zircônia; e (3) a decomposição de sulfato de zircônia em ar a 680 °C durante 3 h. Verifica-se que a incorporação direta apresentou melhores resultados e foi observado através do difratograma a formação da estrutura da MCM-41, mas a diminuição da intensidade durante o processo de dispersão com o aumento do teor de ZS, onde também pode ser visto na área de superfície BET e o volume de poros. Os catalisadores preparados pelo método direto foram testados na reação de isomerização de n-butano, o catalisador contendo 50 % de zircônia sulfatada apresentou melhor atividade catalítica de 0,5 h de fluxo.

Morales *et al.*, (2012) utilizaram o catalisador zircônia sulfatada incorporação na MCM-41 na reação de esterificação de ácido oleico com razão óleo:metanol (1:20) a 75 °C por 5 h, onde foi variado o percentual da zircônia entre 4 e 12% em peso. Os resultados experimentais apresentaram uma conversão de 75 % em ésteres metílicos para o catalisador contendo 12 % da zircônia. O catalisador foi recuperado e reutilizado numa nova reação e após o segundo ciclo sua conversão baixou para 24 %, praticamente, foi mantida no terceiro ciclo. Esta redução na atividade do catalisador pode ter ocasionado o bloqueio dos sítios ácidos por intermediários adsorvidos ou espécies de produtos mais polares do que os reagentes originais ou a deposição de carbono.

A avaliação da atividade catalítica de Zr-SBA-15 em efeito da razão Si/Zr que foi estudada por Iglesias *et al.* (2011) na reação de transesterificação com óleo de palma nas condições de 200 °C, tempo de 3 h, carga de 10% do catalisador e razão molar 1:30 de óleo. Análises realizadas mostram que razões elevadas de metal na estrutura do material reduz a eficiência, afetando a capacidade de saturação das micelas para acomodar o metal. A reação de transesterificação apresentou 29,3 % de ésteres metílicos para SBA-15. Assim, a amostra com razão molar entre Si/Zr= 10 apresentou uma conversão de 72%

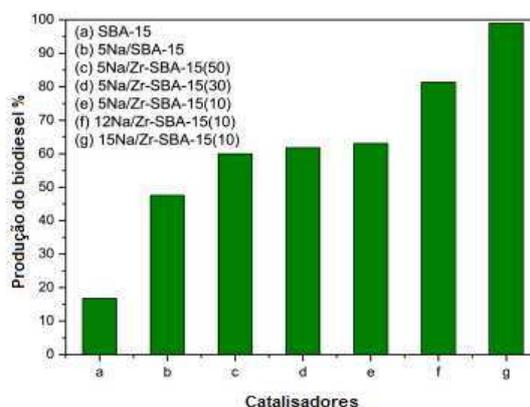
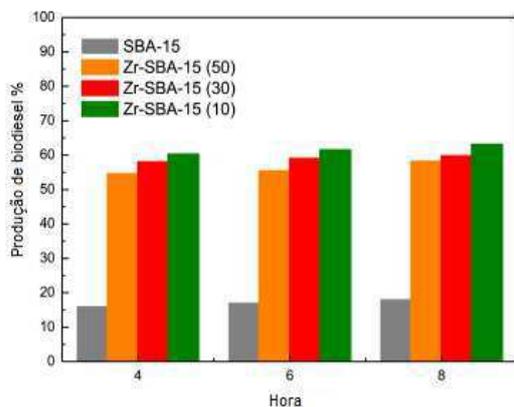
de ésteres metílicos. Para poder aumentar a acidez do material foi adicionado o tungstênio na estrutura da Zr-SBA-15.

Foi estudada a possibilidade do reciclo do catalisador Zr-SBA-15 por quatros ciclos através de dois métodos: a lavagem do catalisador para a remoção de compostos polares adsorvidos (processo não é completamente eficaz, pois apresentou uma perda gradual da atividade após cada ensaio) e um processo térmico de regeneração do catalisador (que consiste em um passo de calcinação em atmosfera de ar, a 550 ° C durante 5 h). A regeneração completa foi confirmada e mantida durante 4 corridas reacionais adicionais realizadas com calcinação intermédia.

Chen *et al.*, (2014b) prepararam uma série de catalisadores Zr-SBA-15 para serem aplicados na catálise heterogênea utilizando a reação de transesterificação do óleo de canola. A incorporação da zircônia foi realizada pelo método direto em diferentes razões molares Si/Zr: 10, 30 e 50 e foram avaliados em relação ao tempo reacional da mistura (óleo, álcool e catalisador). A peneira molecular SBA-15 obteve 16% comparando com o catalisador Zr-SBA-15 (1:10) com tempo de reação de 8h que atingiu rendimento de 63%, como se apresenta na Figura 17a. Após esse estudo foi realizado uma impregnação via úmida de NaOH de 5, 12 e 15% em peso de carga do catalisador Zr-SBA-15 deslocando o mecanismo de transesterificação para catálise básica. Conforme mostra a Figura 17b, a formação de biodiesel aumentou com a quantidade de carga de Na, atingindo 98% no catalisador 15Na/Zr-SBA-15 (1:10), o que poderia ser atribuído a uma dispersão mais adequada do Na nos sítios ativos da superfície do suporte mesoporoso.

Figura 17-a - O biodiesel rendimento como uma função do tempo de reação dos apoios 15 e SBA-Zr-SBA-15 com proporções molares diferentes de Si / Zr.

Figura 17-b - O biodiesel rendimento como uma função de carga de Na pesar de Na / Zr-SBA-15 catalisadores com diferentes proporções molares de Si / Zr.



Fonte: Chen *et al.* (2014b)

Garg *et al.*, (2009) estudaram a atividade catalítica da zircônia sulfatada na SBA-15 na reação de esterificação do ciclohexano utilizando ácido acético a uma temperatura de 373 K e 4 h de reação. Pode-se observar que SBA-15 pura não apresentou conversão de ésteres metílicos, quando adicionado 35% em peso de ZS suportada no suporte apresentou uma conversão de 52%, quando foi incorporado 50% houve uma diminuição para 23,6%. A análise de espectroscopia de infravermelho de adsorção de piridina na superfície sólidos evidenciaram a presença de sítios ácidos de Brønste de Lewis em relação a ZrO_2 e dela sulfatada, sendo que, alguns sítios ativos de Lewis do ZrO_2 são convertidos em sítios ácidos de Brønsted após a sulfatação. Com isso os sítios ácidos de Brønsted criados são responsáveis pelo aumento da atividade catalítica.

3 Metodologia

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para obtenção da peneira molecular MCM-41 utilizada como suporte e as etapas de preparação e incorporação da zircônia sulfatada ao suporte. Assim como o processo de ativação e avaliação catalítica dos catalisadores (ZS/MCM-41) com diferentes teores de zircônia na reação de transesterificação. Estão descritos as metodologias e equações utilizadas para caracterizações química, mineralógicas, morfológicas e térmicas dos materiais obtidos. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis – LACCBIO da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

3.1 Materiais

- Água deionizada;
- Brometo de cetil-trimetilamônio (CTABr) – $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ – Vetec;
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) – Merck;
- Ortossilicato de tetraetila – TEOS $Si(OC_2H_5)_4$ Aldrich;
- Óleo de soja – Lisa;
- Metanol – Vetec;
- Éter etílico (C_2H_6O) – Vetec;
- Papel de pH – Merck;
- Ácido clorídrico P.A. – Vetec;
- Sulfato de magnésio P.A. ($MgSO_4$) – Vetec
- Oxicloreto de Zircônio IV octahidratado P.A. ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) – Vetec.

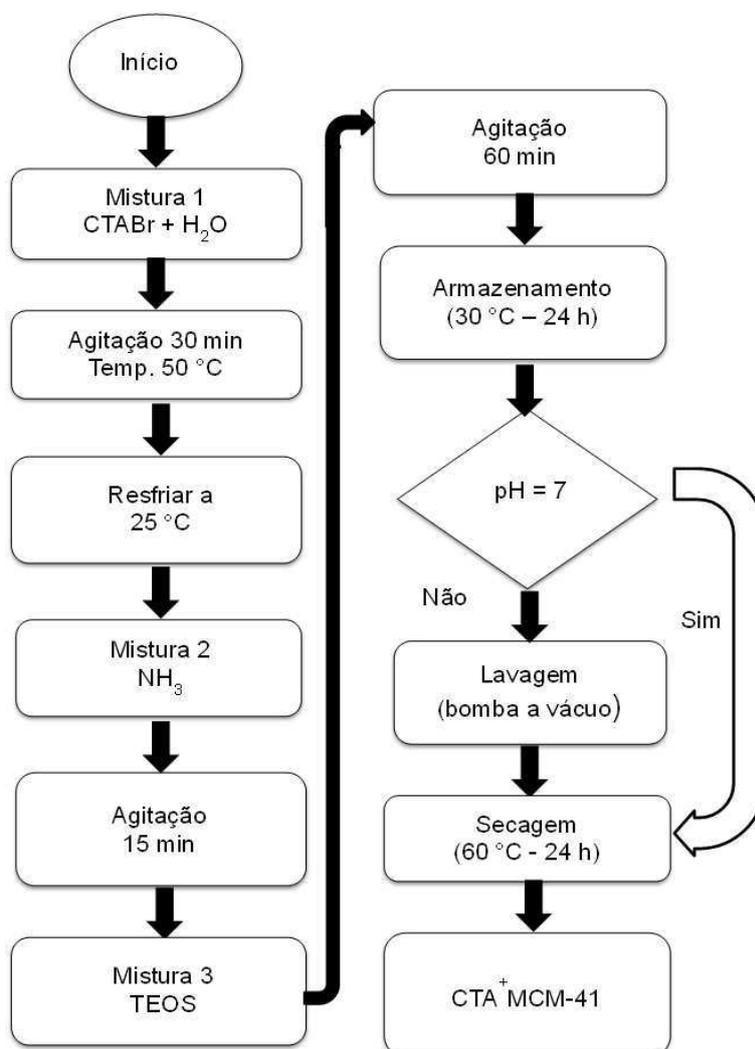
3.2 Síntese e ativação da peneira molecular MCM-41

3.2.1 Síntese da peneira molecular $CTA^+MCM-41$

A síntese da peneira molecular MCM-41 foi adaptada de Cruz (2010). Inicialmente, adicionou-se lentamente o direcionador estrutural (CTABr) em água destilada a 50 °C sob agitação, mantendo-se esta condição até a

homogeneização da solução. Em seguida, deixou-se esfriar a solução a aproximadamente 25 °C e adicionou-se o agente mineralizante (NH₄OH) sob agitação por mais 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, a solução foi agitada por 2 horas. O gel formado seguiu para tratamento térmico em autoclave na estufa, por 24 horas a 30 °C. O material obtido foi lavado com água deionizada, controlando-se o pH para 11. Posteriormente, realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60 °C por 24 horas. A Figura 18 apresenta um fluxograma da síntese da peneira molecular MCM41.

Figura 18 – Fluxograma da síntese da peneira molecular MCM-41.



Fonte: Do autor

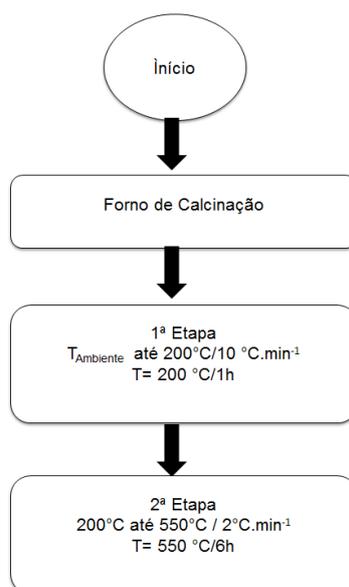
3.2.2 Processo de ativação por calcinação da peneira molecular CTA⁺MCM-41

A atividade do precursor consiste em um tratamento térmico, representando a etapa final para a obtenção da peneira molecular MCM-41. A atividade térmica: pode ser por térmólise onde precursor sofrerá uma decomposição, a qual poderá conferir porosidade ao catalisador; por reações com gases onde o precursor reage com um componente gasoso presente na atmosfera de calcinação e transformação de fase que ocorre com participação de um ou mais sólidos, sem reação com gases (CARDOSO, 1987).

O processo de calcinação para a peneira molecular MCM-41 consiste na remoção total desses compostos orgânicos, permitindo que os reagentes possam difundir no interior do catalisador.

O reator contendo a peneira molecular MCM-41 foi aquecido em um forno sob fluxo de nitrogênio da temperatura ambiente a 200 °C, com rampa de aquecimento 10 °C/min, permanecendo por 1 h. Após este período a amostra foi aquecida de 200 até 550 °C, sob fluxo de ar sintético com taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 6 h. A vazão do gás utilizado nas duas etapas foi de 100 mL.min⁻¹.g^{-1cat}. A Figura 19, apresenta um fluxograma das etapas do processo de calcinação.

Figura 19 - Fluxograma do processo de calcinação da peneira molecular MCM-41.



Fonte: Do autor.

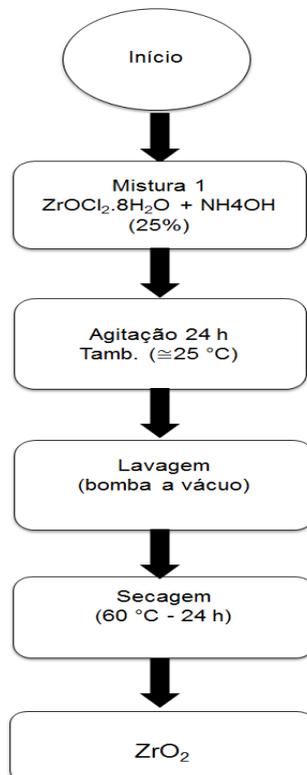
3.3 Síntese, ativação e sulfatação do óxido de zircônia

3.3.1 Obtenção do óxido de zircônia (ZrO₂) via método de precipitação

A síntese do óxido de zircônia foi realizada baseada na metodologia descrita por Zalewska *et al.*, (1999). Em um becker, contendo 50 mL de água deionizada foi adicionado, simultaneamente, sob a mesma vazão uma solução de oxicloreto de zircônia (1 mol.L⁻¹) e de hidróxido de amônio a 25% (NH₄OH). O gel formado ficou sob agitação à temperatura ambiente por 24 h. Após a adição completa dos reagentes, estabilizou-se o pH do material entre 9 e 10 utilizando-se a solução de hidróxido de amônio.

Ao término do processo de maturação, o gel foi lavado com água deionizada para eliminação de cloretos. O material obtido foi seco em estufa a 100 °C por um período de 12 h. A Figura 20, representa o fluxograma da síntese de obtenção do óxido de zircônia.

Figura 20 - Fluxograma da síntese de obtenção do óxido de zircônia.



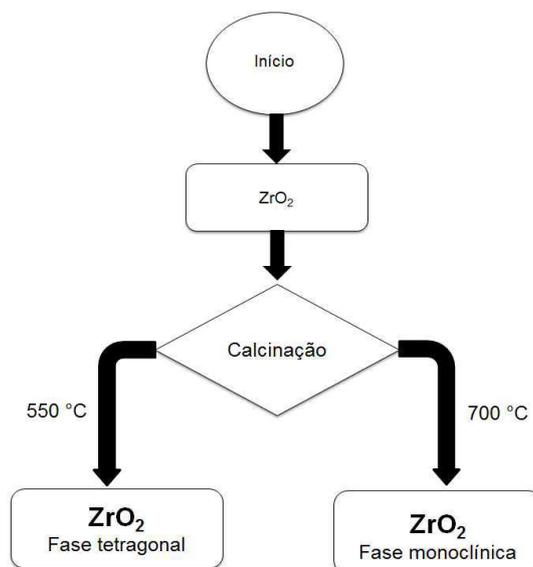
Fonte: Do autor.

3.3.2 Processo de ativação por calcinação do ZrO_2

O processo de ativação permite a obtenção de materiais com propriedades texturais e fases cristalinas, tetragonal ou monoclinica, dependendo da temperatura de calcinação.

O processo de ativação foi baseada na metodologia descrita por Saravanan *et al.*, (2016), as amostras foram aquecidas, sob fluxo de ar sintético, da temperatura ambiente até 550 °C, uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 3 h. Este mesmo procedimento foi realizado para ativação a 700 °C. A Figura 21 apresenta o fluxograma para o processo de calcinação do óxido de zircônia.

Figura 21 - Fluxograma para o processo de calcinação do óxido de zircônia.

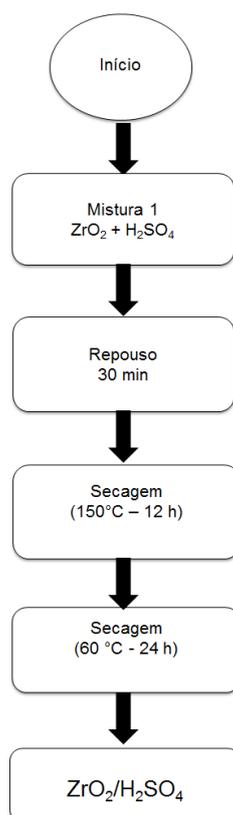


Fonte: Do autor.

3.3.3 Processo de Sulfatação do ZrO_2

A metodologia utilizada foi adaptada de Raia *et al.* (2013). A sulfatação de 1 g do óxido de zircônia ativada a 550 °C foi realizada com 5 mL de uma solução de ácido sulfúrico (0,5 mol.L⁻¹) e deixada em repouso por 30 minutos. Após o repouso, a mistura foi seca por 12 horas a 150 °C em estufa. Este mesmo procedimento foi realizado para ativação a 700 °C. A Figura 22 apresenta o fluxograma de sulfatação do óxido de zircônia.

Figura 22 - Fluxograma de sulfatação do óxido de zircônia.

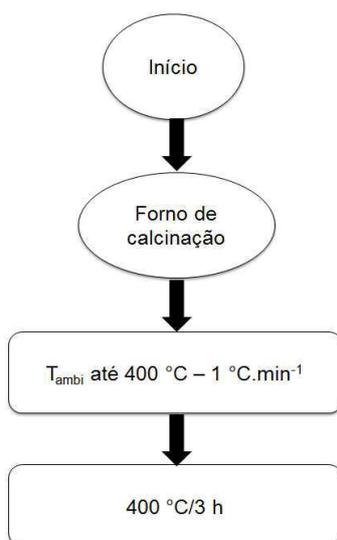


Fonte: Do autor.

3.3.4 Processo de ativação por calcinação da zircônia sulfatada

A zircônia sulfatada (ZS) foi aquecida da $T_{amb.}$ até $400^\circ C$, com taxa de aquecimento de $1^\circ C \cdot min^{-1}$, sob fluxo de ar sintético com vazão de $50 mL \cdot min^{-1}$. A amostra permaneceu nessa temperatura por 3 h. A Figura 23 apresenta o fluxograma do processo de calcinação da zircônia sulfatada.

Figura 23 - Fluxograma do processo de calcinação da zircônia sulfatada.



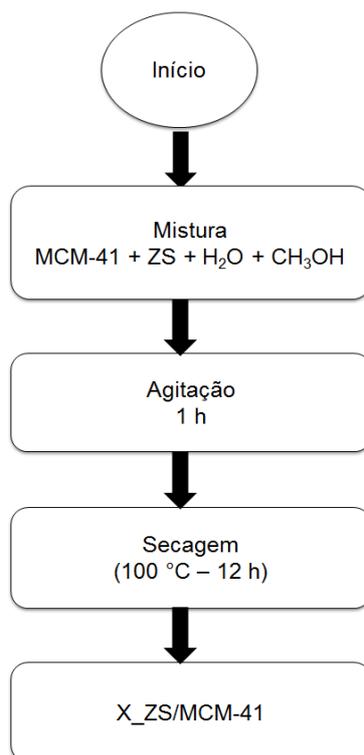
Fonte: Do autor.

3.4 Incorporação da zircônia sulfatada (ZS) na peneira molecular MCM-41

A incorporação da zircônia sulfatada (ZS) na peneira molecular MCM-41 foi realizada utilizando o método de impregnação por via úmida de acordo com Wang *et al.*, (2008b). O teor de ZS variou entre 10 e 50% em massa, em relação a quantidade da peneira molecular.

Em um béquer, foi homogeneizado por 1 h a temperatura ambiente, 1 g de MCM-41, 2,5 mL de metanol e 0,5 mL de água deionizada junto com a massa de ZS correspondente a cada teor. Em seguida, os materiais obtidos foram secos a 100 °C por 12 horas. Este procedimento foi realizado para os materiais de zircônia sulfatada a 550 e 700 °C. A Figura 24 apresenta o fluxograma das etapas do processo de incorporação da ZS a peneira molecular MCM-41.

Figura 24 - Fluxograma da incorporação da ZS a peneira molecular MCM-41



Fonte: Do autor.

Legenda: X= 10, 20, 30, 40 e 50 %

3.6 Caracterizações química, morfológica e textural dos catalisadores

3.6.1 Caracterização química

3.6.1.1 Difração de Raios X (DRX)

O material foi analisado em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em um tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s no intervalo de $1,5^\circ$ a 80° . Os valores dos espaçamentos interplanares (d_{hkl}) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot (d_{hkl}) \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

d_{hkl} : distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

A técnica de difração de raios X foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica de materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para identificar as fases, determinar o parâmetro de arranjo hexagonal e quantificar o grau de organização dos materiais sintetizados. O método DRX é descrito pela a relação entre a radiação utilizada com um comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos cristais planos com distância d formam uma rede de difração produzindo interferências máximas de ordem n para os ângulos de Bragg θ , que satisfazem Lei de Bragg.

Portanto, conhecendo-se o espaçamento interplanar e as reflexões a partir dos difratogramas, pode-se determinar o parâmetro de cela unitária a_0 . No caso particular da reflexão (100), a equação anterior é reduzida a seguinte forma:

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

A identificação das fases cristalinas obtidas através dos difratogramas foi comparada com os dados relativos à posição e intensidade dos picos de difração com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – International Center for Diffraction Data) com o uso de cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A análise quantitativa das fases monoclinica e tetragonal é muito importante para o estudo da transformação de fases característica da zircônia.

O percentual da zircônia tetragonal foi determinado de acordo com a equação 3.

$$Zt(\%) = 100 * \alpha * \frac{I_t}{I_m + \alpha * I_t} \quad (3)$$

Onde: Z_t = fração de zircônia tetragonal

$$\alpha = 0,81$$

I_t = Intensidade integrada do pico (1 0 1) da zircônia tetragonal

I_m = Soma das intensidades integradas dos picos (-1 1 1) e (1 1 1) da zircônia monoclinica.

O percentual de zircônia foi determinado de acordo com a equação 4.

$$Zm(\%) = 100 - Zt \quad (4)$$

O tamanho do cristalito foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fase tetragonal e monoclinica da zircônia, pelo programa Cristalito versão 1.0.0 Beta. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da reflexão de maior intensidade do pico (1 0 1) da fase tetragonal e (11-1) e (111) da zircônia monoclinica, por meio da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino pela equação de Scherrer (JAIN *et al.*, 1981):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Onde:

K = é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0),

λ = é o comprimento de onda da radiação,

β = a largura a meia altura da reflexão e θ o ângulo de difração.

O parâmetro β foi corrigido pela equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{int}^2} \quad (6)$$

Onde:

β_{int} = a largura instrumental extraída da amostra padrão que tenha um tamanho de partícula relativamente maior (~ 6 mm) e

β_{exo} = a largura experimental da amostra.

3.6.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que se baseia na interação da energia radiante com a matéria, medindo a quantidade de radiação produzida ou absorção por espécies atômicas ou moleculares. As condições para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). O espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem um componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais.

A análise FTIR foi realizada em espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR. Os espectros foram obtidos no infravermelho médio na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais e identificação da incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizando-se uma mistura de brometo de potássio (KBr) e amostra, numa proporção aproximada de 10:1.

3.6.2 Caracterização morfológica

3.6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de alto vácuo. Dessa incidência resulta a absorção ou a emissão de elétrons secundários, retro-espalhados ou Auger. A contagem dos elétrons secundários (SE – secondary electrons) e retro-espalhados (BSE – backscattering electrons) é apresentada em tons de cinza na imagem de microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas pelos elétrons secundários mostram os detalhes da superfície do material, enquanto

que as imagens obtidas pelos elétrons retro-espalhados fornecem as diferenças composicionais da superfície.

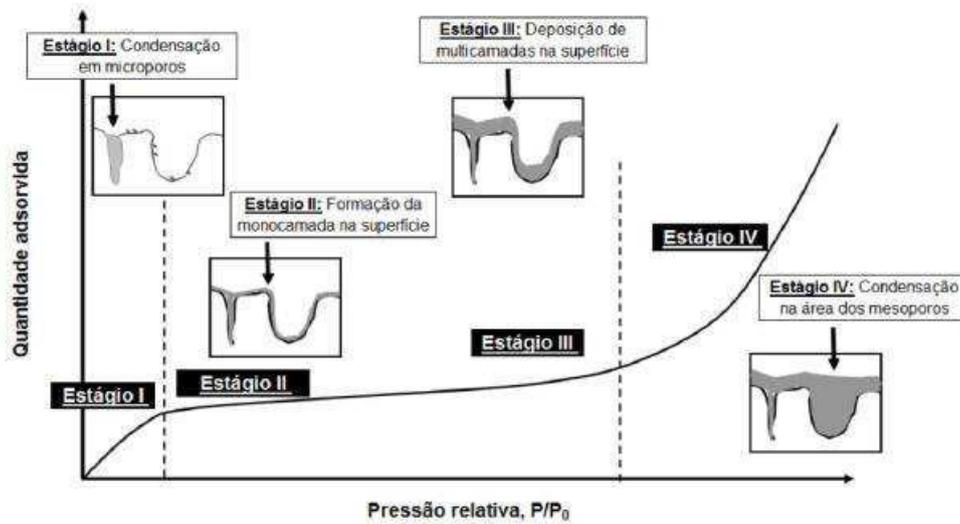
As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), possibilita a obtenção de imagens que permitem visualizar com apreciável detalhe os aspectos morfológicos do material. O material em forma de pó foi dispersa em isopropanol e seco. As análises foram realizadas no aparelho da Hitachi, modelo TM 3.000, que opera com médio vácuo e contraste via elétrons retroespalhados. Os catalisadores foram analisados sem uso de cobertura metálica e com uma voltagem de 15 kV.

3.6.3 Caracterização textural

3.6.3.1 Adsorção física de nitrogênio – BET

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluída são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças não balanceadas na superfície do sólido, do tipo das descritas por Van der Waals, que retém determinadas espécies químicas por um tempo finito (RUTHVEN *et al.*, 1994). O processo de adsorção pode ocorrer por mecanismos físicos (fisissorção) e por mecanismos químicos (quimissorção), dependendo da natureza das forças envolvidas (FOUST *et al.*, 1980). O processo de adsorção física pode ser representado de acordo com a Figura 25. Após a limpeza da superfície aplicando o vácuo e elevando a temperatura, a amostra está pronta para o início do ensaio.

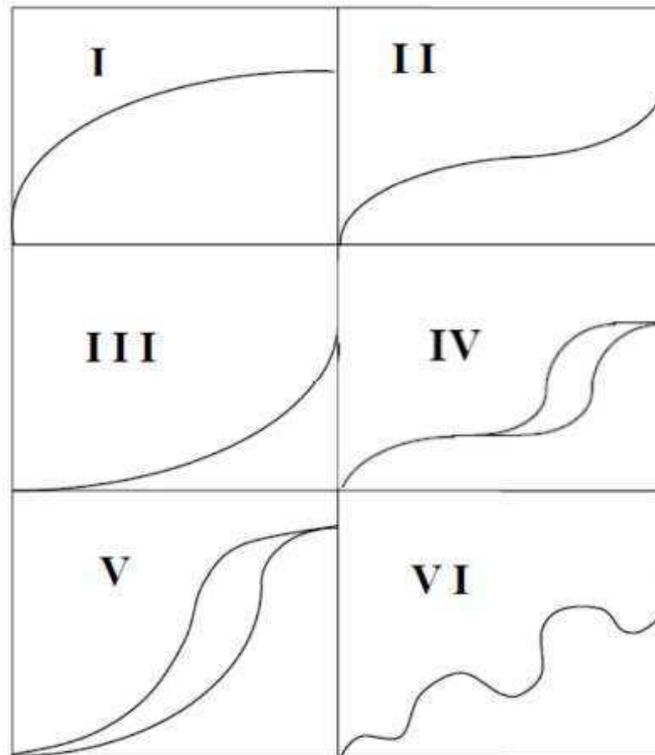
Figura 25 – Esquema do processo de adsorção física e a respectiva isoterma.



Fonte: PENA, 2006

Os métodos de adsorção de um catalisador consistem na determinação da superfície específica e da distribuição e volume de poros. Assim a caracterização da textura visa determinar a área específica, diâmetro e o volume de poros. As isotermas de adsorção são representadas pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial P/P_0 , em que P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio, ou em função da pressão (P), quando a determinação é feita a temperatura superior à crítica. De acordo com a classificação da IUPAC (*União Internacional de Química Pura e Aplicada*), a maioria dos sólidos corresponde a um dos seis tipos de isotermas de adsorção, como mostra a Figura 26.

Figura 26 - Tipos de isoterma de adsorção.

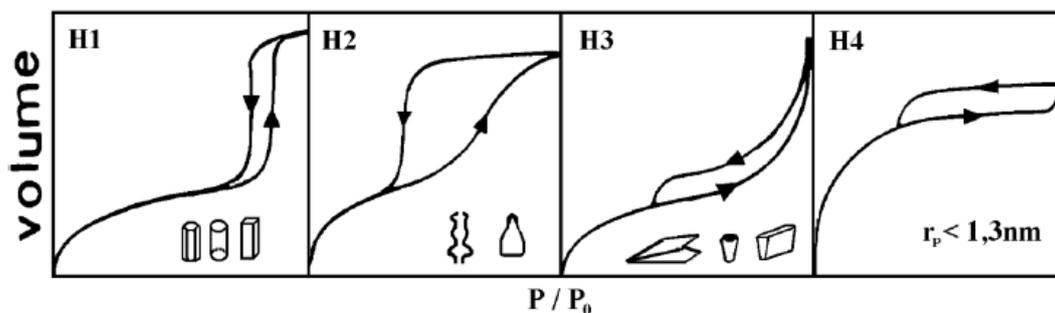


Fonte: Leofanti *et al.*, (1998)

As isotermas do tipo I apresentam características microporosas. Este modelo ocorre a formação de uma monocamada homogênea sobre a superfície sólida, sem que ocorra interação entre as moléculas adsorvidas vizinhas. Neste caso, os poros preenchidos ocorre sem condensação capilar na região de baixa pressão relativa ($<0,3$). Uma vez que os microporos são preenchidos, a adsorção continua na superfície externa, o seguinte comportamento descrito para os sólidos macro ou mesoporosos (LEOFANTI *et al.*, 1998 e SOUSA, 2009). As isotermas do tipo II são típicas de adsorventes macroporosos ou não porosos. O ponto de inflexão ocorre após a formação da primeira camada. Com o aumento da pressão relativa (P/P_0) o sólido ficará coberto por diversas camadas até que, na saturação, seu número será infinito. A pressão de formação da monocamada é baixa se as interações entre o adsorbato e o adsorvente forem fortes, mas os processos de formação da monocamada e da multicamada são sempre sobrepostos. Isotermas tipo III evidenciam interações adsorbato-adsorvente são mais fracas que interações adsorbato-adsorbato. Isso resulta em aumento de adsorção após a formação da monocamada. As

isotermas do tipo VI representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfície não porosas uniformes. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, sendo maior do que o diâmetro molecular do adsorbato. Este tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para adsorção e dessorção. Os mesoporos são preenchidos por adsorção contínua sobre a superfície externa baixo. A maioria dos óxidos e os catalisadores pertencem a esta classe de sólidos. Isotermas do tipo V, similar ao tipo III, resultam de uma pequena interação entre o adsorvente e o adsorbato. O fenômeno da histerese de adsorção em multicamadas é explicado pela teoria da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, e este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é determinada principalmente, pela geometria dos poros, como mostra a Figura 27.

Figura 27 - Tipos de histereses em isotermas de adsorção e a relação com os formatos do poro: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio.



Fonte: RODELLA, 2001

A histerese H1 é característica por apresentarem poros regulares de formato de canais cilíndricos e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, no entanto o sistema de distribuição do tamanho de poros resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. As histereses H3 e H4 são encontrados em sólidos com formatos a partir de agregados ou aglomerados de partículas que apresentam diferentes formas geométricas de

poros em forma de fenda placas de com uniforme (tipo H4) ou não uniforme (tipo H3) (RODELLA, 2001, LEOFANTI *et al.*, 1998 e SOUSA, 2009).

As amostras foram analisadas usando um equipamento Micromeritics ASAP 2010, o qual é composto por um sistema de adsorção física automatizada que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. Para tal finalidade, foram pesados cerca de 20 mg de cada amostras que foram secas sob vácuo, por 2 h a 200 °C, antes de ser submetida à adsorção de nitrogênio a 77 K (com faixa de pressão parcial de 0,01 a 0,95).

3.6.3.2 Área Superficial BET

A área superficial de um catalisador determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. A magnitude desta área determina que um catalisador promova satisfatoriamente uma reação química. A maioria das partículas tem superfícies bastante irregulares. Estas irregularidades podem ir desde escala atômica até gretas nos poros relativamente grandes.

Os valores para determinar a área superficial e específica de porosos são através do método que descrever quantitativamente de adsorção gasosa foram obtidos pelo método proposto por Brunauer, Emmett e Teller. A técnica de adsorção envolve a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL e SHIELDS, 1991).

Conhecendo-se a área S ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela equação 7:

$$S_w = \frac{V_m \cdot S \cdot N}{M} \quad (7)$$

Onde:

N é o número de avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol⁻¹) e

M o volume do gás.

A área específica (S_{BET}) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de uma grama de sólido, sendo definida como área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m , sendo nas condições normais de temperatura e considerando a adsorção do nitrogênio a 77 K, expressa na equação 6:

$$S_{BET}(m^2/g) = 4,35.Vm \quad (8)$$

3.6.3.3 Análise termogravimétrica (TG/DrTG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica baseada na medição mássica de um composto em função da temperatura, ou seja, que permite avaliar a perda de massa de uma determinada substância em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (Keatch e Dollimore, 1975). A medição da massa se dá por uma termobalança, sob atmosfera dinâmica de gás inerte ou oxidante.

As curvas termogravimétricas fornecem informações empíricas relevantes, referentes à composição da amostra inicial, tais como: estabilidade térmica, composição de qualquer composto intermediário que pode ser formado e composição do resíduo resultante (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002)

As curvas obtidas neste trabalho foram obtidas utilizando um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas na escala de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma taxa de fluxo de 50 mL/min, sob o ar.

3.7 Caracterização físico-química do biodiesel

3.7.1 Avaliações catalítica: Reação de transesterificação

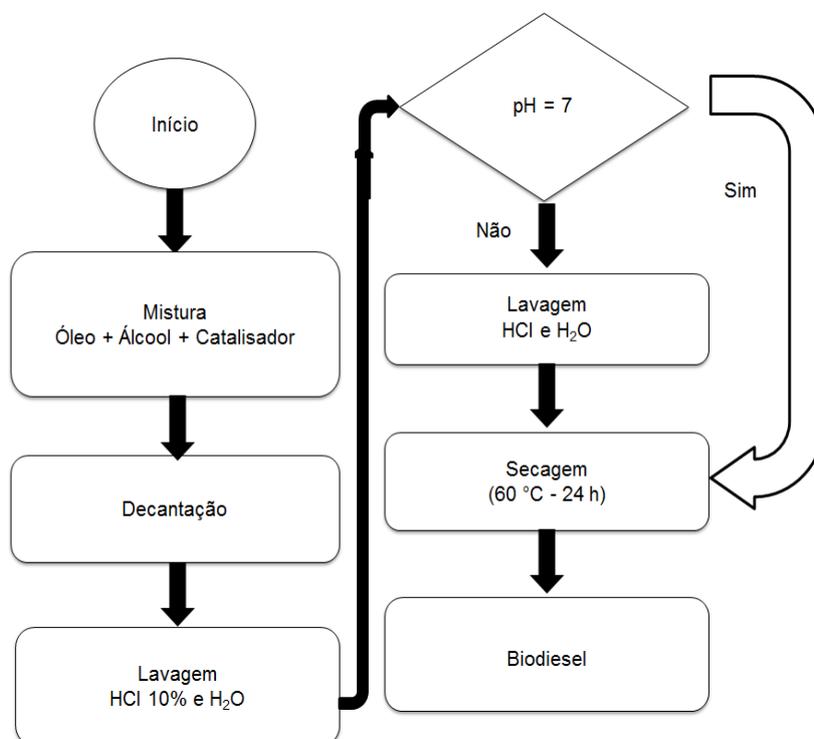
As reações de transesterificação foram realizadas em reator de bancada, da marca Parr Instruments Inc. – Modelo 4842, do tipo autoclave, feito em aço inox, de volume útil de 300 mL, sob agitação com velocidade de 500 rpm .

Os catalisadores foram transferidos para o reator em batelada, contendo a mistura de óleo, álcool na proporção de 1:10 e catalisador. O cálculo da quantidade de álcool foi realizado em função da massa molecular do óleo refinado. O sistema foi fechado e aquecido da temperatura ambiente até 150 °C, onde permaneceu por 4 h. A contagem do tempo de reação se deu após a temperatura final ser atingida.

Após esse período, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação, deixando-a em repouso por até 24 h. Observou-se a formação de duas fases: a superior que contém o biodiesel e a inferior que contém glicerol, catalisador, sabões e álcool que foi retirada por escoamento. A fase superior foi tratada com uma solução de ácido clorídrico a 10% e deixou-se em repouso por 15 min para deposição e retirada das impurezas. Em seguida, o material remanescente foi lavado com uma solução saturada de 20 mL de NaCl e com água deionizada até atingir o pH neutro.

O óleo resultante da reação de transesterificação foi seco com sulfato de magnésio ($MgSO_4$) anidro e centrifugado para completa separação. A Figura 28 apresenta um fluxograma da obtenção do biodiesel.

Figura 28 - Fluxograma da reação de transesterificação.



Fonte: Do autor

3.7.2 Densidade

A densidade foi determinada pelo equipamento Density Meter DMA 4100M usando as tabelas API que é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O analisador controla e fornece medidas precisas da temperatura da amostra durante a medição.

De acordo com Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP), da Resolução nº 14 de 2012, a especificação do biodiesel deve atender o limite entre 850 a 900 kg.m⁻³ a temperatura de 20 °C, com precisão de 5x10⁻⁵ g.cm⁻³. A equação 7 representa a medida de densidade (g.cm⁻³):

$$d = \frac{m}{V} \quad (9)$$

Onde:

m= massa do biodiesel

V= volume de biodiesel

3.7.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinado pelo equipamento acoplado a Density Master DMA 4100M. As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a 1x10⁻⁴ mPa.s. A faixa de medição abrange viscosidades cinemáticas de 0,3 a 2000 mPa.s e a faixa de temperaturas de 40 °C, de acordo com ANP o limite estabelecido e de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹. A viscosidade cinemática é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento, em segundos. As equações 8, 9 e 10 descrevem como estão interligadas a viscosidade cinemática, o tempo de escoamento, a constante do viscosímetro e suas correções.

$$v = f(k_1 \cdot t) \quad (10)$$

$$v = k_1 x \left(t - \left[\frac{0,00166\sqrt{V^3}}{K_2 \cdot L \cdot \sqrt{K_2 d}} x \frac{1}{t^2} \right] \right) \quad (11)$$

$$K_1 = K_2 [1 + \alpha \cdot (T_0 - T_1)] \times \left[\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} \right] \times \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times \left[1 + \frac{2}{g_1 h} \times \left(\frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_l} \right) \times \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \right] \quad (12)$$

Onde:

v é a viscosidade cinemática (mm^2/s); t é o tempo médio de escoamento (s);

K_1 é a constante corrigida do viscosímetro calibrado (mm^2s^{-2});

K_2 é a constante do viscosímetro calibrado (mm^2s^{-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 (ms^{-2});

g_2 é a aceleração da gravidade no local de calibração (ms^{-2});

h é a altura hidrostática da pressão (m);

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

r_l é o raio interno da parte inferior do tubo (m); σ_1 é a tensão superficial do óleo medido (N/m);

σ_2 é a tensão superficial do óleo usado para calibração (N/m);

ρ_1 é a massa específica do óleo medido (kgm^{-3});

ρ_2 é a massa específica do óleo usado para calibração (kg/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 ($1/^{\circ}\text{C}$);

3.7.4 Cromatografia gasosa

Para o biodiesel produzido a partir do óleo de soja sintetizado pela reação de transesterificação foram realizadas análises de cromatografia gasosa, tendo em vista a quantificação do teor de ésteres presentes na amostra, o que indica o percentual de ésteres metílicos convertido.

As análises por CG foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo CG 2010 Plus, equipado com injetor split/splitless, detector

por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna capilar 100% dimetil-polisiloxano RTX-WAX 30m x 0,32mm x 0,25µm (Restek Corporation). As condições de operação foram: temperatura do FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H₂ em 50 cm.s⁻¹ e injeção em modo split na razão de 1:50.

Para a identificação dos picos de ésteres foi utilizado um mix de padrão dos ésteres. A comparação foi feita pelos tempos de retenção dos ésteres do biodiesel e dos tempos de retenção do mix de padrões C14, C17 e C24. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg.mL⁻¹ em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem. Por meio da comparação da área dos picos correspondentes com a área do pico do heptadecanoato de metila, se obtém a massa do éster. O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela equação 13.

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (13)$$

Onde,

ΣA = soma das áreas dos picos;

A_{EI} = área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;

C_{EI} = concentração da solução de heptadecanoato de metila (mg.mL⁻¹);

V_{EI} = volume da solução de heptadecanoato de metila (mL);

m = peso da amostra (mg).

3.7.5 Índice de Acidez

A determinação da acidez fornece a avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera a concentração dos íons hidrogênio e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre (LUTZ, 1998).

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar 1 g da amostra, conforme norma NBR 14448. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídeos.

Para encontrar o índice de acidez mediu-se 2g do óleo, em um Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de solução de éter/álcool na proporção (2:1) e a fenolftaleína, utilizada como indicador. Titulou-se essa mistura com uma solução de com uma solução de hidróxido de potássio 0,1 mol.L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá permanecer por 30 segundos. Foi realizada a prova em branco com mesmo procedimento.

Com os dados encontrados, foi possível obter índice de acidez para o material, a partir da equação 14, em mg KOH.g⁻¹ e a equação 15 a porcentagem de ácidos graxos livres no biodiesel obtido.

$$I. A \text{ (mgKOH/g óleo)} = \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) \times C_{base} \times M_{base}}{m_{amostra}} \quad (14)$$

Onde:

$V_{amostra}$ = volume de solução de KOH utilizado na titulação da amostra (mL);

V_{branco} = volume de solução de KOH utilizada na titulação do branco (mL);

M_{base} = massa molar do KOH (g mol⁻¹);

C_{base} = concentração molar da solução de KOH (mol L⁻¹);

$m_{amostra}$ = massa da amostra (g);

$M_{ácido \text{ graxo}}$ = massa molar do ácido oléico (g mol⁻¹).

$$\%AGL = \frac{V_{gasto} \times F \times (282/1000) \times 100 \times M}{\text{peso da amostra}} \quad (15)$$

Onde:

V_{gasto} = nº de mL de solução de hidróxido de potássio gasto na titulação

F = fator da solução hidróxido de potássio

(282/1000) = equivalente de ácido oleico

P = nº de g da amostra

M = Molaridade da solução de hidróxido de sódio

4 Resultados e discussões

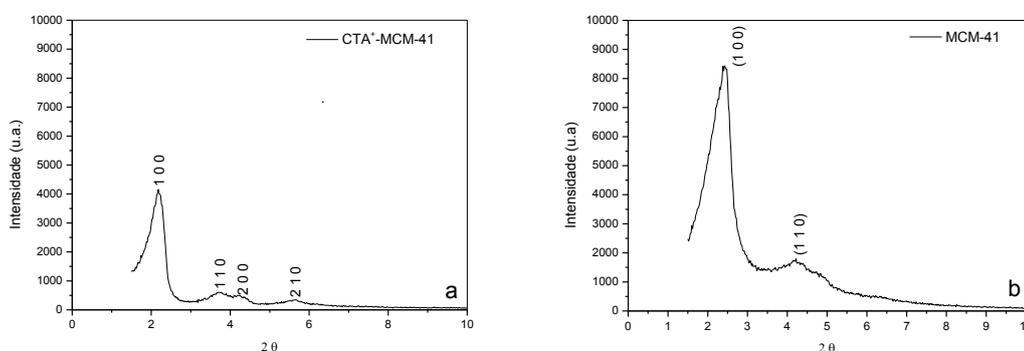
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da peneira molecular MCM-41

4.1.1 Difração de Raio X

A Figura 29 (a, b) apresenta os difratogramas da peneira molecular MCM-41 antes e após ativação térmica por calcinação.

Figura 29 – Difratograma da peneira molecular a) CTA⁺MCM-41 e b) MCM-41.



É possível observar a presença dos planos principais, característicos da fase hexagonal mesoporosa tanto no material não calcinado como no calcinado. Observa-se que os difratogramas da Figura 29(a, b) apresentam picos com elevada intensidade, em $2\theta = 2,15^\circ$ e $2,45^\circ$, respectivamente, que corresponde ao plano (1 0 0), característico da estrutura de simetria hexagonal P6mm com tubos de sílica com planos do tipo (h k 0); os demais picos, (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), mostram que as paredes dos tubos hexagonais obtiveram ordenamento a curta distância. No entanto, após o processo de calcinação para eliminação do direcionador, verifica-se que ocorreu um deslocamento do pico e aumento da intensidade (1 0 0). A oclusão do pico (2 0 0) junto ao pico (2 1 0) mostra que o ordenamento dos grupos silanois diminuíram a curta distância.

No entanto, o aumento da intensidade deste pico resulta na redução dos parâmetros cristalográficos, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos da peneira molecular MCM-41 sem e com calcinação.

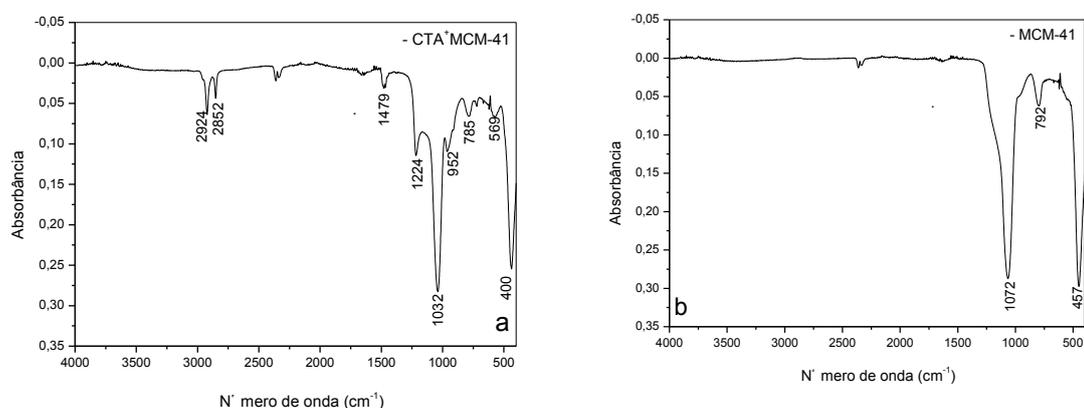
| Parâmetros | CTA ⁺ -MCM-41 | MCM-41 |
|----------------------|--------------------------|--------|
| 2 θ | 2,15 | 2,45 |
| d ₁₀₀ (Å) | 41,09 | 36,06 |
| a _H (Å) | 47,45 | 41,64 |

A partir dos parâmetros cristalográficos (a_H , d_{100}) calculados para as peneiras moleculares obtidas antes e após ativação térmica, pode-se observar que a amostra CTA⁺-MCM-41, apresentou menor espaçamento interplanar devido a presença do direcionador na estrutura, e conseqüentemente maiores arranjos hexagonais e grau de organização. Na peneira molecular MCM-41 o aumento da intensidade deste pico ocorreu devido à remoção do CTABr, formando novas ligações entre siloxanas (Si-O-Si) de modo a restabelecer o equilíbrio da MCM-41 (ZHAOHUA *et al.*, 1999 e SOUZA, 2005a).

4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 30 (a, b) estão apresentados os espectros na região do infravermelho da peneira molecular CTA⁺MCM-41 e MCM-41. Esta técnica foi conduzida na região espectral entre 4000 a 400 cm^{-1} .

Figura 30 – Espectros na região do infravermelho da peneira molecular a) CTA⁺MCM-41 e b) MCM-41.



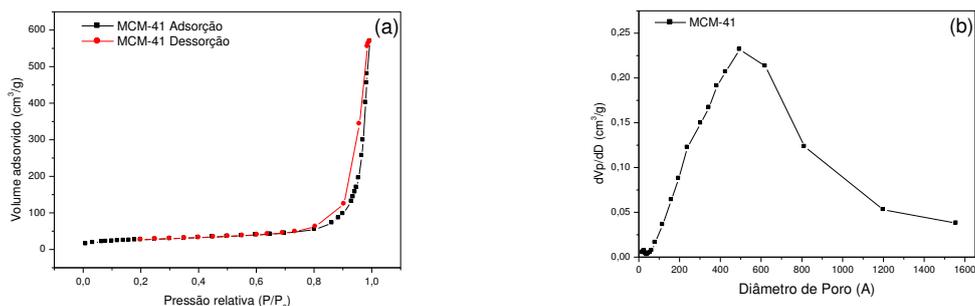
A Figura 30a apresenta o espectro da peneira molecular CTA⁺MCM-41 que apresentam picos em 2944 a 2582 cm⁻¹, que são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH₂ e CH₃ relacionadas às moléculas do direcionador de estrutura. Os picos entre 1224 e 1032 cm⁻¹, estão relacionados com os estiramentos assimétricos da ligação Si-O-Si. O pico em 952 cm⁻¹ apresentado na peneira molecular CTA⁺MCM-41 é atribuído a grupos silanois Si-OH, que não foram dissolvidos durante o processo de síntese da estrutura mesoporosa. O espectro apresentou picos em 785 cm⁻¹ que se refere ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. Nos picos 569 e 440 cm⁻¹, observa-se as vibrações das ligações Si-O tetraedral.

A Figura 30b mostra o espectro para a peneira MCM-41, onde mostra que dois picos na faixa de 2944 e 2582 cm⁻¹ que são atribuídas aos estiramentos das ligações C-H dos grupos CH₂ e CH₃ nas espécies de CTMA⁺, não são observadas na amostra MCM-41 calcinada, mostrando a retirada do direcionador. O pico em 1072 cm⁻¹ referente aos estiramentos assimétricos da ligação Si-O-Si. O espectro apresenta um pico de baixa intensidade em 792 cm⁻¹, que refere ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. Em 457 cm⁻¹, observa-se as vibrações das ligações Si-O tetraedral SALAM *et al.*, (2015) e SANTOS *et al.*, (2014b).

4.1.3 Adsorção física de nitrogênio – BET

Através da análise textural do suporte foi possível obter as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, para a peneira molecular MCM-41, apresentada na Figura 31.

Figura 31 – (a) Isotermas de adsorção e dessorção e b) diâmetro de poros da MCM-41.



A peneira molecular MCM-41 calcinada apresenta isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, com um nítido degrau sobre uma faixa de pressão relativa ($P/P_0 = 0,7 - 1,0$) que é atribuída a condensação capilar do nitrogênio no interior dos mesoporos. Quando $P/P_0 \geq 0,9$, as curvas se tomam assintóticas, comportamento característico da condensação capilar na fase mesoporosa secundária (GHOSH *et al.*, 2003). A isoterma, também, aponta para a presença de histerese do tipo H1 que são típicos de sistemas de poros cilíndricos uniformes (CHEN *et al.*, 1993c; NEIMARK *et al.*, 1998).

A curva de distribuição do tamanho de poros foi obtida pelo método BJH a partir dos dados de dessorção, como mostra a Figura 30b. Observa-se uma distribuição unimodal de mesoporos, com diâmetro de poros na faixa de 496 Å.

As propriedades texturais do suporte foram determinadas através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise textural da peneira molecular MCM-41 calcinada.

| | S_{BET} m ² /g | S_{ext} m ² /g | V_p^T cm ³ /g | V_p^{mic} cm ³ /g | V_p^{mes} cm ³ /g | D_p Å |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| MCM-41 | 1099,52 | 1038,65 | 1,7066 | 0,0053 | 1,6231 | 62,08 |

S_{BET} - área total superficial (BET), V_p^T - volume total de poros, V_p^{mic} - volume de microporos, V_p^{mes} - volume de mesoporosa.

De acordo com a Tabela 4 a peneira molecular MCM-41 apresenta tamanho médio dos poros de 62,08 Å. A área superficial BET e o volume total dos poros considerados 1099,52 m².g⁻¹, 1,7066 cm³.g⁻¹, respectivamente. A área da superfície externa apresenta-se de forma heterogênea com a área superficial, visto que sua medida está fora dos padrões dos mesoporos (0,01 – 10 m².g⁻¹) (LEOFANTI *et al.*, 1998).

4.1.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica da amostra sintetizada da peneira molecular CTA⁺MCM-41, está apresentada na Figura 32. Essa caracterização determinou as condições de calcinação visando à remoção completa do direcionador

estrutural dos poros da peneira molecular de forma a preservar a estrutura hexagonal bem ordenada.

Figura 32 - Análise termogravimétrica da CTA⁺MCM-41.

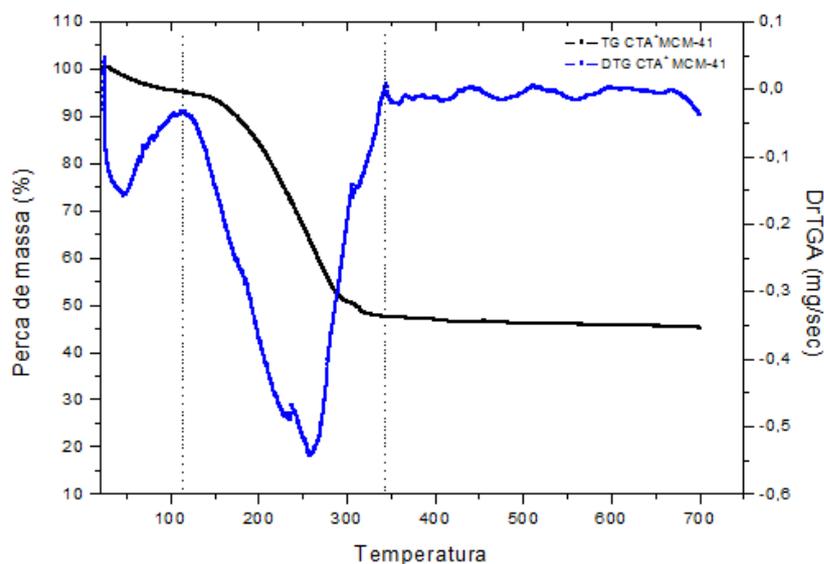


Tabela 5 - Faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento

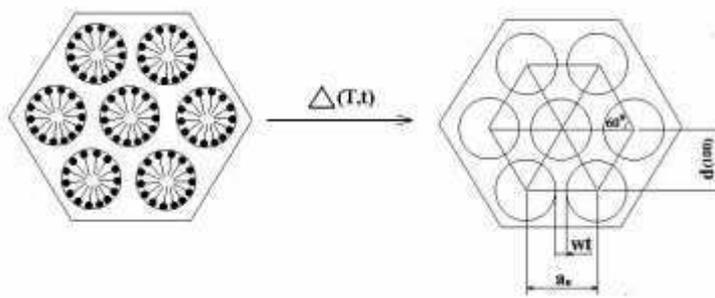
| | Faixa de Temperatura °C | | Perda de massa (%) | |
|-------------------------|-------------------------|---------|--------------------|------|
| | I | II | I | II |
| CTA ⁺ MCM-41 | 30 - 111 | 111-343 | 5 | 47,5 |

A Figura 31 apresenta a primeiro evento equivalente a 5% da perda de massa que ocorre na faixa de temperatura de 30 a 111 ° C, relativo à dessorção de água fisicamente adsorvida. Um segundo evento que ocorre na faixa de temperatura entre 111 a 343 °C é atribuído a decomposição dos materiais orgânicos do direcionador de estrutura (CTABr). A perda de massa total apresentada pela amostra CTA⁺MCM-41 sintetizada foi de 52,5%.

De acordo com SOUSA (2009) e BARROS (2005) quanto maior a perda de massa relacionada CTA⁺ ocorre decomposição do direcionador e condensação dos grupos silanóis mais provável torna-se a hipótese de que esse processo ocorra nas paredes de sílica dos materiais, o que torna a remoção dessa espécie possível na faixa de temperatura entre 350 e 540 °C. Dessa forma, com base nestes resultados o processo de calcinação da peneira molecular CTA⁺MCM-41 será até 550 °C por 6 h sob fluxo de nitrogênio e ar

para remoção do direcionador ocluído da estrutura mesoporosa. Um esquema representativo da remoção típica de CTA^+ dos poros da MCM-41 pode ser visualizado na Figura 33.

Figura 33 - Esquema representativo da remoção de CTA^+ dos poros de MCM-41.



Fonte: SOUZA, 2005a.

Onde:

a_H - a soma do diâmetro médio dos poros;

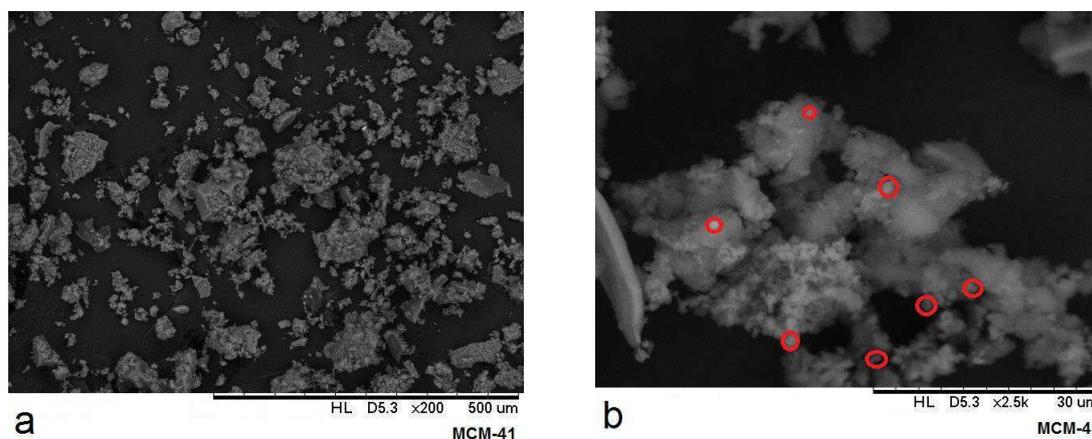
w_t - espessura média da parede de sílica e

$d_{(1\ 0\ 0)}$ - às distâncias interplanares no plano (1 0 0).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As micrografias da peneira molecular MCM-41 com ampliação de a) 200 e b) 2.500X são apresentadas na Figura 34.

Figura 34 - Micrografia eletrônica da peneira molecular MCM-41 com ampliação a) 200 e b) 2.500x.



A micrografia da Figura 34b com ampliação 2.500X da peneira molecular MCM-41 pode-se observar a aglomeração de partículas com morfologia

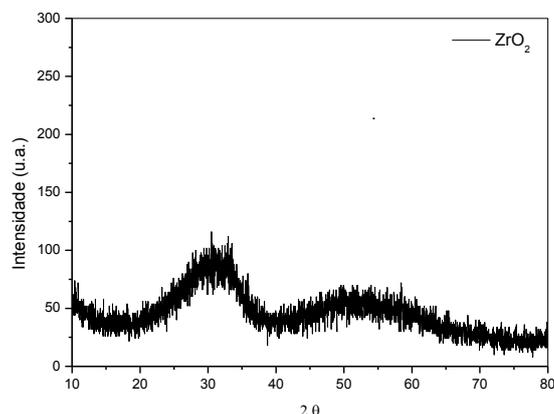
esférica variando de 7,14 a 28,57 μm . De acordo com Santos (2013c) a aglomeração pode estar associada à agitação mecânica utilizada durante o processo de síntese que impede a dispersão completa SiO_2 .

4.2 Caracterização do óxido de zircônia, ativada e sulfatada

4.2.1 Difração de Raio X

O resultado apresentado na Figura 35 refere-se ao difratograma do óxido de zircônia sintetizado sem ativação térmica.

Figura 35 – Difratograma óxido de zircônia sem ativação térmica.

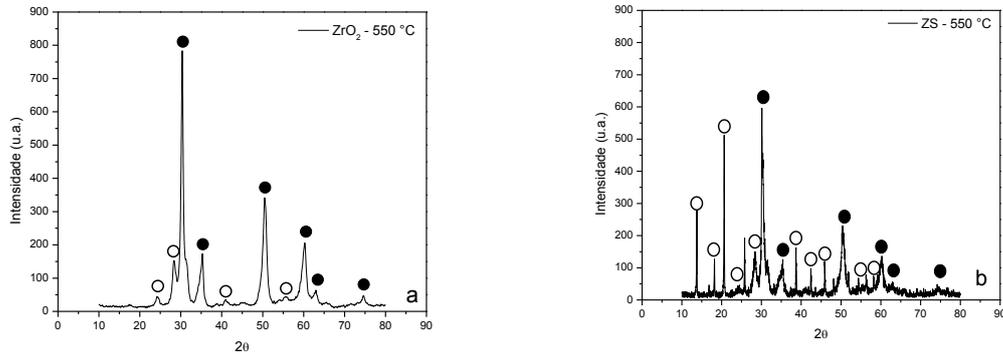


Analisando o padrão de difração de raios X, foi possível observar um material amorfo, que apresenta duas bandas largas no intervalo de $2\theta = 20$ a 39° e de 40 a 67° . Estes intervalos correspondem as faixas onde se encontram os planos de difração das fases monoclinica e tetragonal do óxido de zircônia.

Yan e Liu (2006) mostraram que a fase cristalina do óxido de zircônia é influenciada pela temperatura de ativação do material. Na temperatura de 150°C , os planos de difração da fase tetragonal são claramente reforçados, pois as partículas do cristal começam a crescer, em temperaturas inferiores a esta, podem ser geradas partículas muito pequenas e não cristalinas, identificadas como fase amorfa.

A Figura 36 (a, b) apresenta difratogramas de raios X do óxido de zircônia ativadas a 550°C e sulfatado.

Figura 36 - Difratomogramas de raios X do (a) óxido de zircônia ativado a 550 °C (ZrO_2) e (b) zircônia sulfatada (ZS_550 °C).



Diante da Figura 36a, é possível observar que a mesma exibe os principais picos característicos referentes a fase tetragonal (●) e a fase monoclinica (○) do óxido de zircônia (ZrO_2) foram identificados a partir das cartas cristalográficas nº 01-088-1007 e 01-083-0939, respectivamente, conforme banco de dados da JCPDS.

Observa-se no difratograma da Figura 36b, que o processo de desaglomeração da zircônia sulfatada induziu a formação da fase monoclinica. Os picos formados pela fase monoclinica foram identificados pela carta cristalográfica nº 00-024-1498. Verifica-se que os picos apresentaram uma diminuição na sua intensidade e um deslocamento para esquerda.

A Tabela 6 apresenta o índice de Miller (IM) e o ângulo de 2θ de cada pico característico das fases.

Tabela 6 – Picos referentes às fases tetragonal e monoclinica correspondente ao plano e o valor de 2θ do óxido de zircônia ativado a 550 °C.

| Óxido de zircônia | | | | Zircônia sulfatada | | | |
|-------------------|-----------|-------------|-----------|--------------------|-----------|-------------|-----------|
| Tetragonal | | Monoclinica | | Tetragonal | | Monoclinica | |
| I.M. | 2θ | I.M. | 2θ | I.M. | 2θ | I.M. | 2θ |
| 1 0 1 | 30,34° | 0 1 1 | 24,18° | 1 0 1 | 30,24° | - | 13,59° |
| 0 0 2 | 35,14° | -1 1 1 | 28,19° | 1 1 0 | 35,38° | - | 18,43 ° |
| 1 1 2 | 50,49° | -2 1 1 | 40,86° | 1 1 2 | 50,49° | - | 20,55° |
| 2 1 1 | 60,37° | 1 3 0 | 55,97° | 2 1 1 | 60,13° | 0 1 1 | 24,18° |
| 2 0 2 | 62,97° | | | 2 0 2 | 62,77° | -1 1 1 | 28,14° |

Continuação

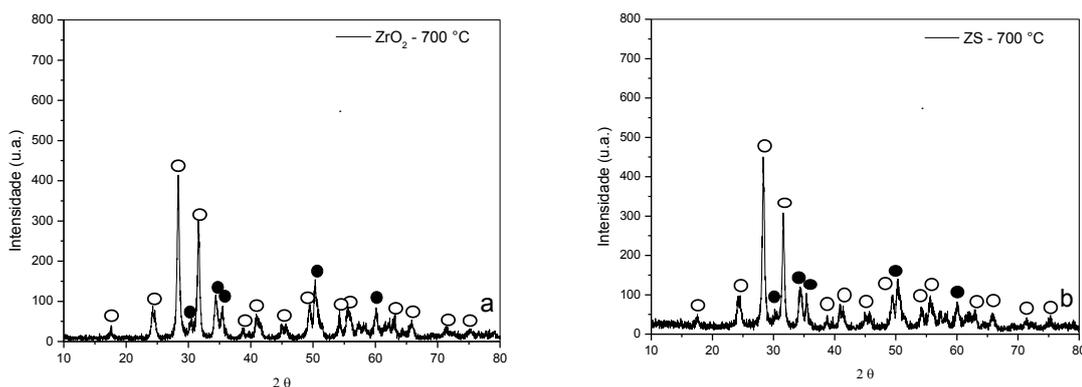
| | | | | | |
|-------|-------|-------|--------|--------|---------|
| 2 2 0 | 74,8° | 2 2 0 | 74,36° | -2 1 0 | 38,46 ° |
| | | | | -1 2 1 | 42,38° |
| | | | | -2 0 2 | 45,93° |
| | | | | 3 0 0 | 54,21° |
| | | | | -2 2 2 | 58,29° |

Fonte: Banco de dados da JCPDS

Legenda: I.M.= Índice de Miller (hkl)

A Figura 37 (a, b) apresenta difratogramas de raios X do óxido de zircônia ativada a 700 °C e sulfatado.

Figura 37 - Difratogramas de raios X do a) óxido de zircônia ativado a 700 °C e b) zircônia sulfatada (ZS_700 °C).



Fonte: Banco de dados da JCPDS

Legenda: I.M.= Índice de Miller (hkl)

Observa-se no difratograma da Figura 37b que a ativação e sulfatação não modificou as fases tetragonal e monoclinica, porem ocorreu um aumento na intensidade dos picos referente a fase monoclinica, provavelmente, devido ao processo de sulfatação.

Na Figura 37 (a, b) os principais picos característicos referentes a fase tetragonal (●) e a fase monoclinica (○) do óxido de zircônia (ZrO_2) foram identificados a partir das cartas cristalográficas nº 01-088-1007 e 01-083-0939, respectivamente, conforme banco de dados da JCPDS.

A Tabela 7 apresenta o Índice de Miller (I.M.) e o valor de 2θ de cada pico característico das fases, tetragonal (●) e a fase monoclinica (○) do óxido de zircônia (ZrO_2).

Tabela 7 – Picos referentes às fases tetragonal e monoclinica correspondente ao plano e o valor de 2θ do óxido de zircônia ativado a 700 °C.

| Óxido de zircônia | | | | Zircônia sulfatada | | | |
|-------------------|-----------|------------|-----------|--------------------|-----------|------------|-----------|
| Monoclinica | | Tetragonal | | Monoclinica | | Tetragonal | |
| I.M. | 2θ | I.M. | 2θ | I.M. | 2θ | I.M. | 2θ |
| 1 0 0 | 17,71° | 1 0 1 | 30,13° | 1 0 0 | 17,39° | 1 0 1 | 29,98° |
| 0 1 1 | 24,23° | 0 0 2 | 34,17° | 1 1 0 | 24,38° | 0 0 2 | 34,32° |
| -1 1 1 | 28,58° | 1 1 0 | 35,55° | -1 1 1 | 28,26° | 1 1 0 | 35,09° |
| 1 1 1 | 31,76° | 1 1 2 | 50,32° | 1 1 1 | 31,52° | 1 1 2 | 50,32° |
| 0 2 1 | 38,76° | 1 0 3 | 59,77° | 1 2 0 | 38,82° | 2 1 1 | 60,24° |
| -2 1 1 | 40,85° | | | 1 0 2 | 41,00° | | |
| 1 1 2 | 44,72° | | | 1 1 2 | 44,72° | | |
| -2 0 2 | 45,66° | | | -2 0 2 | 45,96° | | |
| 0 2 2 | 49,39° | | | 0 2 2 | 49,39° | | |
| 2 0 2 | 54,03° | | | 2 0 2 | 54,02° | | |
| 2 2 1 | 55,43° | | | -1 1 3 | 55,59° | | |
| -3 1 2 | 62,89° | | | -3 1 2 | 62,89° | | |
| -2 3 1 | 65,83° | | | -2 3 1 | 65,83° | | |
| -1 0 4 | 71,58° | | | -1 0 4 | 71,28° | | |
| 0 4 1 | 75,15° | | | 1 4 0 | 75,30° | | |

Fonte: Banco de dados da JCPDS

Legenda: I.M.= Índice de Miller (hkl)

Diante dos difratogramas das Figuras 36 e 37 apresentados, constata-se que transformações das fases dependem da temperatura de calcinação e dos processos físicos e químicos envolvidos na obtenção do óxido de zircônia. De acordo com Tangchupong *et al.*, (2010) a transformação da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica ocorre devido a sua menor energia superficial.

Miranda *et al.* (2015) atribui este fato a zircônia na fase monoclinica está ligada a 7 átomos de oxigênio, enquanto que na fase tetragonal está ligada a 8

átomos de oxigênio. Isso faz com que a superfície da fase monoclinica torne mais acessível aos íons sulfatos por apresentar menor quantidade de íons oxigênio ligado a zircônia. Com isso haverá uma menor repulsão eletrostática aos sulfatos, portanto, maior interação a superfície da zircônia.

Cerrato *et al.*, (1997); Liang *et al.*, (2003), relataram que o óxido de zircônia pode sofrer transformações entre as fases, tetragonal e monoclinica, na faixa de temperatura entre 300 e 1200 °C. De acordo com os catalisadores preparados neste trabalho pode-se observar que ocorre predominância de fases em relação a temperatura de ativação do óxido de zircônia, da fase tetragonal a 550 °C e monoclinica a 700°C.

Massimiliano *et al.* (2004) relata que a transformação da fase tetragonal para monoclinica é conhecida como transformação martensítica. O tamanho de partículas tetragonal consiste na transformação da fase no estado sólido, ausente de difusão, sendo um processo atérmico que é um resultado de um movimento coordenado e/ou cooperativo entre os átomos da fase matriz.

A partir dos difratogramas é possível medir o percentual das fases tetragonal e monoclinica, e o tamanho dos cristalitos antes e após o processo de ativação, em diferentes temperaturas e o processo de sulfatação. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Percentual das fases, tetragonal e monoclinica, e o tamanho de cristalito do ZrO₂ ativados a 550 e 700 °C e ZS.

| Catalisadores | T _{calc.} | Z _t (%) | Z _m (%) | T.C. (nm) | |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | | | t-ZrO ₂ | m-ZrO ₂ |
| ZrO ₂ | 550 °C | 80 | 20 | 15,40 | 9,44 |
| ZS | | 74 | 26 | 13,63 | 11,01 |
| ZrO ₂ | 700 °C | 7,24 | 92,76 | 55,67 | 84,68 |
| ZS | | 6,51 | 93,48 | 45,97 | 25,70 |

Legenda: T_{calc.}- temperatura de calcinação; z_t – fase tetragonal; z_m - fase monoclinica e T.C. – tamanho do cristalito.

Os resultados obtidos apresentados na Tabela 8 a partir dos difratogramas da Figura 36 e 37 do óxido de zircônia e sulfatado mostram que o aumento da temperatura de calcinação conduz ao crescimento do tamanho

do cristalito devido a perda de água que leva a instabilidade da fase tetragonal. O tamanho do cristalito atinge um tamanho crítico e a fase monoclinica se torna mais estável. Verifica-se que o tamanho do cristalito da fase tetragonal aumentou de 15,40 nm para 55.67 nm quando aumentou a temperatura de ativação do óxido de zircônia.

Após o processo de sulfatação foi possível observar um aumento do percentual da fase monoclinica do óxido de zircônia ativada nas temperaturas de 550 e 700 °C.

No entanto, verifica-se que após o processo de sulfatação, a zircônia ativada a 550 °C apresentou um aumento do tamanho do cristalito para a fase monoclinica, provavelmente, por apresentar maior difusão dos íons sulfatos na estrutura da zircônia. A percentagem da fase tetragonal predomina sobre a percentagem da fase monoclinica na menor temperatura de calcinação. Enquanto que, o aumento da temperatura de calcinação de 550 °C para 700 °C conduz ao crescimento do tamanho do cristalito devido a perda de água que leva a instabilidade da fase tetragonal, tornando a fase monoclinica se torna mais estável.

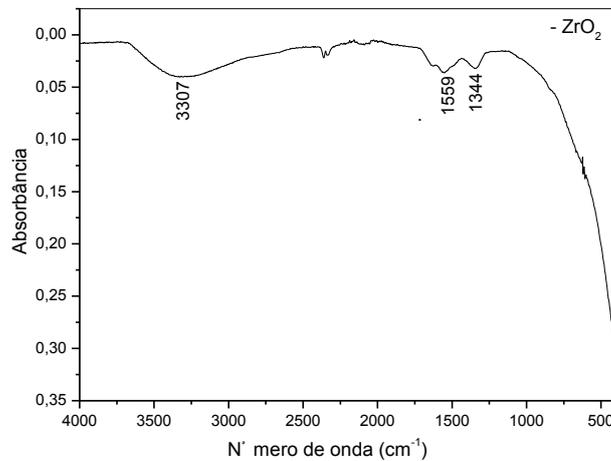
Sun *et al.* (2005a) relataram que a adição dos íons sulfatos na superfície do óxido de zircônia diminui o tamanho da partícula o que pode favorecer sua atividade catalítica.

A predominância da fase monoclinica no óxido de zircônia ativado a 700 °C, favorece a reação de transesterificação para produção de biodiesel, visto que, esta fase apresenta maior basicidade e estabilidade.

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} para o óxido de zircônia sem ativação térmica é apresentado na Figura 38.

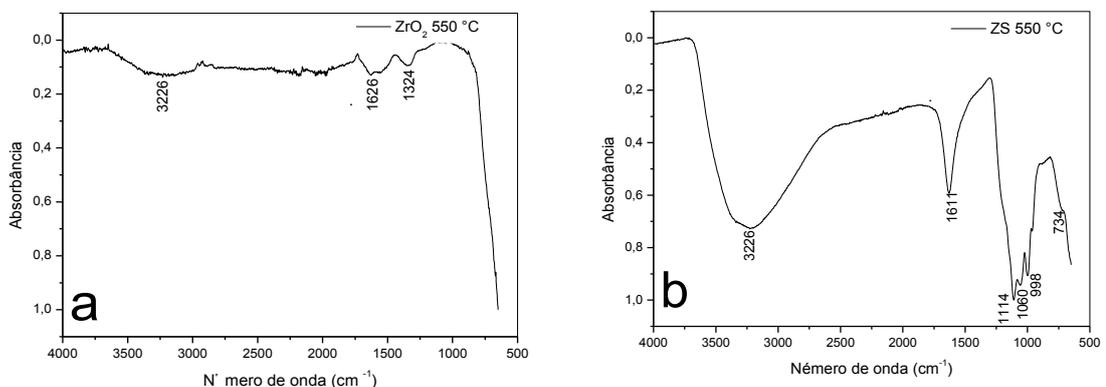
Figura 38 – Espectroscopia na Região do Infravermelho do óxido de zircônia sem ativação térmica.

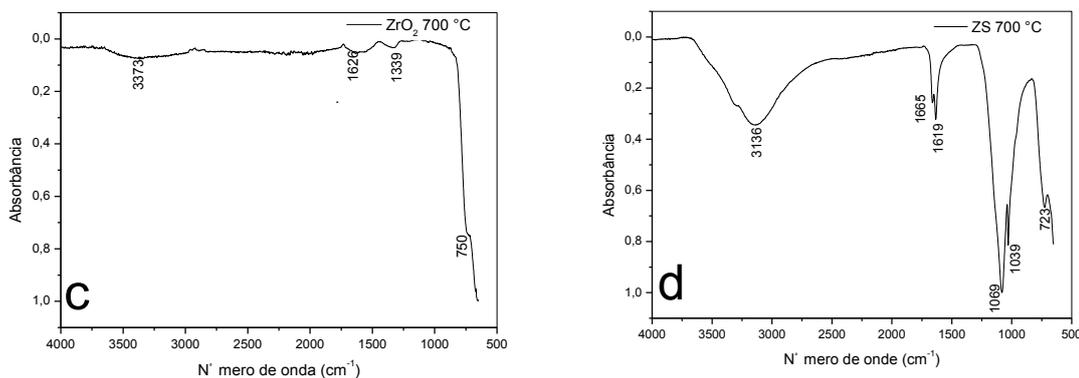


A Figura 38 apresenta uma banda em 3307 cm⁻¹ referente à vibração de estiramento O-H de água adsorvida. Observa-se um pico em 1559 cm⁻¹ correspondem a vibração da ligação -OH devido a moléculas de água absorvidas ou grupos hidroxila na superfície de ZrO₂. O pico observado em 1344 cm⁻¹ é atribuído aos carbonatos bidentados formados pela coordenação “side-on” do CO₂ atmosférico constituído em pares coordenativamente insaturados de O⁻²-Zr⁺⁴ (DENG *et al.*, 2015).

A Figura 38 apresenta os espectros do óxido de zircônia ativado a temperaturas de 550 e 700 °C e após o processo de sulfatação.

Figura 39 - Espectros do óxido de zircônia ativado a temperaturas de 550 e 700 °C (a) óxido de zircônia a 550°C (ZrO₂_550 °C), (b) zircônia sulfatada (ZS_550 °C), (c) óxido de zircônia a 700°C (ZrO₂_700 °C) e (d) zircônia sulfatada (ZS_700 °C).





A partir da Figura 38 (a, c), os espectros apresentaram bandas características de OH⁻ de hidratação na região 3226 e 3373 cm⁻¹, respectivamente. A banda observada em 1626 cm⁻¹ é devido a deformação da ligação H⁻OH (CERRATO *et al.*, 1997). No óxido de zircônia ativado a 700 °C é possível perceber um leve pico em torno de 750 cm⁻¹, característica da vibração O-Zr-O.

Os espectros das amostras da zircônia sulfatada (b, d) apresentam uma larga banda na região em torno de 3226 e 3136 cm⁻¹, respectivamente, que está associada ao estiramento de OH⁻. Os picos em 1665, 1619 e 1611 cm⁻¹ também são atribuídos à presença de água, e deve-se a formação de ligações H-OH.

Os picos em 1114, 1069, 1060, 1039, 998 cm⁻¹, são características de íons sulfatos bidentados coordenados a um cátion metálico. Essa estrutura, provavelmente é responsável pelo aumento da acidez Lewis do Zr⁺⁴, promovido pelo efeito indutivo enxofre e do oxigênio (GRANAPATI *et al.*, (1999) e PEREIRA *et al.*, (2008)). As bandas apresentadas em 723 e 750 cm⁻¹ correspondem às vibrações de deformação das ligações O-Zr-O.

Segundo Heshmatpour e Aghakhanpou (2012), em seu estudo sobre a zircônia sulfatada pela rota sol-gel, os picos entre 1000 e 1250 cm⁻¹ são bandas de vibrações de SO₄²⁻ da zircônia sulfatada. As bandas localizadas em torno de 800 – 500 cm⁻¹ são atribuídas à ligação Zr-O, o que confirma a formação do ZrO₂.

De acordo com Nawrocki *et al.* (1993) a maneira como as espécies OH⁻ se ligam com a superfície dos materiais é particularmente interessante para a identificação da coordenação dos átomos superficiais. As diferentes coordenações destes átomos na superfície conduzem a diferentes propriedades e estados energéticos, os quais afetam diretamente a estrutura cristalina e área superficial.

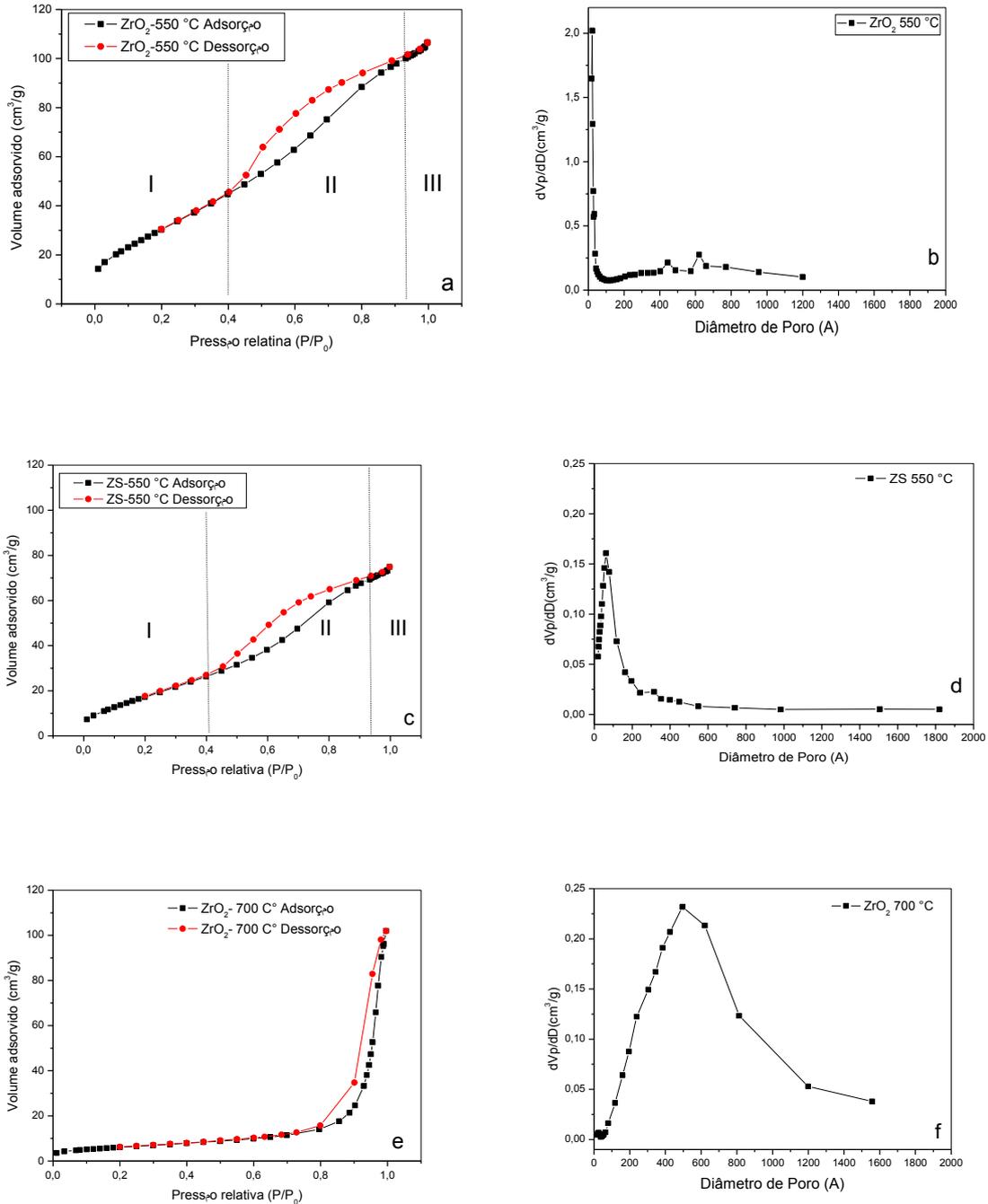
O óxido de zircônia ativado e sulfatado a 550 °C apresentou predominância da fase tetragonal com 2 átomos de Zr (tipo II) ligado a hidroxila, com uma pequena fração de hidroxilas ligadas a 1 átomos de Zr (tipo I). Quando o óxido de zircônia ativado a 700 °C e sulfatado apresentou a fase monoclinica predominante apresentando 3 átomos de Zr (tipo III) ligado a hidroxila, sugerindo um aumento na basicidade destas estruturas superficiais.

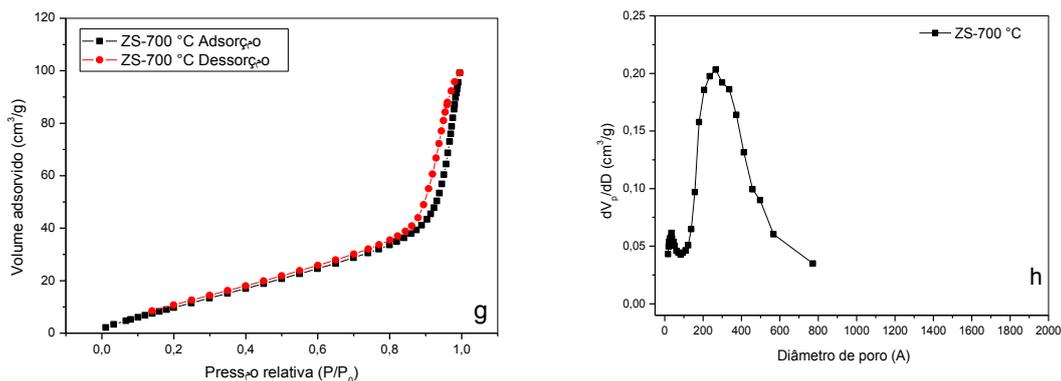
Porém, nos espectros do óxido de zircônia ativados a 550 e 700 °C não foi possível detectar a banda referente a Zr-OH, provavelmente, por estarem ocluídos junto aos estiramentos H-OH referente a água. Os resultados obtidos para o óxido ativados a 550 °C mostram o sulfato bidentado formado na superfície da zircônia na fase tetragonal apresenta elevado caráter covalente do sulfato adsorvido pela molécula de zircônia sulfatada fazendo com que o íon metálico busque elétron. Para o óxido ativado a 700 °C apresenta predominância da fase monoclinica com a presença do sulfatado tridentado ligado na superfície da zircônia.

4.2.3 Adsorção física de nitrogênio – BET

A área superficial de um catalisador é um parâmetro que pode influenciar na sua propriedade catalítica, sendo assim, uma elevada área superficial favorece o contato da fase ativa do metal com suporte, portanto, pode apresentar uma maior atividade catalítica. As Figuras 40 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção e a distribuição do tamanho de poros do óxido de zircônia ativada em diferentes temperaturas e da zircônia sulfatada.

Figura 40 – Isotermas de adsorção e dessorção e tamanho de poros do óxido de zircônia e sulfatado a) Isotermas de adsorção e dessorção do ZrO_2 ativada a 550 °C; b) distribuição do tamanho de poros distribuição de tamanho ativado a 550 °C; c) Isotermas de adsorção e dessorção após o processo de sulfatação do ZS –550 °C; d) distribuição do tamanho de poros distribuição após o processo de sulfatação do ZS –550 e) Isotermas de adsorção e dessorção do ZrO_2 ativada a 700 °C; f) distribuição do tamanho de poros distribuição de tamanho ativado a 700 °C; g) Isotermas de adsorção e dessorção após o processo de sulfatação do ZS –550 °C e h) distribuição do tamanho de poros distribuição após o processo de sulfatação do ZS –700.





De acordo com a Figura 40 (a, c) as isotermas adsorção/dessorção para o óxido ativado a 550 °C e sulfatada, referem-se ao tipo IV, com um salto marcado à pressão relativa de 0,4 - 0,9 o que é característico de materiais mesoporosos, pois apresentam três regiões distintas: (I) adsorção nas monocamada múltiplas, (II) a condensação capilar, e (III) adsorção em multicamadas sobre as superfícies das partículas externas. O ciclo de histerese pode ser classificado como do tipo I, com loop em altas pressões relativas, característica de sólidos mesoporosos (LUO *et al.*, 2008; BRAHMKHATRI e PATEL, 2011). Em contrapartida, um *loop* de histerese do tipo H2 caracteriza a presença de poros cilíndricos abertos e fechados por estrangulações, resultando em uma morfologia irregular do tipo garrafa.

As Figuras 40 (e, g) da zircônia ativada a 700 °C e sulfatada, respectivamente, apresentaram isotermas do tipo II, com um salto marcado à pressão relativa de 0,79 - 0,99 referentes a materiais macroporoso que apresentam poros com diâmetro superior a 50 nm. O *loop* de histerese do tipo H3, está associado a poros em fenda originários de agregados de partículas em formas de placas (FIGUEIREDO, 2007).

A distribuição do diâmetro de poro dos catalisadores obtido a partir da derivada dessorção, usando o método BJH, está apresentada na Figura 40 (b, d, f, h). Verifica-se na Figura 40 (b, d) que as curvas para a distribuição do tamanho de poros do óxido de zircônia ativada a 550 ° e após o processo de sulfatação apresentaram uma distribuição de diâmetro de poro trimodal e bimodal, respectivamente. O primeiro pico mostra que os poros que estão dentro da faixa de mesoporosa, pois apresenta diâmetro de 20,36 nm e com uma pequena contribuição de macroporos de diâmetro de 449,74 e 626,49 nm.

O processo de sulfatação favoreceu a fase macroporosa do óxido de zircônia ativado 550 °C, visto que o diâmetro variou entre 64,89 e 324,00 nm.

Observa-se que na Figura 40 (f, h) o óxido de zircônia ativado a 700 °C apresenta um diâmetro de poro unimodal de 496,80 nm, ou seja, uma distribuição unimodal. Após a sulfatação nota-se duas regiões distintas de poros, distribuição bimodal, havendo uma formação de diâmetro de poros mesoporosa e macroporosa, medindo 21,16 nm e 205,45nm, respectivamente.

As propriedades texturais determinada pela área total superficial, área externa, volume total de poros, volume de microporos, volume de mesoporos e diâmetro de poros do óxido de zircônia ativado a 550 e 700 °C e sulfatadas estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades texturais dos catalisadores do óxido de zircônia ativada em diferentes temperaturas (550 e 700 °C) e da zircônia sulfatada.

| Amostra | S_{BET} m ² /g | S_{ext} m ² /g | V_p^T cm ³ /g | V_p^{mes} cm ³ /g | V_p^{mic} cm ³ /g | D_p Å |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| ZrO₂ 550°C | 117,88 | 105,51 | 0,1676 | 0,1433 | 0,0243 | 46,20 |
| ZS 550 °C | 69,30 | 59,99 | 0,1125 | 0,0944 | 0,0181 | 54,17 |
| ZrO₂ 700°C | 21,96 | 21,10 | - | - | 0,0001 | 284,87 |
| ZS 700 °C | 48,96 | 33,92 | 0,1388 | 0,1174 | 0,0214 | 113,42 |

Legenda: S_{BET} - Área total superficial (BET), S_{ext} - Área externa (BET); V_p^T - volume total de poros, V_p^{mic} - volume de microporos, V_p^{mes} - volume de mesoporosa e D_p - diâmetro de poro.

De acordo com a Tabela 9, verifica-se que óxido de zircônia ativado a 700 °C apresenta 18 % da medida da área superficial do óxido de zircônia ativado a 500 °C. Como também, é possível perceber que o óxido de zircônia a 700 °C apresenta um diâmetro de poro seis vezes maior que o óxido de zircônia a 550 °C.

O processo de sulfatação provocou efeito contrário ao óxido de zircônia ativado, visto que a área superficial diminuiu e o diâmetro de poro aumentou para o óxido de zircônia ativado a 550 °C, enquanto que a óxido de zircônia ativada a 700 °C teve um aumento na área superficial e uma diminuição no tamanho do diâmetro de poro. Estes resultados estão em concordância com o tamanho de cristalito apresentados na Tabela 8.

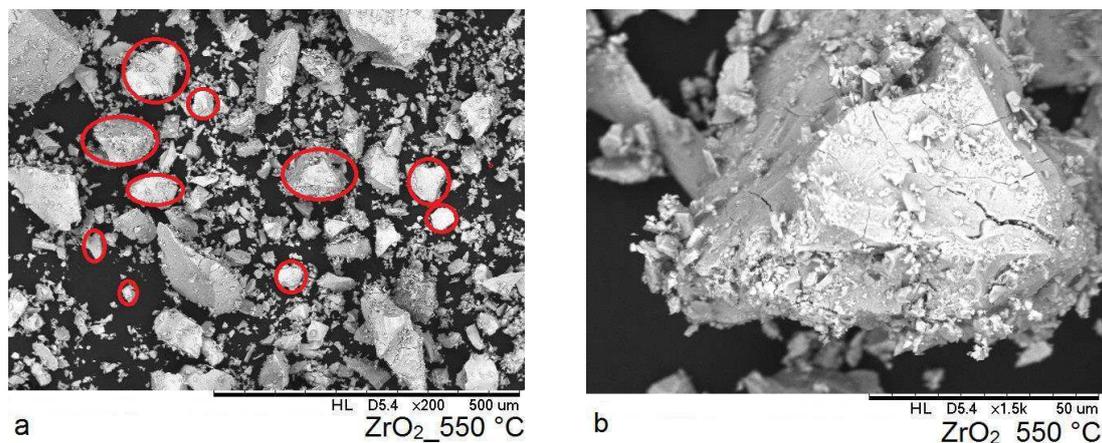
O processo de sulfatação do óxido de zircônia ativado a 700 °C resultou em um aumento na área superficial 21,93 m².g⁻¹ para 48,96 m².g⁻¹. Também, se observa-se que as propriedades texturais são influenciadas pela temperatura de calcinação do óxido de zircônia. Essa mesma observação foi evidenciada nos difratogramas.

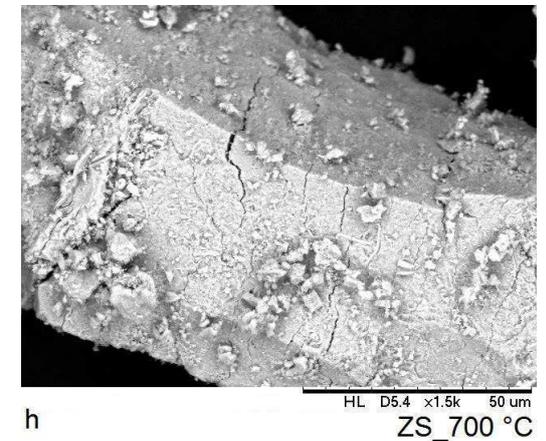
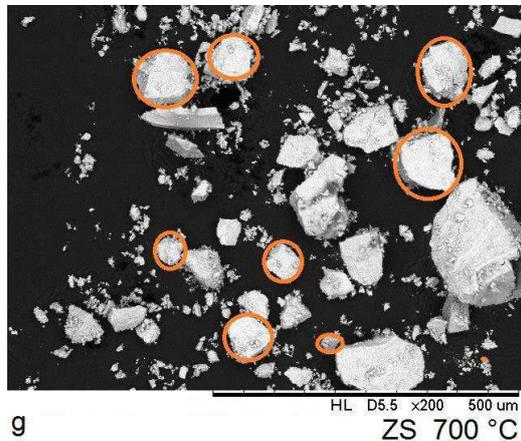
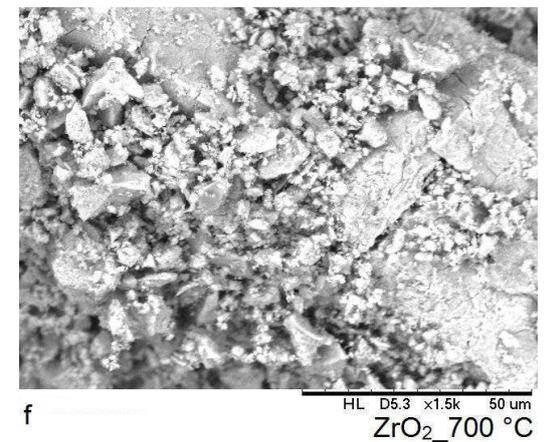
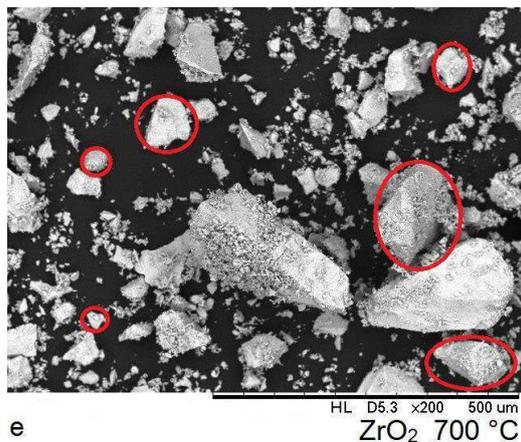
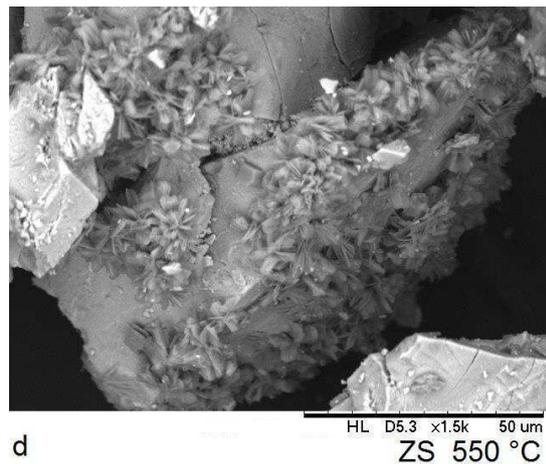
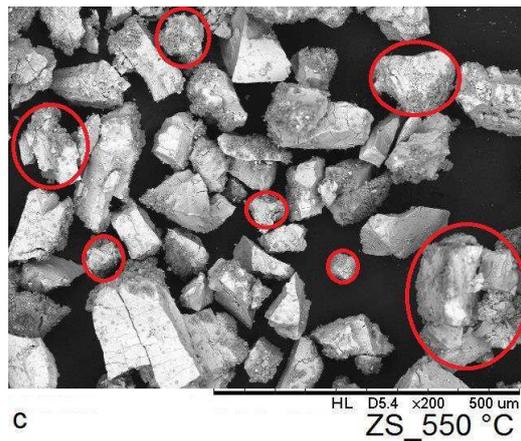
Brum *et al.* (2011) observa-se que a incorporação de sulfatos no óxido de zircônia resultou em um aumento de área de 16 para 65 m².g⁻¹. Sun *et al.*, (2010b) obtiveram um valor mais altos, de 165,2 m².g⁻¹. No entanto, Du *et al.*, sintetizando a zircônia sulfatada pelo método convencional, obtiveram um valor próximo ao encontrado neste trabalho, 75 m².g⁻¹.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de óxido de zircônia ativada a 550 e 700 °C e após o processo de sulfatação, estão apresentadas na Figura 41. Todas as micrografias apresentam ampliações de 200 e 1.500 X.

Figura 41 - Micrografias das amostras do óxido de zircônia ativada em diferentes temperaturas (550 e 700 °C) e após o processo de sulfatação: micrografias do ZrO₂_550 °C com ampliação a) 200 X e b) 1500 X; micrografias do ZS_550 °C com ampliação c) 200 X e d) 1500 X; micrografias do ZrO₂_700 °C com ampliação e) 200 X e f) 1500 X; micrografias do ZS_700 °C com ampliação g) 200 X e h) 1500 X





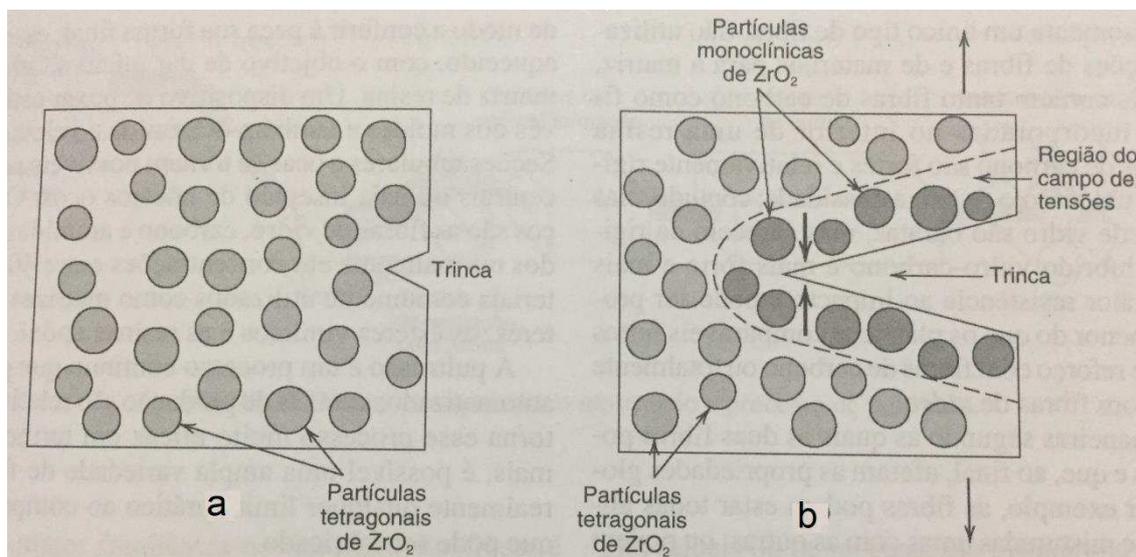
Nas micrografias com ampliação 200x apresentadas na Figura 41 (a, e), do óxido de zircônia ativado a 550 e 700 °C verifica-se a formação de partículas dispersas com tamanho variando de 30 a 190 μm e 10 a 250 μm , respectivamente. Sendo que é possível perceber um acúmulo maior de partículas com morfologia não definidas do óxido de zircônia ativado a 700 °C apresentado na Figura 41f. Após o processo de sulfatação apresentados na Figura 41 (c, g) o óxido ativado a 550 °C apresentou aglomerados de partículas

com tamanho de 50 a 180 μm , quando o óxido de zircônia foi ativado a 700 °C obteve partículas variando de 10 a 150 μm . Nas Figuras 41 (b, d, f, h) com ampliação de 1500x pode-se observar a presença de trincas na superfície do material que foram induzidas pela transformação da fase tetragonal para monoclinica devido a temperatura de calcinação, causando uma expansão volumétrica do óxido de zircônia no processo de ativação e sulfatação. Assim como, este fato pode ser atribuído à decomposição da amônia durante a precipitação do óxido de zircônia obtido a partir do oxiclreto de zircônio IV octahidratado.

Fatos semelhantes foram encontrados por estudos realizados por Callister (2002), Silva (2003d) e Souza (2007b), o que confirma a concordância entre as micrografias e os difratogramas apresentados na Figura 36 e 37.

Callister (2002) descreve que o campo de tensões frente a uma trinca que se propaga faz com que a fase tetragonal metaestável sofra transformação para a fase monoclinica, gerando uma expansão volumétrica e fazendo com que as trincas fiquem sob compressão, como pode ser visto na Figura 42.

Figura 42 – Esquema do aumento de tenacidade por transformação: a) trinca antes da introdução de fase do ZrO_2 e b) obstrução da trinca devido a transformação da fase induzida pela tensão.



Fonte: Callister (2002)

Silva (2003d) e Souza (2007b) modificaram o óxido de zircônia com óxido de tungstênio e molibdênio contendo platina, e a partir das micrografias

observaram partículas com morfologia bem definida e não uniformes. Porém, em temperaturas de ativação na faixa de 600 a 800 °C obtiveram trincas nas partículas do óxido de zircônia, decorrentes da decomposição do hidróxido de amônia no interior da partícula. A decomposição da água e amônia resulta numa contração interna e, conseqüentemente, em tensões internas, as quais são responsáveis pelo aparecimento destes efeitos nas partículas. O surgimento destas fraturas também, podem ser atribuídas a saída de água residual ou ainda devido a transformações cristalinas dentro do sistema.

Segundo Shukla *et al.*, (2002) a fase tetragonal se mantém estável até a temperatura de 600 °C, o aumento da temperatura de calcinação para 800 °C causa a desestabilização da zircônia, retornando para a estrutura monoclinica e, conseqüentemente, o surgimento de trincas ocorrido devido a desestatização com o aumento da temperatura de calcinação e a formação de aglomerados.

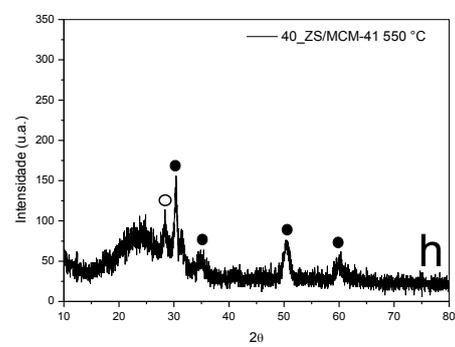
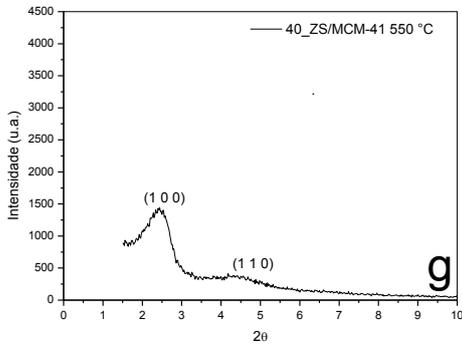
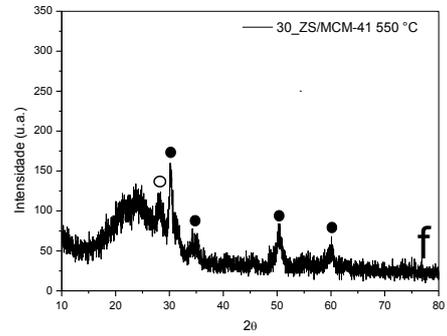
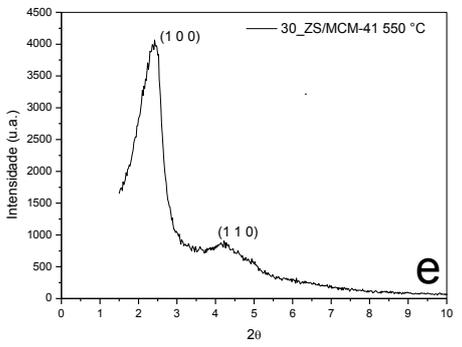
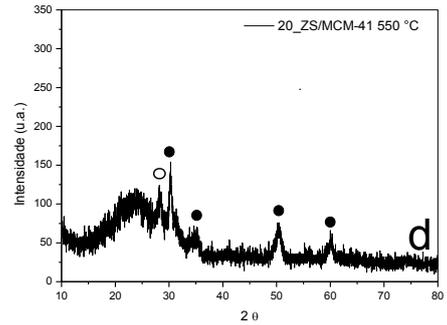
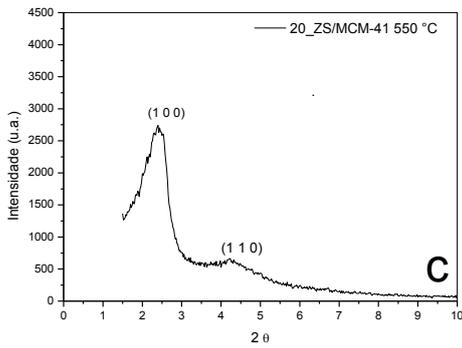
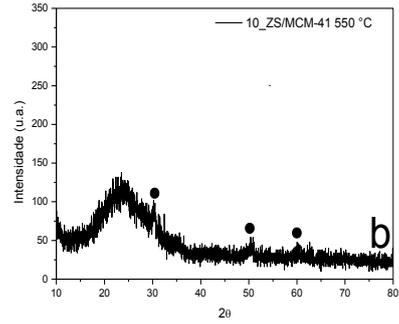
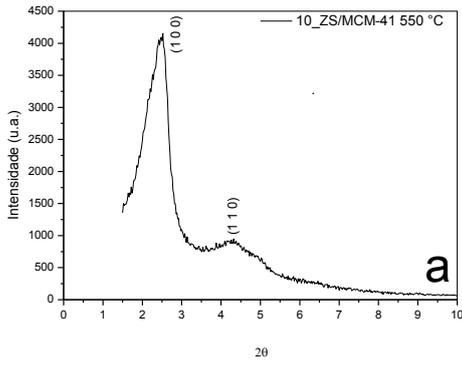
Patel *et al.*, (2013) relata que morfologia da ZrO₂ pode ser alterada alterada devido ao processo de sulfatação, onde a mesma apresenta zonas mais claras nos contornos dos aglomerados.

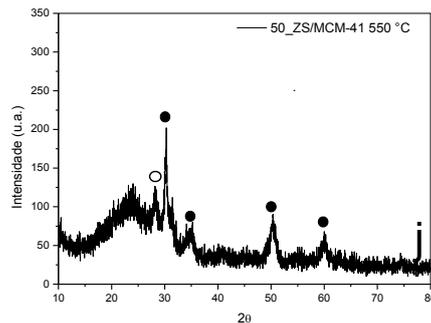
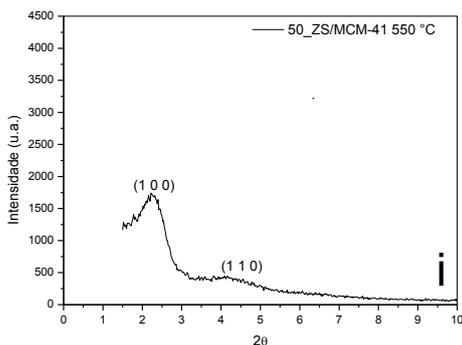
4.4 Caracterizações dos catalisadores ZS/MCM-41

4.4.1 Difratograma de raios X dos catalisadores ZS/MCM-41

Os resultados dos difratogramas de raios X estão apresentados na Figura 43 (a, c, e, g, h) em baixo ângulo ($2\theta = 1,5^\circ - 10^\circ$), onde foram avaliados a peneira molecular MCM-41 e as Figuras 43 (b, d, f, h, i) em alto ângulo ($2\theta = 10^\circ$ a 80°), onde foram avaliadas a zircônia sulfatada, dos catalisadores X_ZS/MCM-41, onde X = 10, 20, 30, 40, e 50 % em massa da peneira molecular, onde o óxido de zircônia foi ativado a 500 °C.

Figura 43 - Difratogramas de raios X da peneira molecular MCM-41 incorporada com diferentes percentuais de zircônia sulfata, onde o óxido de zircônia foi ativado a 550 °C com difração de raio X a baixo ângulo a) 10_ZS/MCM-41; c) 20_ZS/MCM-41; e) 30_ZS/MCM-41; g) 40_ZS/MCM-41 e i) 50_ZS/MCM-41, com difração de raio X a alto ângulo b) 10_ZS/MCM-41; d) 20_ZS/MCM-41; f) 30_ZS/MCM-41; h) 40_ZS/MCM-41 e j) 50_ZS/MCM-41.





Legenda: Fase tetragonal (●) e a fase monoclinica (○)

A partir dos difratogramas apresentados nas Figuras 43 (a, c, e, g, i) a baixo ângulo (1,5 a 10°), verifica-se que a incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41 preencheu a fase hexagonal (1 0 0) e mesoporosa (1 1 0), visto que, a intensidade destes picos diminuíram com o aumento do percentual de zircônia sulfatada.

De acordo com o difratograma apresentado na Figura 43b é possível observar os picos referentes às fases tetragonal próximos de $2\theta = 30,43^\circ$ (1 0 1), $50,36^\circ$ (1 1 2) e $59,98^\circ$ (2 1 1). No entanto não foram evidenciados os picos da fase monoclinica, que podem estar oclusa na área superficial da peneira molecular devido ao processo de recristalização ocorrido durante o processo de impregnação da zircônia no suporte.

É possível observar nas Figuras 43 (d, f, h, j), em alto ângulo (10 a 80°), que apenas os catalisadores de 20, 30, 40 e 50 % com zircônia sulfatada apresentaram um pico referentes a fase monoclinica próxima em $2\theta = 28,43^\circ$ (-1 1 1). Os planos referentes às fases, tetragonal e monoclinica, foram indexados conforme cartas padrão nº 88-1007 e 83-0939 do banco de dados JCPDS.

A Tabela 6 apresenta o índice de Miller (IM) e o ângulo de 2θ de cada pico característico das fases dos catalisadores com o óxido de zircônia ativada a 550 e 700 °C e sulfatada com diferentes percentuais de zircônia sulfatada e incorporada ao suporte.

Tabela 10 – Picos referentes às fases tetragonal e monoclinica correspondente ao plano e o valor de 2θ dos catalisadores X_ZS/MCM, onde o óxido de zircônia foi ativado a 550 °C e sulfatado.

| 10_ZS/MCM-41 | | | | 20_ZS/MCM-41 | | | | 30_ZS/MCM-41 | | | | 40_ZS/MCM-41 | | | | 50_ZS/MCM-41 | | | |
|--------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|
| Tetragonal | | Monoclínica | |
| I.M. | 2θ | I.M. | 2θ |
| 1 0 1 | 30,25 | -1 1 1 | 29,89 | 1 0 1 | 30,25 | -1 1 1 | 28,25 | 1 0 1 | 30,25 | -1 1 1 | 28,43 | 1 0 1 | 30,61 | -1 1 1 | 28,43 | 1 0 1 | 30,43 | -1 1 1 | 28,25 |
| 1 1 2 | 50,36 | | | 0 0 2 | 34,59 | | | 0 0 2 | 34,59 | | | 1 1 0 | 34,95 | | | | 31,69 | | |
| 2 1 1 | 60,16 | | | 1 1 2 | 50,00 | | | 1 1 2 | 50,36 | | | 1 1 2 | 50,36 | | | 1 1 0 | 35,31 | | |
| | | | | 2 1 1 | 60,16 | | | 2 1 1 | 59,80 | | | 2 1 1 | 60,16 | | | 1 1 2 | 50,56 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 2 1 1 | 60,16 | | |

Tabela 11 – Picos referentes às fases tetragonal e monoclinica correspondente ao plano e o valor de 2θ dos catalisadores X_ZS/MCM, onde o óxido de zircônia foi ativado a 700 °C e sulfatado.

| 10_ZS/MCM-41 | | | | 20_ZS/MCM-41 | | | | 30_ZS/MCM-41 | | | | 40_ZS/MCM-41 | | | | 50_ZS/MCM-41 | | | |
|--------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|
| Tetragonal | | Monoclínica | |
| I.M. | 2θ | I.M. | 2θ |
| 0 0 2 | 34,41 | -1 1 | 28,25 | 1 0 | 30,61 | -1 1 1 | 28,07 | 1 0 1 | 30,08 | 1 1 0 | 24,28 | 1 0 1 | 30,20 | 1 1 0 | 24,14 | 1 0 1 | 30,61 | 1 1 0 | 24,44 |
| | | 1 | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| -2 1 1 | 40,94 | -1 1 | 29,89 | 0 0 | 34,41 | 1 1 1 | 31,33 | 1 1 2 | 50,21 | -1 1 1 | 28,46 | 1 1 2 | 59,89 | -1 1 1 | 28,33 | 0 0 2 | 34,23 | -1 1 1 | 28,43 |
| | | 1 | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 1 2 | 50,20 | 1 1 1 | 31,51 | 1 1 | 50,36 | | | 1 0 3 | 60,00 | 1 1 1 | 31,54 | | | 1 1 1 | 31,76 | | 40,76 | 1 1 1 | 31,51 |
| | | | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 2 2 1 | 55,62 | | | | | | | -2 0 2 | 45,31 | | | 1 0 2 | 40,92 | 1 1 2 | 50,00 | -2 0 2 | 45,48 |
| | | | | | | | | | | -1 1 3 | 55,46 | | | 1 1 2 | 44,81 | 2 1 1 | 59,80 | 0 2 2 | 49,10 |
| | | | | | | | | | | | | | | 0 2 2 | 49,94 | | | 2 0 2 | 54,00 |
| | | | | | | | | | | | | | | 2 0 2 | 53,93 | | | -1 1 3 | 55,62 |
| | | | | | | | | | | | | | | -1 1 3 | 55,96 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | -3 1 2 | 63,00 | | | | |

De acordo com as equações 3 e 4, foi possível calcular o percentual das fases, tetragonal e monoclinica, dos catalisadores de zircônia sulfatada suportadas na peneira molecular MCM-41 com diferentes percentuais em peso, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12 - Percentual das fases, tetragonal e monoclinica dos catalisadores X_ZS/MCM-41 do óxido ativado a 550 °C e sulfatado.

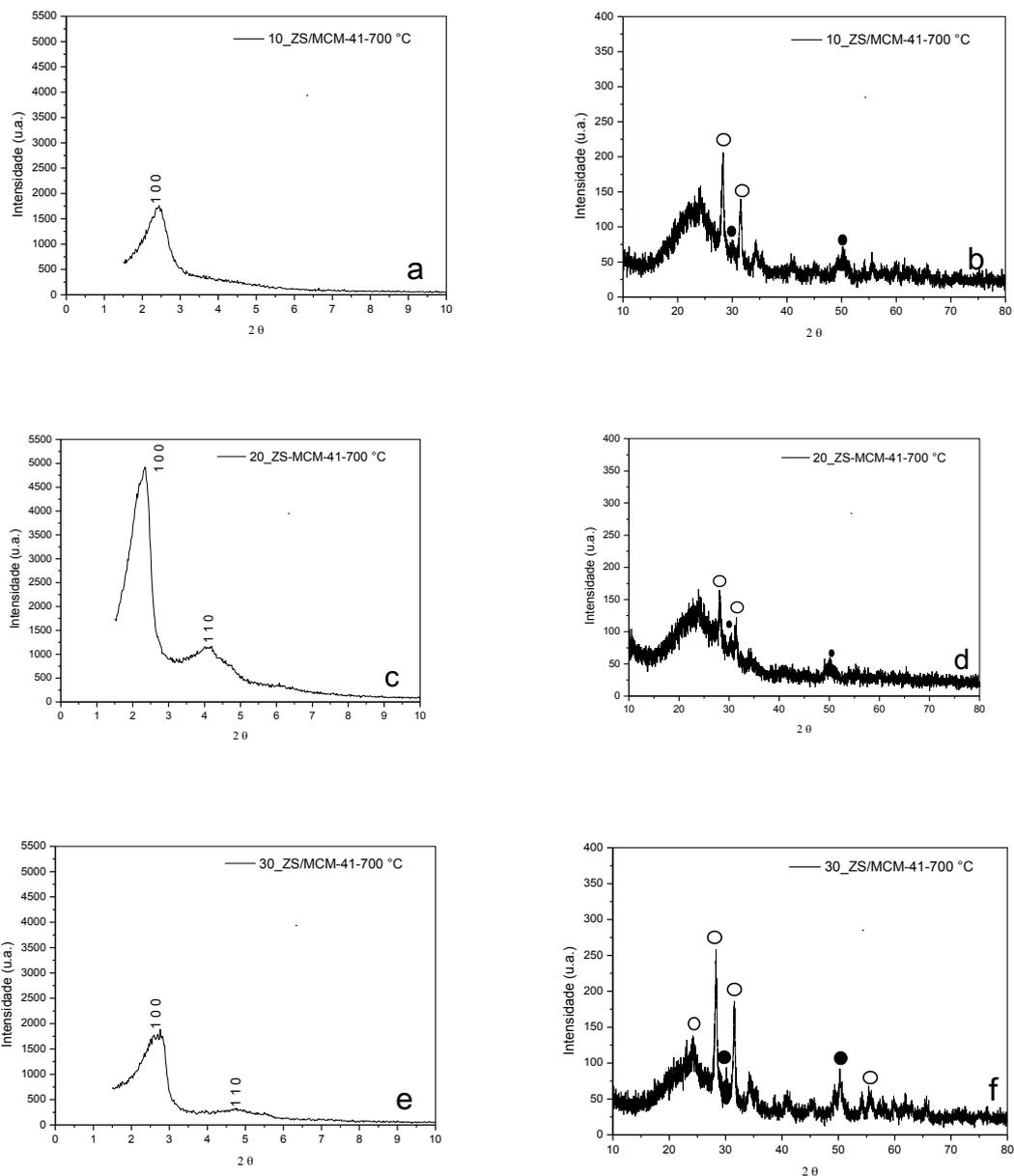
| Catalisadores | Temperatura | Z_t(%) | Z_m(%) | Dm (nm) t-ZrO₂ |
|----------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| 10_ZS/MCM-41 | | 100 | - | 11,36 |
| 20_ZS/MCM-41 | 550 °C | 50,22 | 49,77 | 29,50 |
| 30_ZS/MCM-41 | | 51,51 | 48,49 | 39,33 |
| 40_ZS/MCM-41 | | 52,45 | 47,54 | 122,33 |
| 50_ZS/MCM-41 | | 56,72 | 43,27 | 121,93 |

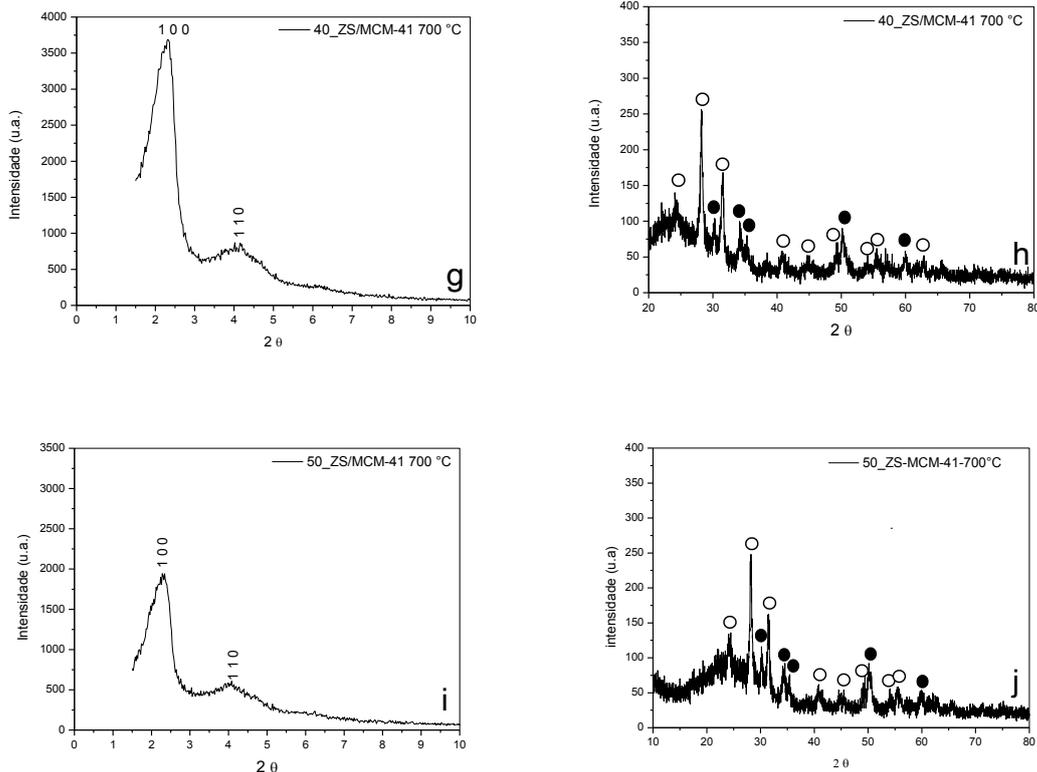
Z_t – fase tetragonal; Z_m – fase monoclinica e Dm – tamanho de cristalito

De acordo com a Tabela 12 pode-se observar que o catalisador 10_ZS/MCM-41 apresenta 100% da fase tetragonal devido a fase monoclinica estar oclusa nos microporos. Assim como, os demais resultados mostram que o acréscimo do percentual de zircônia sulfatada no suporte torna-se mais evidente a fase tetragonal. O tamanho do cristalito aumentou proporcionalmente com o aumento do teor de zircônia sulfatada na peneira molecular. A zircônia incorporada formou uma pequena monocamada na área superficial devido à baixa interação com o suporte, portanto preenchendo a superfície externa.

Os resultados dos difratogramas de raios X estão apresentados na Figura 44 (a, c, e, g, h) em baixo ângulo ($2\theta = 1,5^\circ - 10^\circ$), onde foram avaliados a peneira molecular MCM-41 e as Figuras 44 (b, d, f, h, i), em alto ângulo ($2\theta = 10^\circ$ a 80°), onde foram avaliadas a zircônia sulfatada, dos catalisadores X_ZS/MCM-41, onde X = 10, 20, 30, 40, e 50 % em massa da peneira molecular, onde o óxido de zircônia foi ativado a 700 °C.

Figura 44 – Difratogramas de raios X da peneira molecular MCM-41 incorporada com diferentes percentuais de zircônia sulfata, onde o óxido de zircônia foi ativado a 700 °C com difração de raio X a baixo ângulo a) 10_ZS/MCM-41; c) 20_ZS/MCM-41; e) 30_ZS/MCM-41; 40_ZS/MCM-41 e i) 50_ZS/MCM-41, com difração de raio X a alto ângulo b) 10_ZS/MCM-41; d) 20_ZS/MCM-41; f) 30_ZS/MCM-41; h) 40_ZS/MCM-41 e j) 50_ZS/MCM-41.





Legenda: Fase tetragonal (●) e a fase monoclinica (○)

Na Figura 44 (a, c, e, g, i) verificou-se que o processo de incorporação da ZS na estrutura da peneira molecular MCM-41 apresentou uma diminuição da intensidade de reflexão dos planos (1 0 0) e (1 1 0) e decréscimo no ordenamento da estrutura hexagonal, apresentando um arranjo de canais não muito regular. Araújo e Jaroniec (1999) observaram que a presença de heteroátomos modificaram a intensidade das reflexões dos difratogramas.

Através dos difratogramas a alto ângulo, a fase monoclinica foi evidenciada nos catalisadores pelos máximos de difração próximo de $2\theta = 28,41^\circ$ (-1 1 1), $34,51^\circ$ (1 1 1) e $34,17^\circ$ (0 2 0). Todos esses picos referenciados foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica de nº 01-083-0939 na fase tetragonal e nº 01-088-1007 na fase monoclinica, conforme banco de dados da JCPDS.

A Tabela 13 apresenta o percentual das fases tetragonal e monoclinica dos catalisadores X_ZS/MCM-41 obtidos a partir dos difratogramas de raios X, onde o óxido de zircônia foi ativado a 700 °C e após sulfatado incorporado em diferentes percentuais de massa na peneira molecular MCM-41.

Tabela 13- Percentual das fases tetragonal e monoclinica incorporados em diferentes percentuais de massa na peneira molecular MCM-41 com óxido de zircônia ativado a 700 °C.

| Catalisadores | Temperatura | Z_t (%) | Z_m (%) | Dm (nm) m-ZrO₂ |
|----------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 10_ZS/MCM-41 | 700°C | 15,43 | 84,57 | 14,52 |
| 20_ZS/MCM-41 | | 21,40 | 78,60 | 14,62 |
| 30_ZS/MCM-41 | | 14,51 | 85,49 | 14,99 |
| 40_ZS/MCM-41 | | 17,03 | 82,97 | 14,76 |
| 50_ZS/MCM-41 | | 18,62 | 81,38 | 15,84 |

Z_t – fase tetragonal; Z_m – fase monoclinica e Dm – tamanho de cristalito.

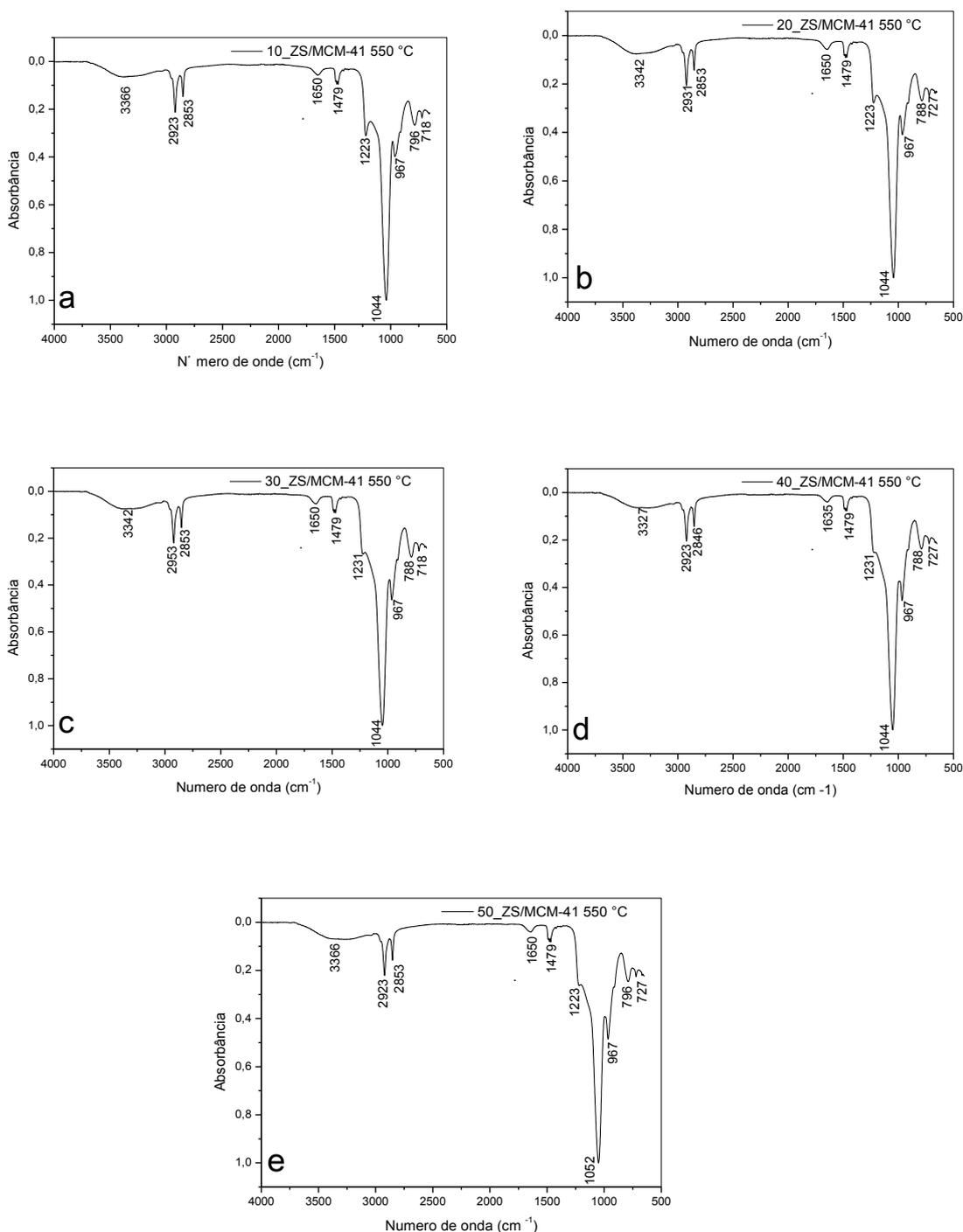
De acordo com a Tabela 13 pode-se ressaltar que a fase monoclinica torna-se mais evidente nos catalisadores. É possível observar que o catalisador 20_ZS/MCM-41 evidenciou a maior presença da fase tetragonal 21,40 % e 78,60 % da fase monoclinica. Verifica-se que o tamanho do cristalito ocorreu uma diminuição em relação a zircônia sulfatada.

Os resultados das Figuras 43 e 44 indicam a modificação das fases tetragonal-monoclinica com o aumento da temperatura de calcinação. A fase tetragonal diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação. A transformação da fase tetragonal metaestável em monoclinica ocorreu, provavelmente, devido à menor energia superficial da tetragonal em comparação com a fase monoclinica (TANGCHUPONG *et al.*, 2010).

4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41_550 °C incorporados com diferentes percentuais de zircônia sulfatada estão apresentados na Figura 45.

Figura 45 - Espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41-550 °C com diferentes percentuais de zircônia sulfatada a) 10_ZS/MCM-41; b) 20_ZS/MCM-41 c) 30_ZS/MCM-41 d) 40_ZS/MCM-41 e e) 50_ZS/MCM-41.

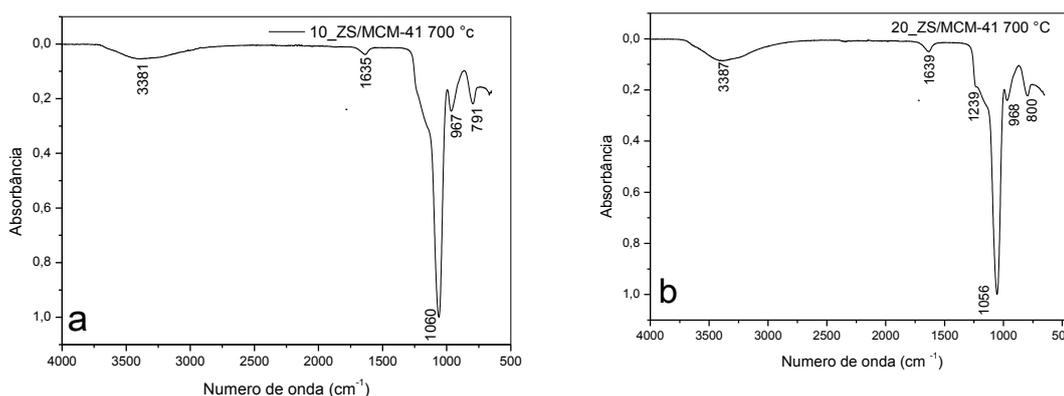


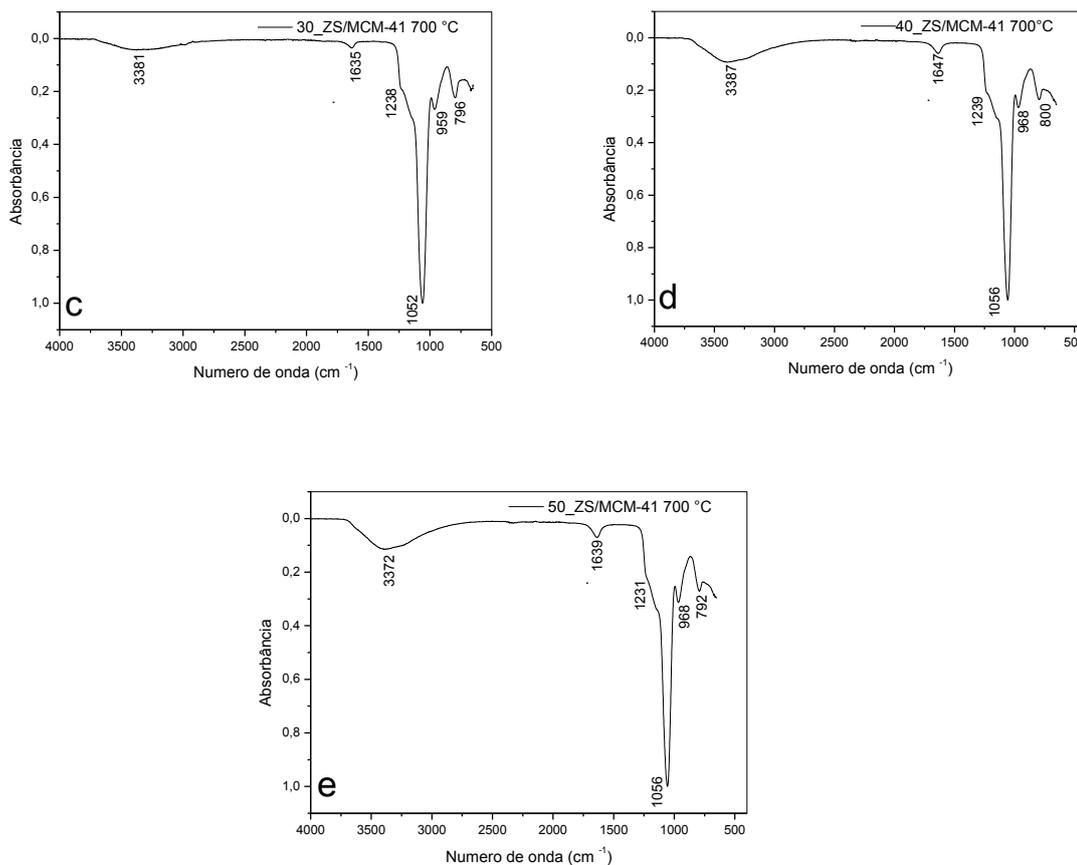
Os espectros de FTIR dos catalisadores aprestou uma banda larga entre 3366, 3327 e 3327 cm⁻¹, atribuído a hidratação da amostra. Os picos de absorção em 2923, 2931, 2923, 2853, 2846 e 1479 cm⁻¹, são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH₂ e CH₃ relacionadas às moléculas do

surfactante, que indicando que o tratamento térmico da peneira molecular não foi suficiente para remover todo o direcionador. Os picos 1650 e 1635 cm^{-1} correspondem à deformação angular da ligação de H-OH da água fississorvida. Os picos presente em 1223 e 1231 cm^{-1} são características de um íon sulfatado bidentado coordenado, onde os íons sulfato estão ligado à superfície átomos de Zr indicando uma sulfatação eficaz na superfície de óxido de zircônio. Essa estrutura é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{+4} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio. Os picos em 1052 e 1044 cm^{-1} , está relacionada com os estiramentos assimétricos da ligação Si-O. O pico em 976 cm^{-1} é atribuído à vibração assimétrica das ligações Si-O-Zr. Os picos 796 e 788 cm^{-1} são referidos ao elevado número de grupos silanóis na sua estrutura. Os picos em 727 e 718 cm^{-1} atribuídas a ligação Zr-O-Zr (MIRANDA *et al.*, 2015).

A Figura 46 apresenta os espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41_700 °C incorporados em diferentes percentuais de zircônia sulfatada.

Figura 46 - Espectros de FTIR dos catalisadores X_ZS/MCM-41_700 °C com diferentes percentuais de zircônia sulfatada a) 10_ZS/MCM-41; b) 20_ZS/MCM-41; c) 30_ZS/MCM-41 d) 40_ZS/MCM-41 e e) 50_ZS/MCM-41.





De acordo com a Figura 46 (a, b, c, d, e) pode-se verificar que o processo de ativação da peneira molecular MCM-41 foi suficiente para a remoção do direcionador da estrutural visto o não aparecimentos dos picos referentes ao estiramentos das ligações CH dos grupamentos CH_2 e CH_3 , e dobramento de grupos CH^2 (KOTHE, 2014).

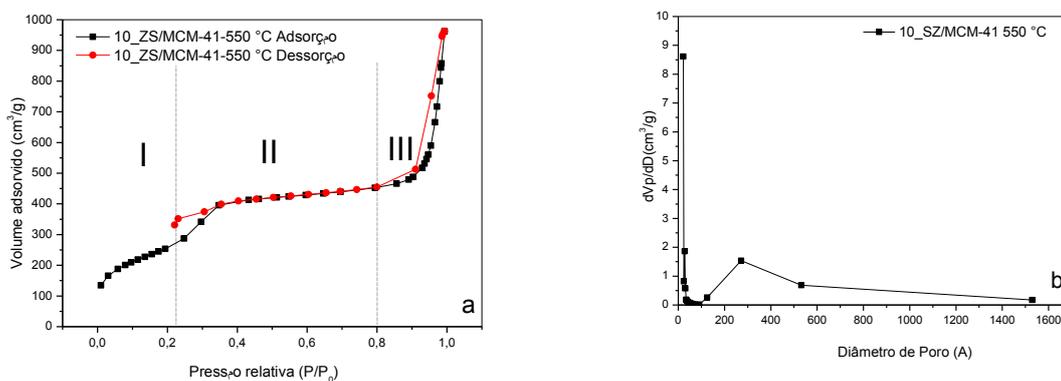
A presença de bandas larga em 3387, 3381 e 3372 cm^{-1} são características do estiramento vibracional de grupos OH^- referente às hidroxilas da água presente na estrutura do catalisador, os picos em 1647, 1639 e 1635 cm^{-1} é atribuída à presença de água, e deve-se a formação de ligações HOH. Em 1239, 1238 e 1231 cm^{-1} são associadas às vibrações dos íons sulfato ligadas à superfície átomos de Zr indicando a sulfatação na superfície de óxido de zircônia. Os picos apresentados em 1060, 1056 e 1052 cm^{-1} são características de íons sulfatos bidentados quelatos coordenado com o cátion metálico. Esta estrutura é mais forte do que a dos sulfatos de metais usuais, devido a um efeito indutivo da ligação enxofre-oxigênio, possuindo um aumento na acidez de Lewis do cátion de metal Zr^{4+} . Além disso, é bastante provável

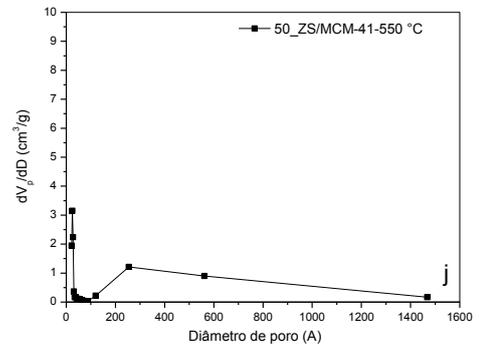
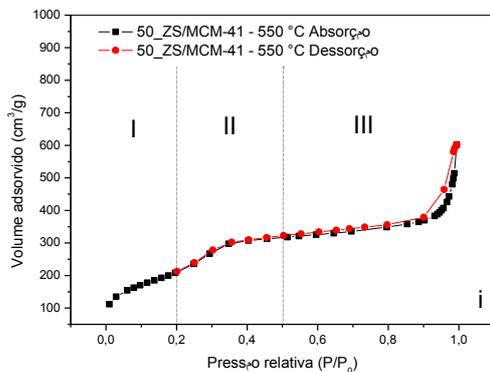
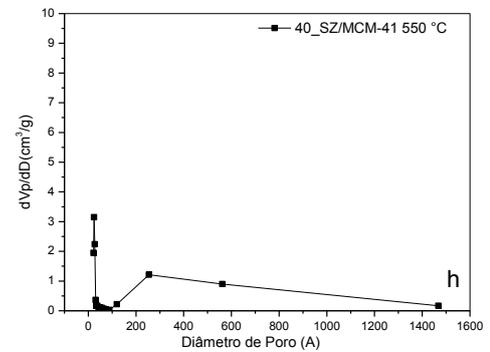
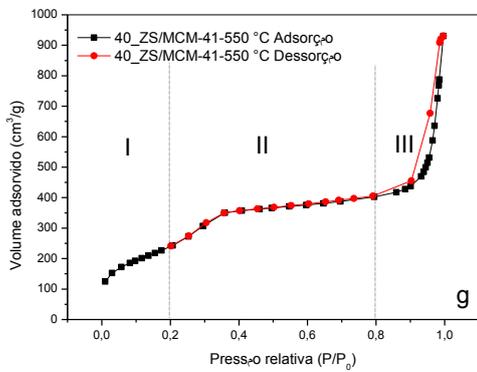
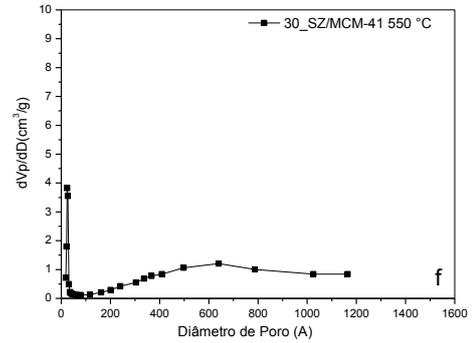
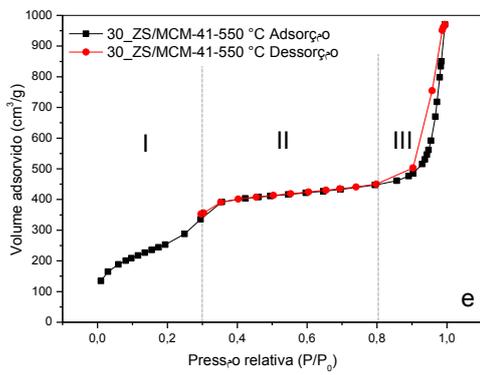
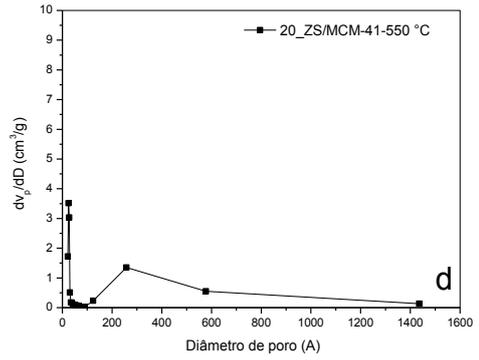
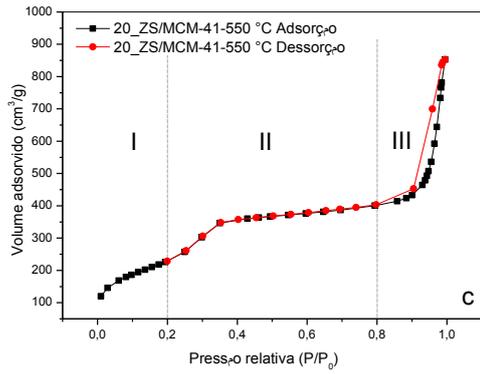
que os grupos hidroxilo formados na superfície atuam como locais ácidos de Brønsted. Os picos em 968, 967 e 959 cm^{-1} são atribuídas à vibração de alongamento assimétrica da ligação Si-O-Zr. Além disso, a posição das bandas sugere que a ligação entre Zr e sulfato é através de uma ligação bidentada. Os picos em 800, 796, 792 e 791 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede. A ausência dos picos em 425 cm^{-1} pode ser devido à sobreposição dos picos da sílica. A ausência deste pico indica que o ZrO_2 é altamente disperso ou incorporado na estrutura da peneira molecular (SUJA *et. al*, 2002; SALAM *et. al*, 2015).

4.4.3 Adsorção física de nitrogênio – BET

A Figura 47(a, c, e, g, i) apresentam as isotermas de adsorção e dessorção e a Figura 47(b, d, f, h, j) apresentam os gráficos de distribuição do tamanho de poros dos catalisadores X_SZ/MCM-41-550 °C em diferentes percentuais de zircônia sulfatada.

Figura 47 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 550 °C.





De acordo com a classificação da IUPAC os catalisadores sintetizados apresentaram isotermas do tipo IV, que identifica os materiais mesoporosos. Existem três fases presentes nas isotermas de adsorção-dessorção: (I) quando ($P/P_0 < 0,2$) apresenta-se devido a uma adsorção na monocamada de nitrogênio sobre as paredes dos menoporos (II) a segunda fase ($0,2 < P/P_0 < 0,4$) caracteriza um forte aumento da adsorção, devido a uma condensação dentro dos mesoporosa e (III) a terceira fase apresenta $P/P_0 > 0,4$ é devido a uma adsorção de camadas múltiplas na superfície externa das partículas. Além disso, pode-se observar que as histereses apresentadas pelas amostras são do tipo H3, características de sólidos formados a partir de agregados de partículas, com poros de diferentes geometrias.

A distribuição do tamanho de poros foi determinada por dessorção do método BJH e pode ser observado na Figura 47(b, d, f, h, j), o que os catalisadores apresentaram uma distribuição do tamanho de poros bimodal. O primeiro pico apresenta os poros dentro da faixa de mesoporosa, o segundo a presença de macroporos.

As propriedades texturais: área total superficial, área externa, volume total de poros, volume de microporos, volume de mesoporos e diâmetro de poros dos catalisadores preparados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 14 - Análise textural dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 550 °C.

| Catalisadores | S_{BET} m ² /g | S_{ext} m ² /g | V_p^T cm ³ /g | V_p^{mic} cm ³ /g | V_p^{mes} cm ³ /g | D_p Å |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| 10_ZS/MCM-41 | 938,98 | 889,76 | 1,463 | 0,085 | 1,378 | 62,33 |
| 20_ZS/MCM-41 | 838,24 | 792,84 | 1,292 | 0,084 | 1,208 | 61,69 |
| 30_ZS/MCM-41 | 937,71 | 887,73 | 1,471 | 0,092 | 1,379 | 62,75 |
| 40_ZS/MCM-41 | 889,28 | 840,40 | 1,406 | 0,115 | 1,291 | 63,24 |
| 50_ZS/MCM-41 | 768,63 | 727,86 | 0,897 | 0,081 | 0,816 | 46,69 |

S_{BET} - área total superficial (BET), S_{ext} - área externa; V_p^T - volume total de poros, V_p^{mic} - volume de microporos, V_p^{mes} - volume de mesoporosa e D_p - diâmetro de poro.

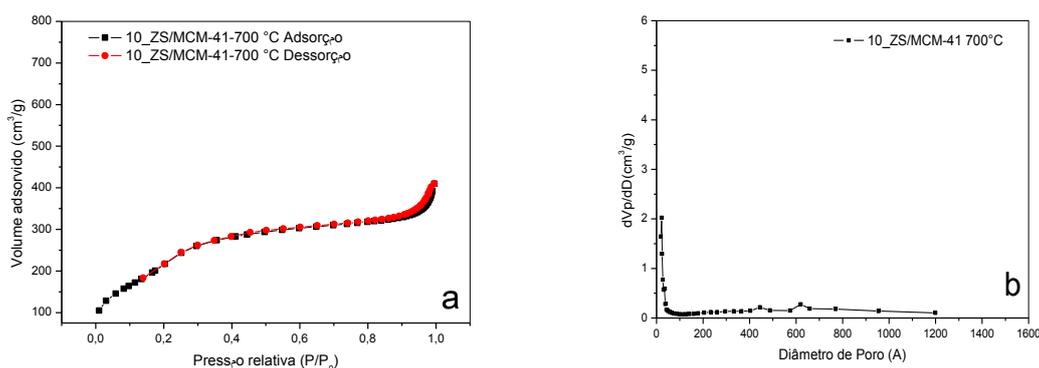
Analisando os dados obtidos na Tabela 14 com os dados do suporte da peneira molecular MCM-41 na Tabela 4, pode-se observado que a incorporação da zircônia sulfatada no suporte provocou alterações nas

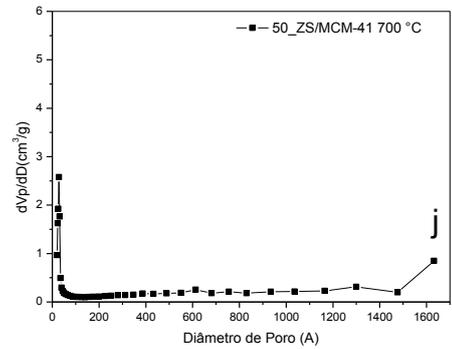
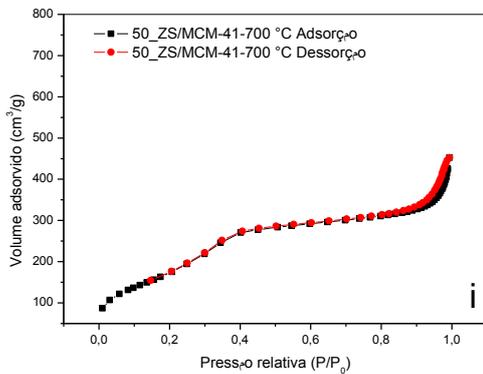
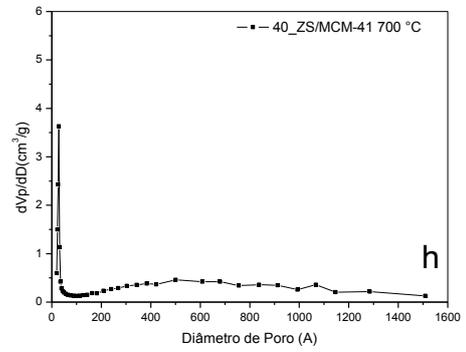
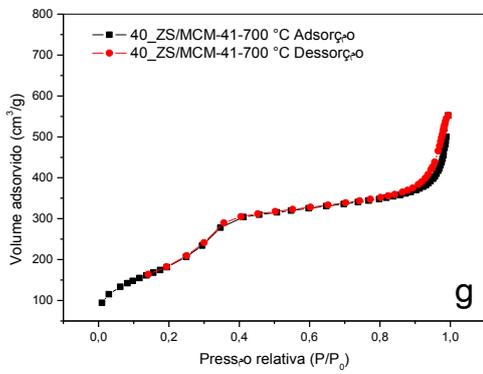
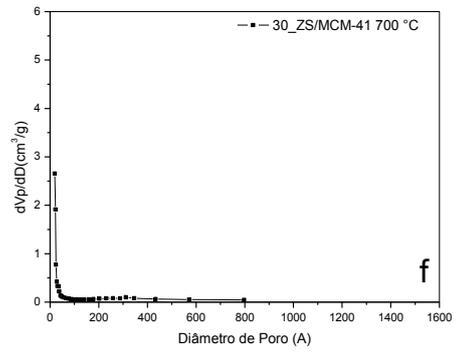
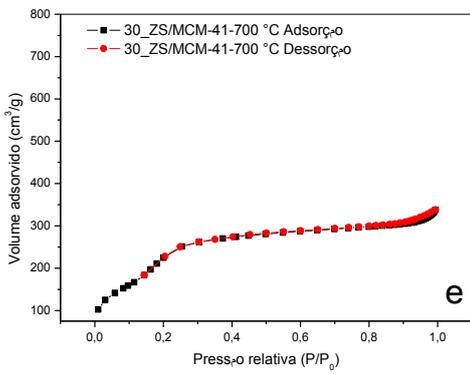
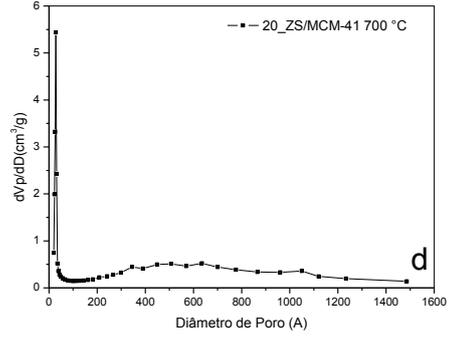
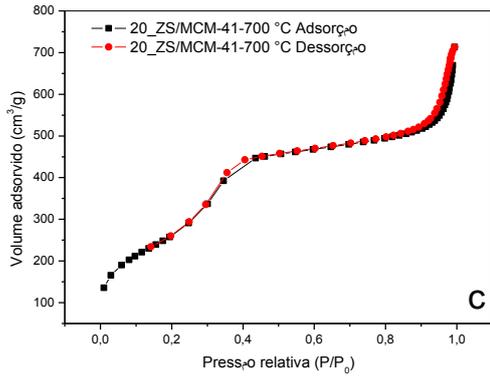
propriedades texturais da peneira molecular, esta alteração é atribuída devido à presença da zircônia sulfatada na superfície da peneira. O diâmetro médio de poro aumenta com o acréscimo do percentual da zircônia sulfatada na peneira molecular, visto que, o catalisador 50_ZS/MCM-41 apresentou menor valor do diâmetro médio de poros de 46,69 Å e área superficial 768,63 m²/g.

CHEN *et al.*, (2007d) relata que a incorporação de metais na estrutura de sílicas pode ocorrer uma contração ou alargamento do poro, dependendo do diâmetro dos íons metálicos, que ocorre entre a ligação metálica e o oxigênio. Normalmente, este fato pode ocorrer após a incorporação dos metais de transição por está relacionada com o diâmetro dos íons de metal de transição. O tamanho dos poros dos catalisadores pode ser aumentado devido ao tamanho do íon Zr⁴⁺ (r=0,084 nm) ser maior que o íon Si⁴⁺ (r=0,026 nm), sendo assim, esse resultado mostra que os íons Zr podem estar inseridos na estrutura da peneira.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, bem como, a distribuição dos diâmetros de poros obtida para todos os catalisadores sintetizados em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 700 °C são apresentadas na Figura 48.

Figura 48 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 700 °C.





Como mostra a Figura 48 (a, c, e, g, i) os catalisadores exibem isotermas do tipo IV que são características dos materiais mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC, uma vez que é observada uma histerese em valores intermediários de P/P_0 , indicando que houve condensação de nitrogênio em poros presentes na estrutura mesoporosa uniforme. Esse tipo de isoterma revela que o processo de adsorção e dessorção não são totalmente reversíveis, ou seja, o processo de adsorção é diferente do processo de dessorção.

Três regiões podem ser distinguidas na Figura 48 (a, c, e, g, i) nas isotermas que podem ser identificados: as isotermas mostrar o passo a uma pressão relativa ($P/P_0 < 0,13$), característica da condensação capilar de materiais mesoporosos uniformes, mostrando que as três amostras têm distribuição de tamanho de poro uniforme. As isotermis correspondentes a ($0,3 < P/P_0 < 0,8$) é devido a uma adsorção em monocamada de nitrogênio nas paredes dos mesoporos. A secção horizontal perto além $P/P_0 > 0,8$ representa a adsorção de camadas múltiplas na superfície exterior das partículas.

A distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores pode ser visto na Figura 48 (b, d, f, h, j), onde o catalisador 30_ZS/MCM-41_700 °C apresentou distribuição de diâmetro de poro de unimodal em torno de 17,02 Å, de acordo com a IUPAC, característicos de matérias mesoporosos apresentam diâmentro de poros de 20 a 500 Å. Na Figura 48 (b, d, h, j) os catalisadores apresentaram uma distribuição de poro bimodal, o primeiro pico com a presença de mesoporosa e o segundo pica a macroporos.

A Tabela 15 apresenta as propriedades texturais: área total superficial, área externa, volume total de poros, volume de microporos, volume de mesoporos e diâmetro de poros dos catalisadores X_ZS/MCM-41, onde o óxido de zircônia foi ativado a 700 °C.

Tabela 15 - Análise textural dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 700 °C.

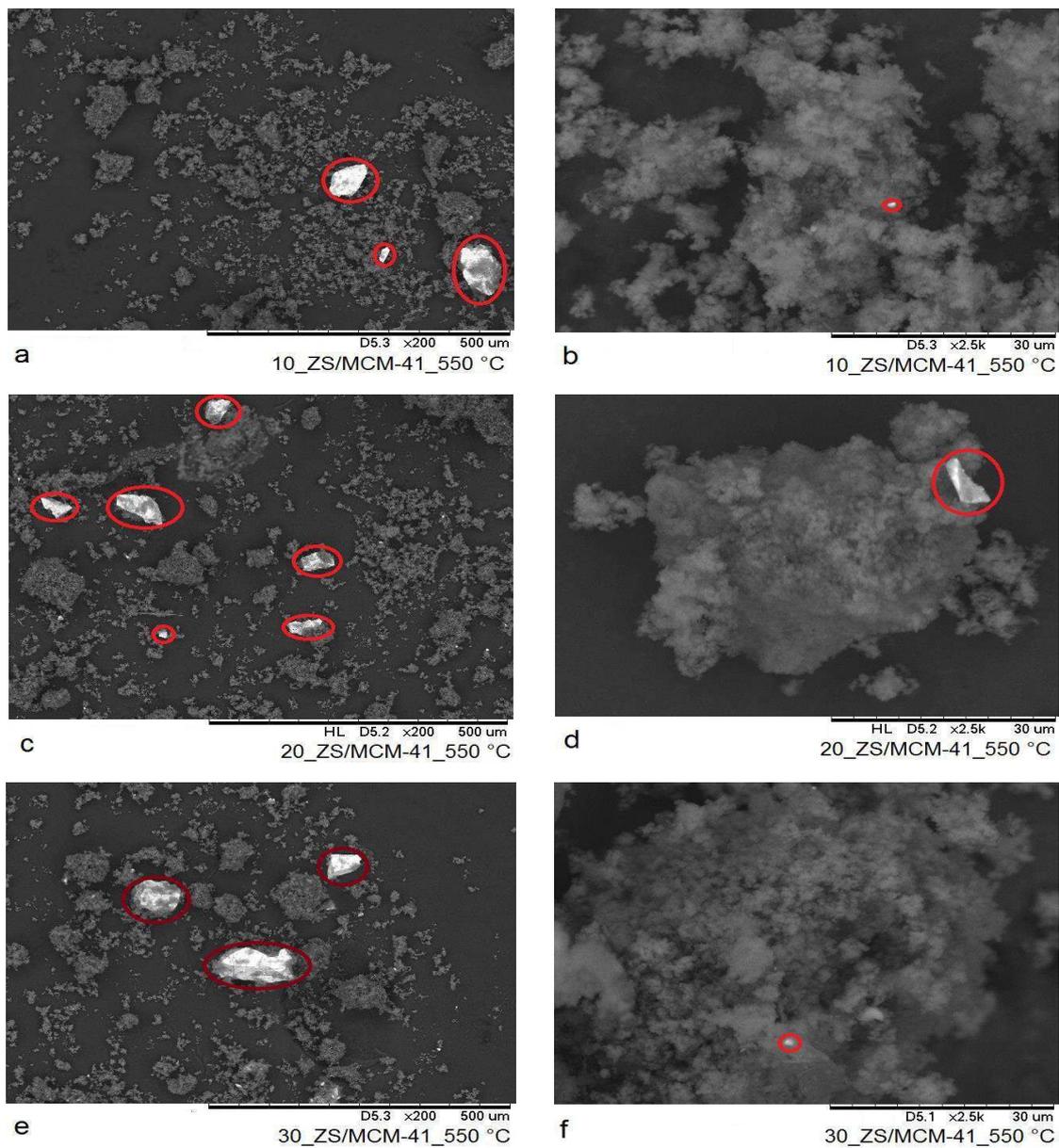
| Catalisadores | S_{BET} m ² /g | S_{ext} m ² /g | V_p^T cm ³ /g | V_p^{mic} cm ³ /g | V_p^{mes} cm ³ /g | D_p Å |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| 10_ZS/MCM-41 | 819,25 | 753,01 | 0,581 | 0,165 | 0,416 | 28,37 |
| 20_ZS/MCM-41 | 956,32 | 903,01 | 0,968 | 0,093 | 0,880 | 40,49 |
| 30_ZS/MCM-41 | 878,81 | 781,34 | 0,507 | 0,250 | 0,257 | 23,10 |
| 40_ZS/MCM-41 | 677,26 | 636,05 | 0,716 | 0,125 | 0,590 | 42,31 |
| 50_ZS/MCM-41 | 646,96 | 605,86 | 0,617 | 0,095 | 0,522 | 38,16 |

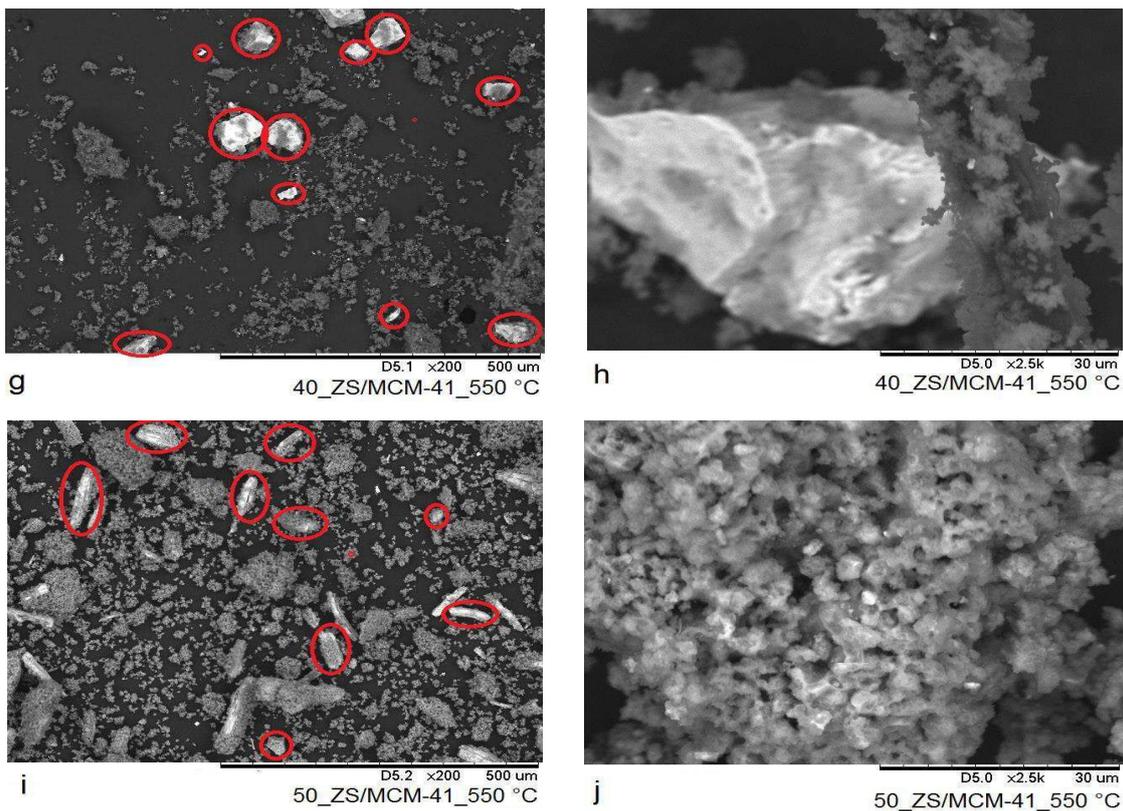
Comparando as propriedades texturais com o suporte MCM-41 (Tabela 4) com os catalisadores X_ZS/MCM-41_700 °C, pode ser observado que a incorporação da zircônia sulfatada provocou alterações nas propriedades texturais da peneira molecular. Essas alterações podem ser explicadas pela interações ZS-O-Si. A redução do volume de poros pode ser explicada pela incorporação da zircônia sulfatada na estrutura da peneira molecular MCM-41, visto nos resultados de FTIR, mostra que a zircônia sulfatada podem ter sido dispersas ao longo dos poros causando um, possível, bloqueio parcial dos mesmos, de modo que os canais mesoporosos estão acessíveis para as moléculas.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos catalisadores X_ZS/MCM-41 com diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 550 °C estão apresentados na Figura 49, com ampliação de 200 e 2.500X.

Figura 49 - Micrografias dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 550 °, onde 10_ZS/MCM-41 a) 200x, b) 2500x; 20_ZS/MCM-41 c) 200x, b) 2500x; 30_ZS/MCM-41 e) 200x, f) 2500x; 40_ZS/MCM-41 g) 200x, h) 2500x; 50_ZS/MCM-41 i) 200x, j) 2500x.

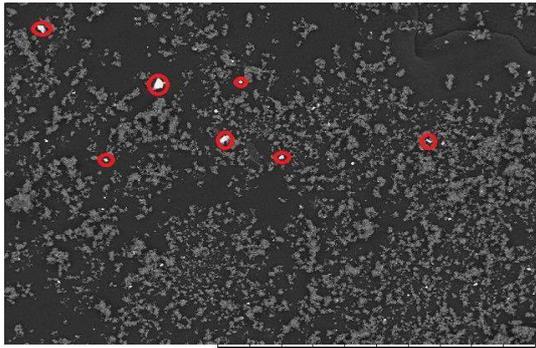




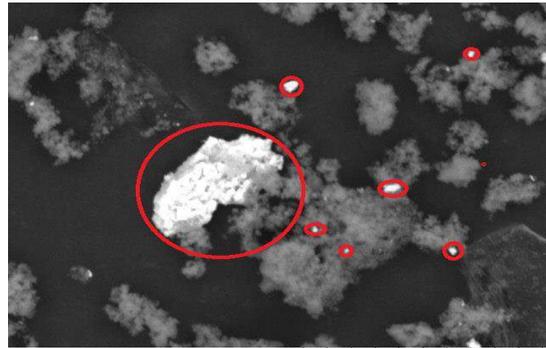
As micrografias dos catalisadores X_ZS/MCM-41 pode-se observar a presença da zircônia sulfatada dispersa na peneira molecular MCM-41 através das partículas mais claras. A morfologia das partículas dos catalisadores 10, 20, 30 e 40_ZS/MCM-41 apresentaram tendência esféricas medindo entre 16,94 a 101,69 μm com ampliação de 200x. O catalisador 50_ZS/MCM-41 (i) apresentou morfologia de bastão comprimento de 37,31 a 97,01 μm com ampliação de 200x.

As micrografias dos catalisadores X_ZS/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 700 °C estão apresentados na Figura 50, com ampliação de 200 e 2.500X.

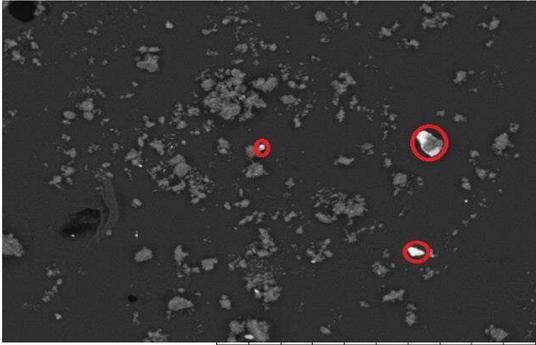
Figura 50 - Micrografias dos catalisadores X_SZ/MCM-41 em diferentes percentuais de zircônia sulfatada com ativação térmica do óxido de zircônia a 700 °, onde 10_ZS/MCM-41 a) 200x, b) 2500x; 20_ZS/MCM-41 c) 200x, b) 2500x; 30_ZS/MCM-41 e) 200x, f) 2500x; 40_ZS/MCM-41 g) 200x, h) 2500x; 50_ZS/MCM-41 i) 200x, j) 2500x.



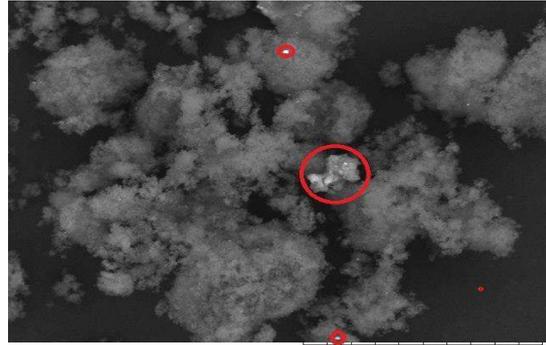
a HL D5.0 x200 500 um
10_ZS/MCM-41_700 °C



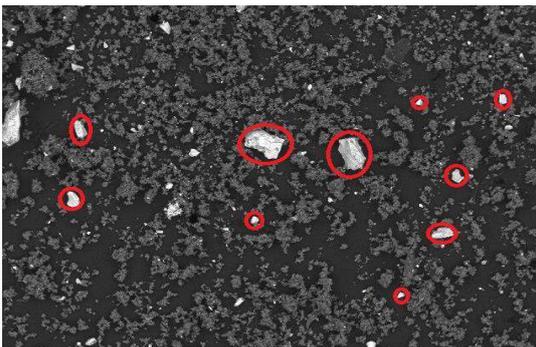
b 09:56 HL D5.0 x2.5k 30 um
10_ZS/MCM-41_700 °C



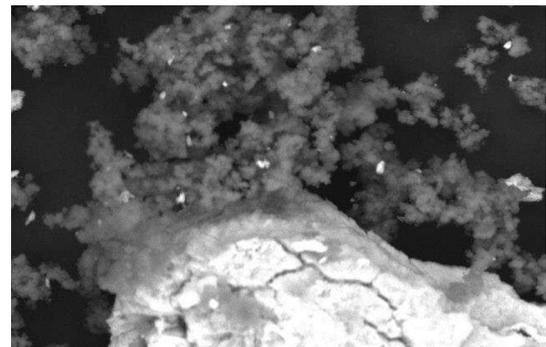
c HL D4.8 x200 500 um
20_ZS/MCM-41_700 °C



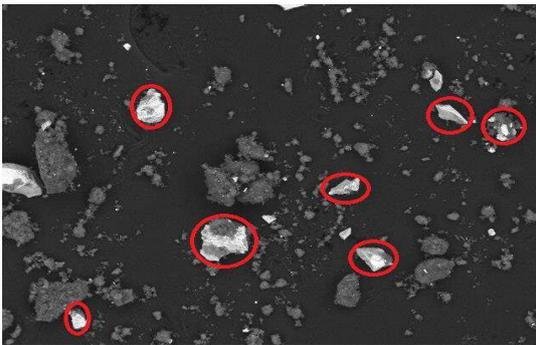
d D5.0 x2.5k 50 um
20_ZS/MCM-41_700 °C



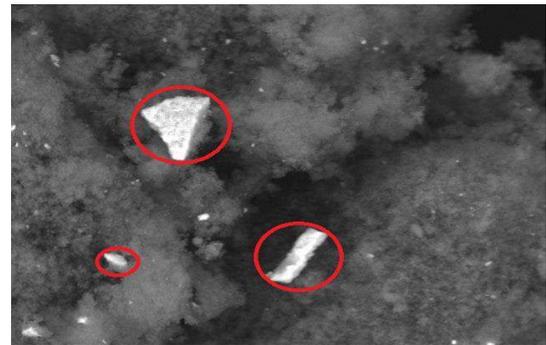
e D5.1 x200 500 um
30_ZS/MCM-41_700 °C



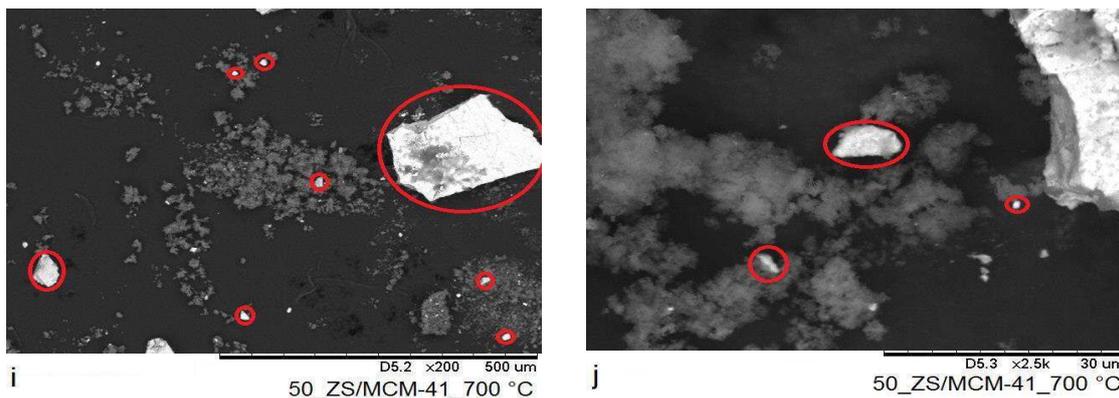
f D5.2 x2.5k 30 um
30_ZS/MCM-41_700 °C



g D5.1 x200 500 um
40_ZS/MCM-41_550 °C



h D5.2 x2.5k 30 um
40_ZS/MCM-41_700 °C



As micrografias visualizadas na Figura 50 da serie dos catalisadores estudados X_ZS/MCM-41 700 °C, com ampliação de 200X, apresentou partículas da zircônia sulfatada em regiões mais claras variando de 7,4 a 222,22 μm. A amostra 30_ZS/MCM-41, com ampliação de 2500x, pode-se observar que o processo de incorporação não modificou as fissuras na zircônia sulfatada.

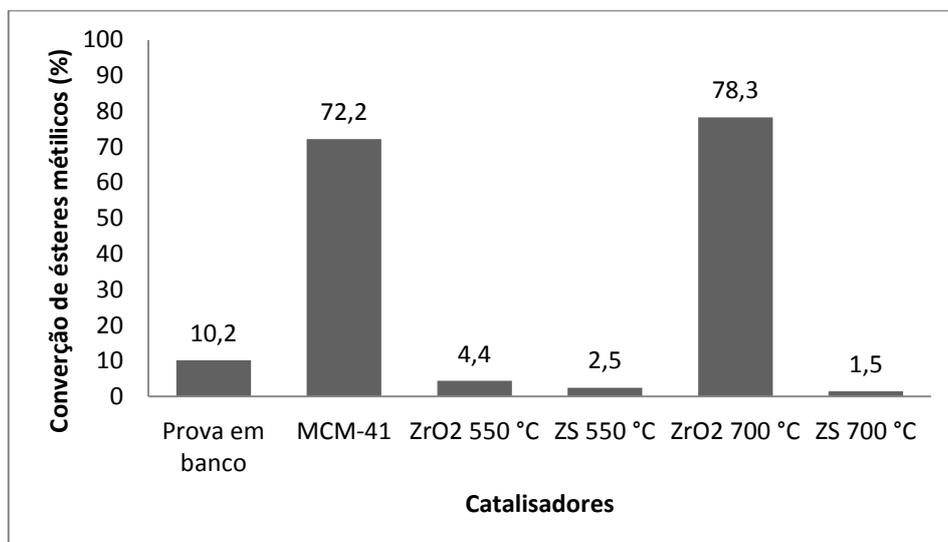
Para aplicações catalíticas, tanto um diminuição ou um aumento no tamanho das partículas pode ser desejado. Na diminuição do tamanho da partícula, o caminho difusional dos reagentes e das moléculas dos produtos dentro dos poros torna-se menores, e isto pode resultar em uma redução ou eliminação das indesejadas limitações difusionais da taxa de reação. Já um aumento no tamanho da partícula causa um alongamento no caminho difusional das moléculas dentro dos poros podendo afetar a seletividade do catalisador (SOUZA, 2007b).

4.5 Caracterizações do óleo obtido por reação de transesterificação

4.5.1 Avaliação Catalítico – Reação de Transesterificação

A Figura 51 apresenta as conversões da reação de transesterificação para a prova em branco, peneira molecular MCM-41 e o óxido de zircônia ativados em diferentes temperaturas 550 e 700 °C e da zircônia sulfatada.

Figura 51 - Teor de ésteres obtidos para a prova em branco, na peneira molecular MCM-41, óxido de zircônia em diferentes temperaturas 550 e 700 °C e zircônia sulfatada.



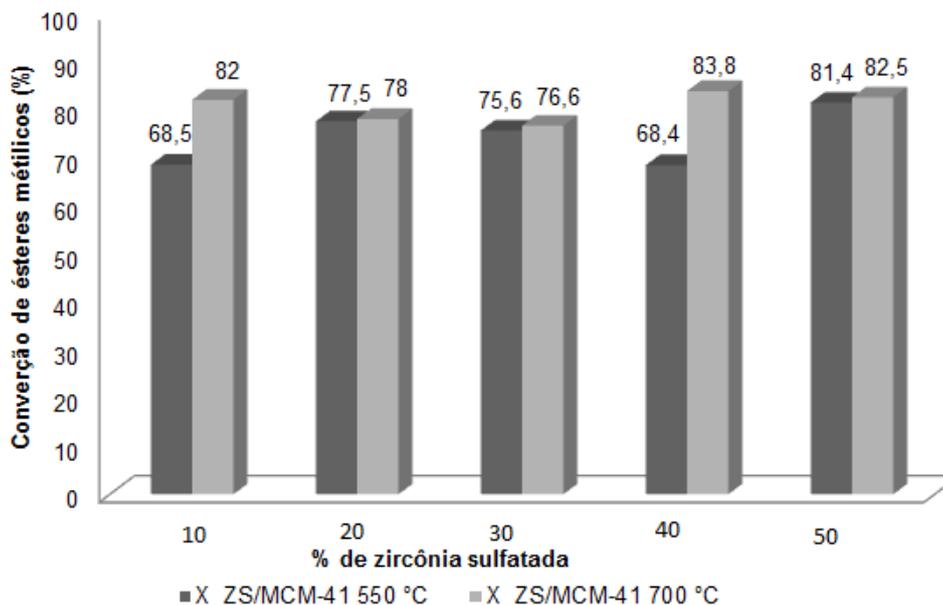
Os resultados obtidos mostraram que o óxido de zircônia ativado a 550 °C não foi ativo na metanólise de óleo de soja nas condições reacionais para os catalisadores.

O óxido de zircônia ativado a 700 °C apresentou maior de conversão de ésteres metílicos 78,3%. Após o processo de sulfatação não verifica-se que o catalisador não apresentou conversão de ésteres metílicos. Di Serio *et al.*, (2007), Furuta *et al.*, (2004) e Kulkarni *et al.*, (2006) relatam que os catalisadores de óxido de metal sulfatado pode alcançar elevados conversões em temperatura próximos de 200 °C.

Pode-se observar que a prova em branco nas mesmas condições reacionais obteve conversão de 10,2% em ésteres metílicos. De acordo com ARANDA *et al.*, (2009) avaliaram os catalisadores ácidos heterogêneos para reação de esterificação, testes de conversões foram realizados na ausência de catalisador e apresentou baixa conversão. Este comportamento pode ser explicado pela presença de acidez de Brønsted presente nos ácidos graxos.

O efeito do percentual da ZS suportada na peneira molecular MCM-41 foi avaliado na reação de transesterificação de óleo de soja. Os resultados obtidos da avaliação catalítico, estão descritos na Figura 52.

Figura 52 - Teor de ésteres metílicos obtidos para os catalisadores X_ZS/MCM-41, sendo que, o óxido de zircônia foi ativado a 550 e 700 °C e sulfatados.



É possível perceber que o óxido de zircônia ativado a 550 °C e sulfatado foi incorporado a peneira molecular MCM-41, entre 10 e 50% (em massa), apresentaram conversões de ésteres metílicos que não estão em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP (método NBR 14598).

Verifica-se que o catalisador incorporado com o óxido de zircônia ativado a 700 °C e sulfatado favoreceu a conversão de ésteres metílicos, obtendo uma conversão de 83,8% para o catalisador 40_ZS/MCM-41_700 °C. A conversão dos ésteres metílicos para os catalisadores de 10_ZS/MCM-41 e 50_ZS/MCM-41 apresentaram valores muito próximos. De acordo com o percentual da fase monoclinica (Tabela 13) e as propriedades texturais (Tabela 15) apresentadas pelo catalisador 10_ZS/MCM-41_700 °C facilitou o processo de difusão das moléculas de ésteres. No entanto, para os valores obtidos de ésteres metílicos para todos os catalisadores, constata-se que os óleos obtidos não estão em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP (método NBR 14598).

Outro fato mencionado por Jung e Bell (2000), é que a zircônia na fase tetragonal há predominância de hidroxilas do tipo II, podendo conter uma pequena fração de hidroxilas do tipo III, que apresenta baixa basicidade. Na fase monoclinica o óxido de zircônia apresenta predominância de hidroxilas do

tipo III com uma hidroxila ligada a 3 átomos de zircônia apresentando uma maior na basicidade na estrutura superficial. Isto pode ter favorecido o catalisador de 10_ZS/MCM-41, visto que o mesmo apresenta maior percentual da fase monoclinica.

Miranda *et al.*, (2015) ressaltam em seus estudos que a zircônia sulfatada em que a fase monoclinica é predominante pode apresenta maior concentração de sítios ácidos de Lewis na superfície do catalisador, favorecendo a conversões mais elevada de ésteres metílicos, enquanto na fase tetragonal a presença dos sítios Brønsted podem dificultar a conversão.

4.5.2 Densidade

A Tabela 16 apresenta os valores de densidade para o óleo obtido para o óleo de soja, prova em branco, peneira molecular MCM-41, os catalisadores óxido de zircônia em diferentes temperaturas 550 e 700 °C, zircônia sulfatada e os catalisadores X_ZS/MCM-41.

Tabela 16 - Resultado obtido de densidade para o biodiesel obtido.

| Densidade 20 °C (kg/m³) | | | |
|---|-------|---|--------|
| Óleo de soja | | 919,2 | |
| Prova em branco | | 919,9 | |
| Catalisadores | | Temperatura de ativação do ZrO ₂ | |
| | | 550 °C | 700 °C |
| MCM-41 | 878,4 | - | - |
| ZrO ₂ | - | 917,4 | 918,0 |
| ZS | - | 917,1 | 887,0 |
| 10_ZS/MCM-41 | - | 893,2 | 892,2 |
| 20_ZS/MCM-41 | - | 888,3 | 891,6 |
| 30_ZS/MCM-41 | - | 890,0 | 894,2 |
| 40_ZS/MCM-41 | - | 893,2 | 891,3 |
| 50_ZS/MCM-41 | - | 891,2 | 890,1 |

De acordo com o órgão de regulamentador que avalia a qualidade do biodiesel segundo a ANP N° 14 (2012), apresenta densidade entre 850 – 900 kg.m⁻³. Pode-se observar que a densidade para o óleo de soja utilizado foi de 919,2 Kg.m⁻³. Os testes realizados com o óxido de zircônia ativado e sulfatado a 550 °C e o óxido ativado a 700 °C estão fora das especificações. Os

catalisadores com óxido de zircônia ativado a 550 e 700 °C apresentaram-se na norma estabelecida pelo órgão regulamentador.

Lôbo et. al (2009) relata que a densidade está ligada com a estrutura molecular de suas moléculas, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, sendo assim, esse valor decrescerá quando apresentar maior número de insaturações presentes na molécula. A presença de impureza, como o álcool, pode afetar a densidade como. Assim, valores fora da especificação de densidade do combustível podem afetar diretamente as características de desempenho do motor, ou seja, poderá que irá influenciar a potência de saída do motor devido a uma diferença de massa injetada de combustível.

A alta densidade do combustível também pode afetar as emissões de exaustão que está relacionado a qualidade do biodiesel podendo resultar em modificações no nível das emissões de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, material particulado e NO_x, entre outros (BRAUN *et al.*, 2003).

4.5.3 Viscosidade cinemática

A Tabela 17 apresenta os valores de viscosidade cinemática para o biodiesel obtido para os seguintes catalisadores o óleo de soja, prova em branco, peneira molecular MCM-41, óxido de zircônia em diferentes temperaturas, os catalisadores X_ZS/MCM-41.

Tabela 17 - Viscosidade cinemática para o biodiesel obtido.

| Viscosidade Cinemática 40 °C (mm²/s) | | | |
|--|------|---|--------|
| Óleo de soja | | 29,1 | |
| Prova em branco | | 28,6 | |
| Catalisadores | | Temperatura de ativação do ZrO ₂ | |
| | | 550 °C | 700 °C |
| MCM-41 | 68,9 | - | - |
| ZrO ₂ | - | 21,7 | 25,2 |
| ZS | - | 21,8 | 4,5 |
| 10_ZS/MCM-41 | - | 5,60 | 5,68 |
| 20_ZS/MCM-41 | - | 4,91 | 5,67 |
| 30_ZS/MCM-41 | - | 5,24 | 5,94 |
| 40_ZS/MCM-41 | - | 6,00 | 5,51 |
| 50_ZS/MCM-41 | - | 5,50 | 5,22 |

De acordo com a Tabela 17 a peneira molecular MCM-41 apresentou uma viscosidade de 68,9 mm²/s após a reação de transesterificação, onde também pode ser observado para o óxido de zircônia ativado a 550 °C e sulfatado com valores de 21,36 e 21,84 mm²/s, respectivamente. Isso pode ser atribuído a presença de compostos como ácidos graxos livres e grupos hidroxilas presentes como impurezas no biodiesel (MA *et al.*, 1998). Essa alta viscosidade, neste caso, tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor, isso ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor Rashid *et al.*, (2008).

Para o óxido de zircônia ativado a 700 °C verifica-se que o processo de sulfatação favoreceu a redução da viscosidade do óleo obtido, por apresentar a fase monoclinica predominante. A modificação da zircônia com a inserção de íons sulfatos faz com que o tamanho da partícula reduza e favoreça a quebra da cadeia do triglicerídeo durante a reação de transesterificação. Mesmo a quantidade de ésteres metílicos estando fora das especificações, a viscosidade está em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP (método NBR 14598).

Para os catalisadores do óxido de zircônia ativados a 550 °C, sulfatados e suportados na peneira molecular MCM-41, pode-se observar que o suporte contribuiu na quebra da cadeia dos triglicerídeos, visto que houve uma redução da viscosidade de 21,84 mm².s⁻¹ para 4,92 mm².s⁻¹. Provavelmente, a característica básica do suporte contribuiu com a atividade do precursor.

Este fato, também é influenciado pelas propriedades do ácido graxo presente no óleo de soja que promove as interações intermoleculares como forças Van der Waals que se acentuam devido a molécula possuir uma grande massa molecular, contribuindo para o aumento do tempo de escoamento do biodiesel (ALLINGER *et al.*, 1978).

4.5.4 Índice de acidez e ácidos graxos livres

A Tabela 18 apresenta os valores de índice de acidez para o biodiesel obtido para os seguintes catalisadores o óleo de soja, prova em branco,

peneira molecular MCM-41, óxido de zircônia em diferentes temperaturas, os catalisadores X_ZS/MCM-41.

Tabela 18 – Índice de acidez para o biodiesel obtido

| | | Índice de acidez (mg KOH/g) | |
|------------------|------|---|--------|
| Óleo de soja | | 0,24 | |
| Prova em branco | | 0,12 | |
| Catalisadores | | Temperatura de ativação do ZrO ₂ | |
| | | 550 °C | 700 °C |
| MCM-41 | 3,00 | - | - |
| ZrO ₂ | - | 0,24 | 0,12 |
| ZS | - | 0,23 | 5,48 |
| 10_ZS/MCM-41 | - | 1,38 | 1,79 |
| 20_ZS/MCM-41 | - | 1,62 | 0,23 |
| 30_ZS/MCM-41 | - | 1,40 | 2,28 |
| 40_ZS/MCM-41 | - | 1,35 | 1,68 |
| 50_ZS/MCM-41 | - | 1,62 | 1,43 |

Para o índice de acidez do biodiesel, a ANP exige um valor máximo de 0,5 mg de KOH/g. Conforme mostrado na Tabela 18, o valor obtido para o óleo de soja comercial foi de 0,24 mg KOH/g. Verifica-se que o óxido de zircônia ativado a 550 °C e sulfatado, praticamente não modificou a acidez do óleo o que comprova que a fase ativa do óxido de zircônia não é suficiente para catalisar a reação de transesterificação. Já o óxido de zircônia ativado a 700 °C e sulfatado apresentou maior valor do índice de acidez 5,48 mg KOH/g. O catalisador 20_ZS/MCM-41 com o óxido de zircônia ativado a 550 °C e sulfatado apresentou-se dentro da especificação, o que está em concordância com os dados de densidade (892,0 kg.m⁻³) e viscosidade (5,67 mm².s⁻¹). Para esses valores estarem acima da especificação estabelecida pela norma da ANP, pode ter ocorrido a lixiviação do SO₄⁻² para o meio reacional.

Quanto maior o índice de acidez, maior a quantidade de ácidos graxos livres, isso pode acarretar em reações indesejadas como a saponificação dos ácidos graxos livres presente no biodiesel. Além de provocar corrosão do motor sobre os componentes metálicos ou deterioração do biocombustível.

A Tabela 17 apresenta os valores de percentual de ácidos graxos livres obtidos a partir do índice de acidez, para o biodiesel obtido para os seguintes

catalisadores o óleo de soja, prova em branco, peneira molecular MCM-41, óxido de zircônia em diferentes temperaturas, os catalisadores X_ZS/MCM-41.

Tabela 19 – Percentual de ácidos graxos livres (%AGL) no óleo.

| % Ácidos graxos livres | | | |
|------------------------|------|---|--------|
| Óleo de soja | | 0,06 | |
| Prova em branco | | 0,06 | |
| Catalisador | | Temperatura de ativação do ZrO ₂ | |
| | | 550 °C | 700 °C |
| MCM-41 | 1,51 | - | - |
| ZrO ₂ | - | 0,06 | 0,06 |
| ZS | - | 0,11 | 2,76 |
| 10_ZS/MCM-41 | - | 0,70 | 0,90 |
| 20_ZS/MCM-41 | - | 0,82 | 0,12 |
| 30_ZS/MCM-41 | - | 0,69 | 1,15 |
| 40_ZS/MCM-41 | - | 0,68 | 0,84 |
| 50_ZS/MCM-41 | - | 0,81 | 0,72 |

Os resultados obtidos do percentual de ácidos graxos livres estão em concordância com os resultados de índice de acidez. Indicando que um elevado índice de acidez indica que o óleo está sofrendo quebras em sua cadeia liberando constituintes na forma de ácidos graxos livre de mono, di e triglicerídeos. KNOTHE *et al.*, (2006) relatam que nenhuma exigência é requerida na reação de transesterificação mas para proporcionar rendimentos máximos o óleo deve ser inferior a 0,5% de AGL.

GAN *et al.*, (2012) explicam a concentração de metanol no meio reacional aumenta, o equilíbrio da reação se desloca para o lado dos produtos, resultando em uma maior conversão dos AGLs em ésteres. Além disto, ao aumentar da proporção molar do álcool em relação ao óleo, origina uma menor viscosidade da mistura reacional, por sua vez, promove uma melhor homogeneidade entre os reagentes e o catalisador e aumenta a taxa de transferência de massa, levando a uma conversão mais elevada dentro de um tempo de reação fixo.

5. Conclusão

5. CONCLUSÃO

Diante dos objetivos propostos apresentados, conclui-se que:

- A peneira molecular MCM-41 sintetizada do tipo MCM-41, foi obtida com estrutura de simetria hexagonal, com propriedades texturais e morfológicas características de materiais mesoporosos.
- Pode-se observar a partir dos difratogramas que o processo de ativação por calcinação do óxido de zircônia a 550 °C, a fase tetragonal é predominante, enquanto que o óxido de zircônia ativado a 700 °C apresentou a fase monoclinica predominante. Observa-se que as fases, monoclinica e tetragonal, não foram modificadas após o processo de sulfatação.
- A partir dos difratogramas de raios X dos catalisadores ZS/MCM-41 com a incorporação de diferentes teores de óxidos de metal no suporte, observou-se que a estrutura hexagonal e mesoporosa da peneira molecular MCM-41, foi preenchida com a zircônia sulfatada nas fases, tetragonal e monoclinica.
- Através dos espectros na região do infravermelho foram observados picos referentes aos íons sulfatados bidentados coordenados ligados à superfície dos átomos de zircônia.
- Foi possível observar que as propriedades texturais da peneira molecular MCM-41 foram reduzidas com o aumento do teor de zircônia sulfatada incorporada no suporte o que dificulta o processo de difusão dos ésteres formados.
- As micrografias do óxido de zircônia ativado por calcinação nas diferentes temperaturas e sulfatados apresentaram trincas ao longo da superfície decorrente da eliminação da água, decomposição da amônia durante o processo de calcinação e/ou devido a transformações cristalinas dentro do sistema.
- O catalisador 50_ZS/MCM-41 com óxido de zircônia ativado a 550 °C e sulfatado, com fase tetragonal predominante, apresentou maior

conversão de ésteres metílicos na reação de transesterificação de óleo de soja, apresentando uma conversão 81,4%.

- A conversão em ésteres metílicos para o catalisador 40_ZS/MCM-41_700 °C obteve uma conversão de 83,8 %, mostrando que a incorporação da zircônia sulfatada teve uma melhor dispersão e interação com o suporte (ZS-O-Si).
- Os catalisadores com diferentes percentuais de zircônia sulfatada e incorporada ao suporte apresentaram valores de densidade e viscosidade em conformidade com a especificação estabelecida pela norma da ANP (método NBR 14598)
- Para os resultados de índice de acidez, os catalisadores incorporados com o óxido de zircônia ativada a 550 °C e sulfatada, apenas o catalisador 20_ZS/MCM-41 obteve dados em conformidade com a norma. Os catalisadores com o óxido de zircônia ativada a 700 °C e sulfatada com diferentes percentuais de zircônia sulfatada e incorporada ao suporte exibiram valores superiores de acordo com especificação.

Referências

REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G., **Current biodiesel production technologies: A comparative review**, Energy Conversion and Management, V. 63, P. 138–148, 2012.

AGARWAL, A. K. **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines**. V. 33, P. 233–271, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP N^o 14, de 11 de maio de 2012. Brasília: ANP, 2012.

AKKARI, R.; GHORBEA. I, **Effect of preparation parameters on the catalytic activities of sulfated ZrO₂-SiO₂ obtained by sol-gel process**, Studies in Surface Science and Catalysis, V. 143, P. 1045–1052, 2000.

AKKARI, R.; GHORBEL, A.; ESSAYEM, N.; FIGUERAS, F., **Synthesis and characterization of mesoporous silica-supported nano-crystalline sulfated zirconia catalysts prepared by a sol-gel process: Effect of the S/Zr molar ratio**, Applied Catalysis A: General, V.328, P. 43-51, 2007.

ALFAYA, A. A S.; KUBOTA, L. T., **A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores**, Química Nova, V. 25, P. 835-84, 2002.

ALI, E. N.; TAY, C. I., **Characterization of Biodiesel Produced from Palm Oil via Base Catalyzed Transesterification**, Procedia Engineering, V. 53, P. 7–12, 2013.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L., **Química orgânica**. 2^o edição, LCT. 1990.

ALMEIDA, F. R.; NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R., **Transesterification reaction of vegetable oil, using superacid sulfated TiO₂ catalysts**. Applied Catalysis A: General, V. 347, P. 100-105, 2008.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás e Combustíveis Renováveis. Brasil, Resolução ANP N^o 13.263, de 23.3.2016 - DOU 24.3.2016 – Retificada DOU 24.3.2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> acessado em: 10 junho. 2017.

ANP, Boletim mensal do biodiesel de janeiro de 2017. ANP. Rio de Janeiro, 2017.

ARANDA, D. A. G.; PERES, J. S.; GONÇALVES, J. A.; TAFT, C. A., **The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions**, Journal of Physical Organic Chemistry, V. 22, P. 709 – 716, 2009.

ARATA, K.; HINO, M., **Solid catalyst treated with anion: xviii. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride and benzoic anhydride catalysed by solid superacid of sulfate-supported alumina**, Applied Catalysis A., v. 59, p. 197-204, 1990.

ARGARWAL, A. K., **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines**, Progress in Energy and Combustion Science, V. 33, P. 233-271, 2007.

ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M., Synthesis and properties of lanthanide incorporates mesoporous molecular sieves, Journal of Colloid and Interface Science, V. 218, P. 462, 1999.

BAHADUR, N. P.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K., **Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties**. Energy & Fuels, V. 9, P. 248-256, 1995.

BARROS, J. M. F., **Síntese e caracterização do material nanoestruturado MCM-41 contendo terras raras**, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

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.

BERTELLI, L. G. **O presente e o futuro da produção de biocombustíveis no brasil. Departamento de infraestrutura (DEINFRA) e meio ambiente (DMA) da FIESP**. São Paulo. 2009.

BLASER, H. U., **Heterogeneous catalysis for fine chemicals production**, Catalysis Today, V. 60, P. 161–165, 2000.

BIRRER, N. M. R. **Materiales cerámicos del sistema mullita zirconia zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico**, Tese de Doutorado Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata, La Plata. 2009.

BIODIESEL, **Production Statistics**, <http://biodiesel.org/production/production-statistics> acessado em 13 de março de 2015.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L., **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 16, P. 2839– 2849, 2012.

BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A., **12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids**, Applied Catalysis A: General, V. 403, P.161–172, 2011.

BRASIL, 2005. Lei Federal n.11097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1-14/1/2005.

BRAUNI, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M., **A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras**, Química Nova, V. 27, P. 472– 482, 2003.

BRUM, S. S.; SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C., **Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores**, Química Nova, V. 34, P. 1511-1516, (2011).

CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. **Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials**, In: Applied Surface Science, v. 257, p. 9802– 9808, 2011.

CAI, Q.; LIN, Wen-Yong; XIAO, Feng-Shou, PANG, Wen-Qin; CHEN, Xi-Hua; ZOU, Ben-San, **The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration**, Microporous and Mesoporous Materials, V. 32, P. 1–15, 1999.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CARDOSO, D., **Introdução à catalise heterogênea**, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 1987.

CASTANHEIRA, É. G.; GRISOLI, R.; FREIRE, F.; PECORA, V.; COELHO S. T., **Environmental sustainability of biodiesel in Brazil**, Energy Policy, V. 65, P. 680–69, 2014.

CERRATO G.; BORDIGA S.; BARBERA S.; MORTERRA C., **A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO₂)**, Surface Science, V. 377-379, P. 50-55, 1997.

CARVALHO, L. S.; REYES, P.; PECCHI, G.; FIGOLI, N.; PIECK, C. L.; RANGEL, M. C., **Effect of the solvent used during preparation on the properties of Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts**, Industrial & Engineering Chemistry Research, V. 40, P. 5557-5563, 2001.

Centro de Estudos de Energia da Fundação Getúlio Vargas - FGV Energia, **Caderno Bio combustíveis**, V. 8, 2017, <http://ubrabiio.com.br/sites/1800/1891/PDFs/InformacoesSetor2017/CADERNO BIOCOMBUSTAVEIS.pdf>, acessado em 03 de setembro de 2017.

CHEN, C. L.; CHENG, S.; LIN, H. P.; WONG, S.T.; MOU, C. Y., **Sulfated zirconia catalyst supported on MCM-41 mesoporous molecular sieve**, Applied Catalysis A, V. 215, P. 21, 2001a.

CHEN, W. K.; TSENG, H. H.; WEI, M. C., SU, E. C.; CHIU, C., **Transesterification of canola oil as biodiesel over Na/Zr-SBA-15 catalysts: Effect of zirconium content**, International Journal of Hydrogen Energy, V. 39, P. 19555–19562, 2014b.

CHEN, C. Y.; LI, H. X.; DAVIS, M. E., **Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41**, Microporous Materials, V. 2, P. 17–26, 1993c.

CHEN, L. F.; ZHOU, X. L.; NORENA, L. E.; WANG, J. A.; NAVARRETE, J.; SALAS, P., MONTOYA, A.; DEL ANGEL, P.; LLANOS, M. E., **Comparative studies of Zr-based MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves: Synthesis and physicochemical properties**, Applied Surface Science, V. 253, P. 2443–2451, 2006.

CORMA, A., **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis**. Chemical Reviews, V. 97, P. 2373, 1997.

COSTA, J. R., **Novos Agentes Sililantes Contendo Nitrogênio e Enxofre como Precursores para a Síntese de Sílica Gel e de Sílicas Mesoporosas Modificadas**, 69 p., Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN, 2007.

CRUZ, T. F., **Efeito das condições de preparação da [CTA⁺]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação**, 90 f., Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

DAS, D.; VEZIROGLU, T. N., **Hydrogen production by biological processes: a survey of literature**, International Journal of Hydrogen Energy, V. 14, n. 2, P. 57-67, 2001.

DENG, S.; WANG, P.; HE, Y., **Influence of adding glass beads in cathode region on the kinetics of cathode plasma electrolytic depositing ZrO₂ coating**, Surface & Coatings Technology, V. 279, P. 92–100, 2015.

DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G., **Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters**, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 148, P. 88–100, 2012.

DOLABELLA, R. H. C. **Biocombustíveis na Argentina: políticas públicas e evolução recente**. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados. Centro de Documentação e Informação. Brasília. 2011. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/5966/biocombustivais_argentina_dolabella.pdf?sequence=1>. Acesso em 03/06/2017.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA E., **Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production**, *Energy & Fuels*, V. 22, P. 207-217, 2007.

DU, Y.; LIU, S.; JI, Y.; ZHANG, Y.; WEI, S.; LIU, F.; XIAO, F S.; **Syntheses of sulfated sílica-doped tin oxides and their high activities in transesterification**, *Catalysis Letters*, V. 124, P. 133-138, 2008.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R., **Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils**, *Biomass and Bioenergy*, V. 35, P. 3787-3809, (2011).

FASOLO, W. V., **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas**, 54 fl., Dissertação apresentada Pós-Graduação Engenharia Química da UFRRJ, 2006.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.

FOUST, A. S.; WENZAL, L. A.; CLUMO, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B., **Principles of unit operations**. 2 ed. Jhohn Wiley & Sons, NY, 1980.

FURUTA, S.; MATSUHAHASHI H.; ARATA K., **Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure**, *Catalysis Communications*, V. 5 P.721-723, 2004.

GAN, S.; NG, H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L., **Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins**, *Fuel Processing Technology*, V. 102, P. 67-72, 2012.

GANAPATI, D. Y.; YADAV, G.; NAIR, J. J., **Sulfated zircônia and its modified verions as promising catalysts for industrial processes**, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 33, P.1-48, 1999.

GARCIA, C. M., **Transesterificação de óleos vegetais**, Dissertação de Mestrado, P. 136 – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2006.

GARG, S., SONI, K.; G. KUMARAN, M.; BAL, R.; GORA-MAREK, K.; GUPTA J. K.; SHARMA, L. D.; DHAR, G. M., **Acidity and catalytic activities of sulfated zirconia inside SBA-15**, Catalysis Today, V. 141, P. 125-129, 2009.

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

GERMANO, A. F. DE S., **Sílicas mesoporosas HMS e MCM-41 modificadas com grupos contendo nitrogênio e enxofre como adsorventes para íons metálicos em solução**, 164 f., 2012, João Pessoa-PB, Tese (doutorado) - Departamento de Engenharia Química, 2012.

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

GONÇALVES, M. L., **Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 - síntese e estudo de propriedades**, 107 p., São Carlos: UFSCar, 2006.

GONÇALVES, V. L. C. **Acidez de Brønsted de sólidos ácidos: um estudo de correlação linear de energia livre para a troca H/D**. 2006. 122 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GRIQUI, N.; HALOUANI, K.; AGBLEVOR, F. A., **Bio-oil from pyrolysis of Tunisian almond shell: Comparative study and investigation of aging effect during long storage**, Energy for Sustainable Development, V. 21, P. 100–112, 2014.

HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C., **Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics**, Journal of the American Ceramic Society, V. 83, P. 461–87, 2000.

HASANZADEH, M.; SHADJOU N.; ESKANDANI, M.; GUARDIA, M., **Mesoporous silica-based materials for use in electrochemical enzyme nanobiosensors**, Trends in Analytical Chemistry, V. 40, 2012.

HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, B.; R., **Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route**, Advanced Powder Technology, V. 23, P. 80–87, 2012.

HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R. B., **Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated**

zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route, *Advanced Powder Technology*, V. 23, P. 80–87, 2012.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M., **Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials**. *Angewandte Chemie International Edition.*, V. 45, P. 3216-3251, 2006.

IGLESIAS, J., MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G., SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R.; ANDREOLA, M. T.; LIZARRAGA-FERNÁNDEZ, A., **Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil**, *Catalysis Today*, V. 167, P. 46-55, 2011.

IVANOV, V. K.; BARANCHIKOV, A, Ye.; KOPITSA, G. P.; LERMONTOV, S. A.; YURKOVA, L. L.; GUBANOVA, N. N.; IVANOVA, O. S.; LERMONTOV, A. S.; RUMYANTSEVA, M. N.; VASILYEVA, L. P.; SHARP, M.; PRANZAS P. K.; TRETYAKOV, Y. D., **pH control of the structure, composition, and catalytic activity of sulfated zirconia**, *Journal of Solid State Chemistry*, V. 198, P. 496–505, 2013.

JAIN, S. R.; ADIGA K. C.; PAI VERNEKER, V. R., **A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures**, *Combustion and Flame*, V. 40, P. 71 – 79, 1981.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT,P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P.; **Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts**, *Chemical Engineering Journal*, V. 116 P. 61–66, 2006.

JUNIOR, D. S., **Impacts of biodiesel on the Brazilian fuel Market**. *Energy Economics*, V. 36, P. 666–675, 2013.

JUNG, K. T.; BELL, A. T., **The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 163, P. 27-42, 2000.

KAYAA, C.; HAMAMCIA, C.; BAYSALA, A.; AKBAA O.; ERDOGANA, S., **Abdurrahman Saydutb Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production**, *Renewable Energy*, V. 34, P.1257–1260, 2009.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. **An Introduction to Thermogravimetry**. New York: Heyden, 1975.

KISS, F. E.; JOVANOVIĆ, M.; BOSKOVIĆ, G. C., **Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts**, *Fuel Processing Technology*, V. 91, P. 1316–1320, 2010.

KRAUSE, L. C., **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**, Tese, P. 147, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

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

KNOTHE, G.; GERPEM, J. V.; KRAHL, J. RAMOS, L. P., **Manual de biodiesel**, 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KOTHE, V., **Produção de ésteres metílicos utilizando peneiras moleculares como catalisadores**, 80 f., Dissertação no Curso de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Federal do Paraná, 2014.

KULKARNI, G.; MANGESH, R.; GOPINATH, C. L. M.; DALAI A. K., **Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification**, *Green Chemistry*, V. 8, P. 1056-1062, 2006.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R., **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review**, *Biotechnology Advances*, V. 28, P. 500–518, 2010.

LANG, N., DELICHERE, P., TUEL, A., **Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials**, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 56, P. 203–217, 2002.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B., **Surface area and pore texture of catalysts**, *Catal. Today*, V. 41, P. 207-219, 1998.

LIANG, J.; JIANG, X.; LIU, G.; DENG, Z.; ZHUANG, J.; LI, F.; LI, Y. **Characterization and synthesis of pure ZrO₂ nanopowders via sonochemical method**. *Materials Research Bulletin*, V. 38, P. 161-168, 2003.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN J. R., J. G., **Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification**, *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, v.245, p.132-140, 2006.

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

LOWELL, S. L.; SHIELDS, J. E., **Power Surface Area and Porosity**, Springer, V. 4, P. 14, 1991.

LUO, Y.; HOU, Z.; LI, R.; ZHENG, X., Synthesis of ultrastable ordered mesoporous aluminosilicates molecular sieves with “hard template”, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 110, P. 583–589, 2008.

LUTZ, Instituto Adolfo. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos: normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, 4^a ed. Brasília (DF): ANVISA; 2005.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M., **The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow**, Industrial Agricultural Products Center, 1998.

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

MACARIO, A.; GIORDANO, G.; ONIDA, B.; COCINA, D.; TAGARELLI, A.; GIUFFRÈ, A. M., **Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid–base catalyst**, Applied Catalysis A: General, V. 378, P. 160–168, 2010.

MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ADAM, A. A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R., **Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 72, P. 497–509, 2017.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B., **Solubilidade das substâncias orgânicas**, Química Nova, V.36, P. 1248-1255, 2013.

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.

MASSIMILIANO, Guazzatoa; ALBAKRY, M.; RINGER S. P.; SWAINA, M. V., **Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics**, Dental Materials, V. 20, P. 449–456, 2004.

MELO, R. A. A.; GIOTTO, M. V.; ROCHA, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., **MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization**. Materials Research, V. 2, P. 173-179, 1999.

MEHER, I. C., VIDYA, D. S., NAIK, S. N., **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 10, P. 248–268, 2006.

MEHER, L. C.; VIDYA, S. D.; NAIK, S. N., **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 10, P. 248–268, 2006.

MENEZES, R. S., **Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico**, V. 1, Antenor gráfica e Editora LTDA, 2016.

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

MIAO, C. X.; GAO, Z., **Preparation and properties of ultrafine SO₄²⁻/ZrO₂, superacid catalysts**, Materials Chemistry and Physics, V. 50, P. 15-19, 1997.

MIRANDA, C. D. M.; RAMÍREZ A. E. S.; JURADO, S. G.; VERA, C. R., **Superficial effects and catalytic activity of $ZrO_2-SO_4^{2-}$ as a function of the crystal structure**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, V. 398, P. 325–335, 2015.

MISHRA, M. K.; TYAGI B.; JASRA, R. V., **Synthesis and characterization of nano-crystalline sulfated zirconia by sol-gel method**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, V. 223, P. 61–65, 2004.

MORALES, I. J.; RÍO-TEJERO, M. A. del, BRAOS-GARCÍA, P., GONZÁLEZ J. S.; TORRES, P. M.; LÓPEZ, A. J., **Preparation of stable sulfated zirconia by thermal activation from a zirconium doped mesoporous MCM-41 silica: Application to the esterification of oleic acid with methanol**, Fuel Processing Technology, V. 97, P. 65–70, 2012.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K., **Desafio da acidez na catálise em estado sólido**. Escola de Química, Centro de Tecnologia, Universidade do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002. P. 300.

NAVAJAS, A.; CAMPO, I.; ARZAMENDI G.; HERNÁNDEZ, W. Y.; BOBADILLA, L. F.; CENTENO, M. A.; ODRIÓZOLA, J. A.; GANDÍA, L. M., **Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg-Al hydrotalcites as catalyst precursors**, Applied Catalysis B: Environmental, V. 100, P. 299–309, 2010.

NAYEBZADEHA, H.; SAGHATOLESLAMIA, N.; MASKOOKIB, A.; VAHIDA B. R., **Effect of calcination temperature on catalytic activity of synthesis $SrO/S-ZrO_2$ by solvent-free method in esterification of oleic acid**, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, V. 27, P. 267–273, 2013.

NAWROCKI, J.; RIGNEY, M. P.; McCORMICK, A.; CARR, P.W., **Chemistry of zirconia and its use in chromatography**, Journal of Chromatography A, V. 657, P. 229-282, 1993.

NEIMARK, A. V.; RAVIKOVITCH, P. I.; GRÜN, M.; SCHÜTH, F.; UNGER, K. K., **Pore Size Analysis of MCM-41 Type Adsorbents by Means of Nitrogen and Argon Adsorption**, Journal of colloid and interface science, V. 207, P. 159–169, 1998.

NODA, L. K.; ALMEIDA, R. M.; PROBST, L. F. D.; GONÇALVES, N. S., **Characterization of sulfated TiO_2 prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, V. 225, P. 39–46, 2005.

NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S.; BORBA, S. M. de; SILVEIRA, J. A., **Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO_2 prepared by two synthesis routes**, Vibrational Spectroscopy, V. 44, P. 101–107, 2007.

NOGUEIRA, L. A. H; CAPAZ, R. S., **Biofuels in Brazil: Evolution, achievements and perspectives on food security**, V. 2, Pages 117– 125, 2013.

OLIVEIRA, L. B.; **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil**, Tese de Doutorado-COPPE/UFRJ, P. 237, 2004.

ON, D. T.; DESPLANTIER-GISCARD; D.; DANUMAH C.; KALIAGUINE, S., **Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials**, Applied Catalysis A: General, V. 253, P. 545–602, 2003.

PARK S.; KIM D. S.; CHANG J.; KIM W. Y., **Synthesis of MCM-41 using microwave heating with ethylene glycol**, Catalysis Today, V. 44, P. 301, 1998.

PARVULESCU, V.; CMAN, S.; PARVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; PONCELET, G. **Reaction of hexane, cyclohexane, and methylcyclopentane over gallium-, indium-, and thallium-promoted sulfated zirconia**, Journal of Catalysis, V.180, P.66-84, 1998.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N., **Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia**, Renewable Energy, V. 51, P. 227–233, 2013.

PENA, E. Q. **Caracterização dos parâmetros intrínsecos de porosidade e de superfície específica de pellet feed de minérios de ferro do quadrilátero ferrífero empregando o método de adsorção de nitrogênio**, 78 p. Dissertação Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, 2002.

PEREIRA, A. L. C.; MARCHETTI, S. G.; ALBORNOZ, A.; REYES, P.; OPORTUSD, M.; RANGEL, M. C., **Effect of iron on the properties of sulfated zirconia**, Applied Catalysis. A. Geral, V. 334, P. 187–198, 2008.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**, Dissertação de Mestrado, P. 117, Química Inorgânica, pela Universidade Federal da Paraíba, 2010.

RASHID, U.; ANWAR, F., **Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil**, Fuel, V. 37, p.265-273, 2008.

REDEL-MACÍAS, M. D.; PINZI, S.; RUZ, M. F.; CUBERO-ATIENZA, A. J.; DORADO, M. P., **Biodiesel from saturated and monounsaturated fatty acid methyl esters and their influence over noise and air pollution**, Fuel, V. 97, P. 751–756, 2012.

REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M., **Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts**, Chemical Engineering Research and Design, V. 92, P. 1519–1530, 2014.

RIBEIRO, D. A.; GONÇALVES, M. L. A.; FIGUEIREDO, A. M. R. T.; MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, M. A. G., **Estudos por análise térmica da influência dos asfaltenos no craqueamento de resíduo de destilação atmosférica de petróleos brasileiros**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETROLEO E GÁS, 3, 2004.

RODELLA, C.B., **Preparação de catalisadores de V₂O₅ Suportados por TiO₂**, 155p. Tese - Ciência e Engenharias de Materiais – São Carlos, 2001.

RODRÍGUEZ-GUERRERO, J. K.; RUBENSA, M. F.; ROSA, P. T. V. **Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: Effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production**, The Journal of Supercritical Fluids, V.83, P. 124–132, 2013.

ROGGENBUCK, J.; WAITZ, T.; TIEMANN, M., **Synthesis of mesoporous metal oxides by structure replication: Strategies of impregnating porous matrices with metal salts**, Microporous and Mesoporous Materials, V. 113, P. 575-582, 2008.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S., **Pressure Swing Adsorption**, VCH Publishers, New York, 1994.

RYOO, R.; HIM, J. M.; KO, C. H., **Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications**, Studies in Surface Science Catalysis, V. 117, P. 151-158, 1998.

SABOYA, R. M. A., **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio**, Dissertação – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, 2012.

SALAM, M. S. A.; BETIHA, M. A.; SHABAN, S. A.; ELSABAGH, A.M.; EL-AAL, R. M. A., EL KADY, F. Y., **Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts**, Egyptian Journal of Petroleum, V. 24, P. 49–57, 2015.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R., **Stability of biodiesel – A review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 62, P. 866–881, 2016.

SANTOS, H. E. S. dos, **Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida à degradação hidrotérmica**. 140 p. Dissertação (Mestrado) - em Ciências dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro - RJ, 2012a.

SANTOS, J. S. B.; MEDEIROS, C. D.; PEREIRA, C. E.; SOUSA, B. V., **Efeito do etanol como co-solvente na síntese da peneira molecular MCM-41**, X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014b.

SANTOS, A. G. D., **Síntese e caracterização de niobiosilicatos para produção de biocombustível**, 245 f., Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013c.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. C., **Nano-crystalline, mesoporous aerogel sulfated zirconia as an efficient catalyst for esterification of stearic acid with methanol**, Applied Catalysis B: Environmental, V. 192, P. 161–170. 2016.

SENSO, N.; JONGSOMJIT, B., PRASERTHDAM, P., **Effect of calcination treatment of zirconia on W/ZrO₂ catalysts for transesterification**, Fuel Processing Technology, V. 92, P. 1537–1542, 2011.

SKUKLA, S.; SEAL, S.; VIJ, R.; BANDYOPADHYAY, S.; RAHMAN, Z., Effect of nanocrystalline morphology on the metastable tetragonal phase stabilization in zirconia, Nano Letters, V. 29, P. 989-993, 2002.

SILVA, M. A. V.; FERREIRA, B. L. G.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V., **Comparative study of NO_x emissions of biodiesel-diesel blends from soybean, palm and waste frying oils using methyl and ethyl transesterification routes**, Fuel, V. 194, P. 144–156, 2017

SILVA, C. L. M. **Obtenção de Éteres Etílicos a Partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol**. 62 p., Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. UNICAMP, Dissertação de Mestrado Campinas–SP, 2005.

SILVA, G. G., **Estudo da redução do trióxido de tungstênio ativado por plasma de hidrogênio**. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

SILVA, M. L. P., **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**, 82 fl., Tese, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFRN, 2009.

SOUSA, B.V., **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**, 164p. Tese (Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Programa de recursos humanos da agência nacional do petróleo (PRH-25) para setor de petróleo e gás PRH-ANP/MCT) – Campina Grande, PB, 2009.

SOUZA, M. J. B., **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para**

hidrodessulfurização de frações de petróleo, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2005a.

SOUZA, A. M. G. P., **Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônia modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas**, 215 f, Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química, 2007b.

STEVENS, R., **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986.

SUH, Y. W.; RHEE, H. K., **Synthesis, characterization and catalytic application of mesoporous sulfated zirconia**, Studies in Surface Science and Catalysis, V. 141, P. 289-296, 2002.

SUJA, H.; DEEPA, C. S.; RANI, K. S.; SUGUNAN; S., **Liquid phase benzoylation of arenes over iron promoted sulphated zirconia**, Applied Catalysis A: General, V. 230, P. 233–243, 2002.

SUN, H., DING, Y., DUAN, J., ZHANG, Q., WANG, Z., LOU, H., Zheng, X., **Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO₂ supported La₂O₃ catalyst**, Bioresource Technology, V. 101, P. 953-958, 2010.

SUN, Y.; MA, S.; DU, Y.; YUAN, L.; WANG, S.; YANG, J.; DENG, F.; XIAO, F-S.; **Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcination**, The Journal of Physical Chemistry B, V. 109, P. 2567-2572, 2005.

TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. **Industrial application of solid acid-basecatalysts**, Applied Catalysis A: General, V. 181, P. 399-434, 1999.

TANG, Q.; ZHENG, Y.; LIU, T.; MA, X.; LIAO, Y.; JINFU, W.; **Influence of vacuum pressure on the vacuum pyrolysis of plant oil asphalt to pyrolytic biodiesel**, Chemical Engineering Journal, V. 207–208, P. 2–9, 2012.

TANGCHUPONG, N.; KHAODEE, W.; JONGSOMJIT, B.; LAOSIRIPOJANA, N.; PRASERTHDAM, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. **Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis**, Fuel Processing Technology, V. 91, P. 121-126. 2010.

VARTULE, J. C., SCHMITT, K. D., KERESGE, **Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sievers: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications**, Chemical Materials, V. 6, P. 2317-2326, 1994.

VIEIRA, S. S., **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**, 117 p, Dissertação, Universidade Federal de Lavras, 2011.

WANG, J.; MOU, C., **Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous mcm-41 silica: butane isomeration**, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 110, P. 260-270, 2008b.

WANG, J.; HUANG, L.; CHEN, H.; LI, Q., **Acid function of Al-MCM-41 supported platinum catalysts in hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene**, *Catalysis Letter*, V. 55, P. 157, 1998a.

YADAV, G. D.; NAIR, J. J., **Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes**, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 33, P. 1-48, 1999.

YAMAGATA C., **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MGO e aplicação no sistema $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$** , 190 f., Tese, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2004.

YAN, Z. F.; LIU, X. M. **Phase transformation of nanosized zirconia**, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, V. 25, P. 424-432, 2006.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDINA, S. K., **Techno-economic analysis of biodiesel production from *Jatropha curcas* via a supercritical methanol process**, *Energy Conversion and Management*, V. 75, P. 710–717, 2013.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROURA, M. K., **Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review**, *Fuel Processing Technology*, V. 90, P. 770-777, 2009.

ZALEWSKI, D. J.; ALERASOOLB, S.; DOOLINA, P. K., **Characterization of catalytically active sulfated zirconia**, *Catalysis Today*, V. 53, P. 419–432, 1999.

ZHANG, H.; XIAO R.; JIN B.; SHEN D.; CHEN, R.; XIAO, G., **Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: Effect of different catalysts**, *Bioresource Technology*, V. 137, P. 82–87, 2013.

ZHANG b, Y.; LIU, Y.; YANG, G.; SUN, S.; TSUBAKI, N., **Effectsof impregnation solvent on Co/SiO₂ catalyst for FischerTropsch synthesis: A highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalt particles**, *Applied Catalysis A: General*, V. 321, P. 79–85, 2007

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., **Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable mesoporous silica structures**, *Journal of the American Chemical Society*, P. 120, V. 6024–6036, 1998.

ZHAOHUA, L.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; KEVAN, L.,
Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves,
Chemistry of Materials, V.11, P.1621-1627, 1999.