



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

**BRUNO TAVEIRA DA SILVA ALVES**

**SÍNTESE DIRETA DO CATALISADOR  $\text{CeO}_2$ -SBA-15 DOPADO COM  $\text{MoO}_3$  PARA  
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

**Campina Grande – PB**

**2018**

**BRUNO TAVEIRA DA SILVA ALVES**

**SÍNTESE DIRETA DO CATALISADOR  $\text{CeO}_2$ -SBA-15 DOPADO COM  $\text{MoO}_3$  PARA  
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Catálise Heterogênea.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Bianca Viana de Sousa Barbosa

**Campina Grande – PB**

**2018**

A474s      Alves, Bruno Taveira da Silva.  
Síntese direta do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15 dopado com MoO<sub>3</sub> para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja / Bruno Taveira da Silva Alves. – Campina Grande, 2018.

113 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

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

Referências.

1. Catálise Heterogênea. 2. Dióxido do Cério. 3. Trióxido de Molibdênio. 4. Biodiesel. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

CDU 544.47:544.344 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

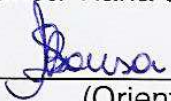
PARECER FINAL DO JULGAMENTO DE DISSERTAÇÃO  
DO ALUNO BRUNO TAVEIRA DA SILVA ALVES

**TÍTULO:** Síntese Direta do Catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15 Dopado com MoO<sub>3</sub>  
para Aplicação na Reação de Transesterificação do Óleo de Soja.

COMISSÃO EXAMINADORA


CONCEITO

Prof.<sup>a</sup> Bianca Viana de Sousa (Doutora)

  
\_\_\_\_\_  
(Orientadora)

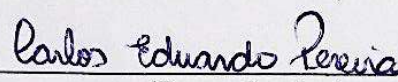
APROVADO

Prof. José Jaílson Nicácio Alves (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinador Interno)

APROVADO

Carlos Eduardo Pereira (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Pesquisador)

APROVADO

Campina Grande, 05 de setembro de 2018

Aos meus pais, Carlos e Ozinete, por todo o apoio dado durante a trajetória acadêmica, lutando por minha felicidade e educação; aos demais familiares que sempre estiveram presentes me incentivando na busca por conhecimento e aos amigos e companheiros que estiveram comigo ao longo dessa caminhada, **DEDICO**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à **Deus**, causa primária de todas as coisas, por ter me dado mais uma oportunidade de crescer e evoluir durante essa jornada terrena. Obrigado por ter me dado capacidade e determinação para meu crescimento acadêmico.

Aos meus pais **Carlos Antonio Pereira Alves** e **Ozinete Taveira da Silva Alves** por toda a educação que souberam me dar, me ensinando e ajudando sempre a lutar pelos meus objetivos e realizá-los e por todo o amor que sempre demonstraram ter por mim e por meus irmãos.

Aos meus queridos irmãos: **Camilla** e **Vitor**.

A meus avós: **Luzia Pereira Correia** (*in memoriam*), **Antonio Alves Correia Filho**; **Antônia Felipe Taveira da Silva**, **Orlando Taveira da Silva**, por todo apoio e incentivo no plano material e também no plano espiritual.

Aos meus amigos: **Hugo**, **Fabio**, **Jessica**, **Renata**, **Luanna**, por todo o apoio dado

À professora **Dr.<sup>a</sup> Bianca Viana de Sousa** pela oportunidade dada para a realização do meu mestrado, pela dedicação, incentivo, paciência e ensinamentos transmitidos ao decorrer desses dois anos de elaboração deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório LACCBIO, **André**, **Vitória**, **Franciele**, **Maria Rosiane**, **Mário**, **Eduardo** pelo companheirismo e toda a assistência dada.

Aos alunos **Jonas** e **Ruth** por fazer parte do desenvolvimento dessa pesquisa.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ).

À CAPES pelo apoio financeiro para a realização deste projeto.

*"Concedei-nos Senhor, serenidade necessária, para aceitar as coisas que não podemos modificar, coragem para modificar aquelas que podemos e sabedoria para distinguirmos umas das outras."*

**Reinhold Niebuhr**

## RESUMO

O constante aumento do consumo mundial de combustíveis fósseis tem incentivado o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis de fontes renováveis, atendendo as necessidades econômicas e energéticas da sociedade. Entre os combustíveis alternativos, têm-se o biodiesel que é um combustível que pode ser produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais através da reação de transesterificação com um monoálcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Materiais mesoporosos, como a SBA-15, vem sendo estudados na aplicação da reação de transesterificação como suporte catalítico por possuir uma estrutura hexagonal com microporos interconectados, apresentando uma elevada área superficial, estabilidade térmica e tamanho de poros uniformes. A adição de óxidos metálicos, como o dióxido de cério e o trióxido de molibdênio na estrutura da peneira molecular SBA-15, possibilita o aumento da atividade catalítica e seletividade, melhorando seu desempenho na reação de transesterificação. O presente trabalho visa sintetizar de forma direta a SBA-15 com o dióxido de cério em sua estrutura para posterior dopagem com o trióxido de molibdênio, avaliar as propriedades cristalinas e texturais desses materiais e a sua eficiência catalítica na reação de transesterificação. Para tal finalidade, o dióxido de cério foi inserido à mistura reacional formada pelo copolímero tribloco Pluronic (P123), ácido clorídrico e a fonte de sílica, sob agitação a 35 °C. O material obtido foi seco e calcinado sob fluxo de ar sintético à 550 °C por 6 horas. O MoO<sub>3</sub> foi incorporado ao material CeO<sub>2</sub>-SBA-15 pelo método de saturação de volume de poro. Verificaram-se a partir dos difratogramas, a inserção do CeO<sub>2</sub> na estrutura da SBA-15 e a incorporação de MoO<sub>3</sub> na superfície do material, e a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, as propriedades texturais dos materiais. Os ésteres metílicos obtidos durante a reação de transesterificação utilizando o os catalizadores obtidos, foram caracterizados de acordo com a resolução N° 51 de 25/11/2015 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através das técnicas de cromatografia gasosa, densidade, viscosidade e índice de acidez. O catalisador contendo 15% em massa de molibdênio e razão Si/Ce = 10 atingiu a maior conversão em éster metílico com 87,2%.

**Palavras-chave:** SBA-15, dióxido de cério, trióxido de molibdênio, biodiesel, catálise heterogênea.



## ABSTRACT

The steady increase in world consumption of fossil fuels has encouraged the development of new technologies for the production of fuel from renewable sources, taking into account the economic and energy needs of society. Among the alternative fuels are biodiesel which is a fuel which can be produced from vegetable oils or animal fats by the transesterification reaction with a short chain monoalcohol in the presence of a catalyst. Mesoporous materials, such as SBA-15, have been studied in the application of the transesterification reaction as catalytic support because it has a hexagonal structure with interconnected micropores, presenting a high surface area, thermal stability and uniform pore size. The addition of metal oxides, such as cerium dioxide and molybdenum trioxide in the structure of the SBA-15 molecular sieve, increases the activity and selectivity of the catalyst, improving its performance in the transesterification reaction. The present work aims to synthesize directly the SBA-15 with cerium dioxide in its structure for later doping with the molybdenum trioxide, to evaluate the crystalline and textural properties of these materials and their catalytic efficiency in the transesterification reaction. For this purpose, the cerium dioxide was inserted into the reaction mixture formed by the triblock copolymer Pluronic (P123), hydrochloric acid and the silica source, under agitation at 35 °C. The material obtained was dried and calcined under a flow of synthetic air at 550 °C for 6 hours. MoO<sub>3</sub> was incorporated into the CeO<sub>2</sub>-SBA-15 material by the pore volume saturation method. From the diffractograms, the insertion of CeO<sub>2</sub> into the structure of SBA-15 and the incorporation of MoO<sub>3</sub> on the surface of the material, and from the adsorption/desorption isotherms of N<sub>2</sub>, the textural properties of the materials were verified. The methyl esters obtained during the transesterification reaction using the catalysts obtained were characterized according to Resolution N°. 51 of 11/25/2015 of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels through the techniques of gas chromatography, density, viscosity and acidity index. The catalyst containing 15% by mass of molybdenum and the ratio Si/Ce = 10 reached the highest conversion to methyl ester with 87.2%.

**Key words:** SBA-15, cerium dioxide, molybdenum trioxide, biodiesel, heterogeneous catalysis

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Distribuição por estado das plantas de biodiesel autorizadas para operação .....	9
Figura 2 – Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em janeiro de 2017 .....	12
Figura 3 – Reação de alcoólise de triacilglicerídeos .....	15
Figura 4 – Reações envolvidas na reação de transesterificação de triglicerídeos .....	16
Figura 5 – Reação geral de esterificação .....	17
Figura 6 – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos em meio ácido.....	17
Figura 7 – Mecanismo de transesterificação catalisada por base .....	19
Figura 8 – Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação alcalina de óleos vegetais: saponificação e (2) neutralização de ácidos graxos livres.....	20
Figura 9 – Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido.....	21
Figura 10 – Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação ácida de óleos vegetais: (1) hidrólise .....	21
Figura 11 – Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido .....	22
Figura 12 – Exemplos de materiais micro, meso e macroporoso .....	23
Figura 13 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. a. hexagonal; b. cúbica; c. lamelar .....	24
Figura 14 – Estrutura de materiais da família SBA.....	25
Figura 15 – Estrutura de uma SBA-15 .....	26
Figura 16– Mecanismo de hidrólise ácida na formação da sílica pelo processo sol-gel.....	27
Figura 17 – Mecanismo de condensação ácida na formação da sílica pelo processo sol-gel...	28
Figura 18 – Estrutura química do (PEO <sub>20</sub> -PPO <sub>70</sub> -PEO <sub>20</sub> )... ..	28
Figura 19 – Mecanismo de síntese da SBA-15 .....	30
Figura 20 – Representação esquemática da SBA-15 antes e depois da calcinação.....	31
Figura 21 – Estrutura fluorita do cério .....	34
Figura 22 – Coordenação do oxigênio no octaedro MoO <sub>6</sub> .....	36

Figura 23 – Representação dos poliedros que foram a estrutura do $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> .....	37
Figura 24 – Esquema representativo da Lei de Bragg.....	38
Figura 25 – Representação do arranjo hexagonal dos materiais mesoporosos.....	39
Figura 26 – Isotermas de adsorção .....	40
Figura 27 – Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.....	42
Figura 28 – Fluxograma da síntese da peneira molécula SBA-15 .....	47
Figura 29 – Fluxograma do processo de calcinação da SBA-15.....	49
Figura 30 – Análise termogravimétrica da peneira molecular SBA-15 .....	52
Figura 31 – Difractometria de raios-X das peneiras moleculares SBA-15 com tempo de cristalização de: (a) 24 horas e (b) 48 horas .....	53
Figura 32 – Isotermas de adsorção/dessorção (a.1 e b.1) e distribuição de volume de poro (a.2 e b.2) para as peneiras moleculares SBA-15, nos tempos de cristalização 24 e 48 horas.....	54
Figura 33 – Fluxograma da síntese do catalisador CeO <sub>2</sub> -SBA-15 .....	59
Figura 34 – Fluxograma do processo de calcinação do catalisador CeO <sub>2</sub> -SBA-15. ....	60
Figura 35 – Análise termogravimétrica do catalisador 10CeO <sub>2</sub> -SBA-15.....	63
Figura 36 – Difractometria de raios-X dos catalisadores: (a) 10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (24 horas), (b) 10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (48 horas), (c) 20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (24 horas) e (d) 20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (48 horas) .....	64
Figura 37 – Isotermas de adsorção/dessorção (a.1, b.1, c.1 e d.1) e distribuição de volume de poro (a.2, b.2, c.2 e d.2) para os catalisadores CeO <sub>2</sub> -SBA-15 com as razões Si/Ce = 10 e 20, nos tempos e cristalização 24 e 48 horas .....	66
Figura 38 – Fluxograma do processo de incorporação do trióxido de molibdênio nos materiais SBA-15 e CeO <sub>2</sub> -SBA-15 e ativação pós incorporação.....	73
Figura 39 – Análise termogravimétrica dos catalisadores (a) MoO <sub>3</sub> /SBA-15 e (b) MoO <sub>3</sub> /10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 .....	74
Figura 40 – Difractometria de raios-X dos catalisadores, (a) 15MoO <sub>3</sub> /SBA-15 (A), (b) 15MoO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> -SBA-15, (c) 10MoO <sub>3</sub> /SBA-15 e (d) 10MoO <sub>3</sub> /10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 .....	75

Figura 41 – Isotermas de adsorção/dessorção (a.1, b.1, c.1 e d.1) e distribuição de volume de poro (a.2, b.2, c.2 e d.2) para os catalisadores SBA-15 e 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15 impregnados com 10 e 15% de MoO<sub>3</sub> ..... 77

**LISTA DE TABELA**

Tabela 1 – Comparação entre as principais tecnologias de produção de biodiesel.....	14
Tabela 2 – Quantidade dos reagentes utilizados na síntese da peneira molecular SBA-15 .....	47
Tabela 3 – Parâmetros cristalográficos da SBA-15 com 24 e 48 horas de cristalização.....	53
Tabela 4 – Propriedades texturais da peneira molecular SBA-15 nos tempos de cristalização 24 e 48 horas.....	55
Tabela 5 – Espessura da parede para a peneira molecular SBA-15 nos tempos de cristalização 24 e 48 horas.....	55
Tabela 6 – Nomenclatura utilizada para os catalisadores.....	58
Tabela 7 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores CeO <sub>2</sub> -SBA-15 com 24 e 48 horas de cristalização .....	65
Tabela 8 – Propriedades texturais dos catalisadores CeO <sub>2</sub> -SBA-15 com as razões Si/Ce = 10 e 20, nos tempos de cristalização 24 e 48 horas .....	67
Tabela 9 – Espessura da parede dos catalisadores CeO <sub>2</sub> -SBA-15 com as razões Si/Ce= 10 e 20, nos tempos de cristalização 24 e 48 horas .....	68
Tabela 10 – Resultados de conversão em ésteres metílicos .....	68
Tabela 11 – Resultados das caracterizações dos ésteres metílicos.....	69
Tabela 12 – Condições de reação de transesterificação para os catalisadores impregnados com MoO <sub>3</sub> .....	74
Tabela 13 – Propriedades texturais para os catalisadores SBA-15 e 10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 impregnados com 10 e 15% de MoO <sub>3</sub> .....	78
Tabela 14 – Resultados das caracterizações dos ésteres metílicos.....	79

## LISTA DE SIGLAS

AGL – Ácido graxo livre

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET – Brunauer, Emmett e Teller, autores do método de BET

CeO<sub>2</sub> – Dióxido de cério IV

MoO<sub>3</sub> – Trióxido de molibdênio

CMC – Concentração Micelar Crítica

DRX – Difração de Raios-X

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MCM-41 – Matriz de Composição da Móbil nº41

P123 – Pluronic

PEO – Poli(Oxido de Etileno)

pH – Potencial hidrogeniônico

PPO – Poli(Oxido de Propileno)

SBA-15 – Santa Bárbara Amorphous nº 15

TAG – Triacilglicerídeos

TEOS – Tetraetilortosilicato

TG – Termogravimetria

TMOS – Tetrametilortosilicato

TPOS – Tetrapropilortosilicato

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	2
1.1 OBJETIVOS .....	5
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	5
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	5
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	7
2.1 BIODIESEL .....	7
2.1.1 <i>Matérias-primas para produção de biodiesel</i> .....	10
2.1.2 <i>Principais tecnologias de produção de biodiesel</i> .....	13
2.1.2.1 <i>Transesterificação</i> .....	15
2.1.1.2 <i>Esterificação</i> .....	16
2.2 CATÁLISE .....	17
2.2.1 <i>Produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina</i> .....	18
2.2.2 <i>Produção de biodiesel via catálise homogênea ácida</i> .....	20
2.2.3 <i>Produção de biodiesel via catálise heterogênea</i> .....	21
2.3 MATERIAIS POROSOS .....	22
2.4 Peneira Molecular SBA-15 .....	24
2.4.1 <i>O processo sol-gel</i> .....	26
2.4.2 <i>Síntese da peneira molecular SBA-15</i> .....	28
2.5 INCORPORAÇÃO DO HETEROÁTOMOS NA ESTRUTURA DA SBA-15 .....	31
2.6 DIÓXIDO DE CÉRIO (CeO <sub>2</sub> ) .....	32
2.7 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO (MoO <sub>3</sub> ) .....	35
2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	37
2.8.1 <i>Técnicas de caracterização dos materiais</i> .....	37
2.8.1.1 <i>Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG)</i> .....	37
2.8.1.2 <i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	38
2.8.1.3 <i>Adsorção física de nitrogênio (Método BET)</i> .....	39

2.8.2 Caracterização dos ésteres metílicos .....	42
2.8.2.1 Cromatografia gasosa .....	42
2.8.2.2 Massa específica e viscosidade cinemática .....	42
2.8.2.3 Índice de acidez .....	43
2.9 ESTADO DA ARTE .....	44
<b>3 METODOLOGIA E RESULTADOS (SBA-15) .....</b>	<b>46</b>
3.1 MATERIAIS .....	46
3.2 MÉTODOS .....	46
3.2.1 Síntese da peneira molecular SBA-15 .....	46
3.2.1.1 Ativação da peneira molecular SBA-15 .....	48
3.2.2 Técnicas de caracterização dos materiais.....	49
3.2.2.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG).....	49
3.2.2.2 Difração de raios-X (DRX) .....	49
3.2.2.3 Adsorção física de nitrogênio (Método BET) .....	50
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
3.3.1 Caracterização da peneira molecular SBA-15.....	51
3.3.1.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG).....	51
3.3.1.2 Difractogramas das amostras com 24 e 48 horas de cristalização .....	52
3.3.1.3 Adsorção física de nitrogênio (Método BET) .....	53
<b>4 METODOLOGIA E RESULTADOS (CeO<sub>2</sub>-SBA-15).....</b>	<b>57</b>
4.1 MATERIAIS .....	57
4.2 MÉTODOS .....	57
4.2.2 Síntese direta do catalisador CeO <sub>2</sub> -SBA-15.....	57
4.2.2.1 Ativação dos catalisadores CeO <sub>2</sub> -SBA-15 .....	59
4.2.2 Avaliação catalítica: Reação de transesterificação.....	60
4.2.3 Caracterização dos ésteres metílicos .....	61
4.2.3.1 Cromatografia gasosa .....	61



4.2.3.2	Massa específica e viscosidade cinemática .....	62
4.2.3.3	Índice de acidez .....	62
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	63
4.3.1	<i>Caracterização do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15</i> .....	63
4.3.1.1	Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG) .....	63
4.3.1.2	Difratometria de Raios-X .....	64
4.3.1.3	Adsorção física de nitrogênio (Método BET) .....	65
4.3.2	<i>Caracterização dos ésteres metílicos obtidos com os materiais CeO<sub>2</sub>-SBA-15</i> .....	68
4.3.2.1	Cromatografia gasosa .....	68
4.3.2.2	Massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez .....	69
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA E RESULTADOS (MoO<sub>3</sub>/SBA-15 e MoO<sub>3</sub>/10CeO<sub>2</sub>-SBA-15)</b> .....	<b>72</b>
5.1	MATERIAIS .....	72
5.2	MÉTODOS .....	72
5.2.1	<i>Incorporação do trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>)</i> .....	72
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	74
5.3.1	<i>Caracterização dos catalisadores MoO<sub>3</sub>/SBA-15 e MoO<sub>3</sub>/10CeO<sub>2</sub>-SBA-15</i> .....	74
5.3.1.1	Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG) .....	74
5.3.1.2	Difratometria de raios-X .....	75
5.3.1.3	Adsorção física de nitrogênio (Método BET) .....	76
5.3.2	<i>Caracterização dos ésteres metílicos obtidos com os materiais SBA-15 e CeO<sub>2</sub>-SBA-15 impregnados com MoO<sub>3</sub></i> .....	78
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>82</b>
	<b>SUJESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>84</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>92</b>

# **CAPÍTULO 1**

---

## **INTRODUÇÃO**

## 1 INTRODUÇÃO

Com o intenso aumento da demanda energética mundial, o consumo mundial de combustíveis fósseis tem crescido de maneira desproporcional ao ritmo de produção de combustíveis. Atrelado a isso, o constante aumento da consciência ecológica tem despertado a atenção de pesquisadores do mundo inteiro para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis de fontes de energia renováveis, atendendo às necessidades econômicas e energéticas da sociedade como também visando à minimização de efeitos negativos gerados pela queima de combustíveis fósseis no meio ambiente (ALVES *et al.*, 2017).

Entre os combustíveis alternativos, o biodiesel se destaca como uma forma promissora para diminuir as emissões atmosféricas de gases poluentes e a dependência de importação de derivados de petróleo do Brasil. Seu uso oferece inúmeras vantagens quando comparado ao diesel fóssil: apresenta maior lubrificidade proporcionando menor desgaste das peças metálicas do motor; possui maior ponto de fulgor garantindo segurança no transporte e manuseio; é praticamente isento de enxofre e de compostos aromáticos, reduzindo danos ambientais, além de ser biodegradável e de baixa toxicidade (KNOTHE, 2006; TORALLES, 2016).

A implantação do PNPB aliada à criação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) em 1974, fez com que o Brasil alcançasse uma posição de destaque almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo. De acordo com informações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 50% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são de fontes renováveis (ANP, 2015).

A geração e o consumo de biodiesel no Brasil oferecem como vantagem a redução da necessidade de importação do óleo diesel, que diminui a dependência do país em relação ao mercado exterior. Tendo sido introduzido oficialmente na matriz energética brasileira em 2005, o biodiesel logo se tornou uma importante ferramenta para se reduzir as importações do diesel de petróleo, que é o combustível mais utilizado no país (60 % do consumo), gerando, assim, economia para o país, pois, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2015), cerca de 7 bilhões de litros, o equivalente a 13 % do diesel consumido no Brasil, são importados. Em 2008 (três anos após sua implantação oficial do PNPB), o biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo, gerando, com isso, uma economia de aproximadamente US\$ 976 milhões para o país. Em 2009, a produção do biodiesel foi de 1,6 bilhões de litros, sendo que a capacidade instalada de produção chegou a

4,7 bilhões de litros, segundo registro da ANP (Agência Nacional do Petróleo). (TORALLES, 2016; ALMEIDA, 2016).

Em escala industrial utiliza-se comumente a catálise homogênea básica, uma vez que o processo é mais rápido, menos agressivo e requer temperaturas mais amenas. Embora a alcóolise utilizando catalisadores básicos alcance altos níveis de conversão em curto espaço de tempo, alguns problemas são inerentes a este tipo de catalisador. A recuperação do glicerol torna-se difícil devido a formação de emulsões causadas pela presença de umidade e ácidos graxos livres no sistema que, reagindo com o catalisador, levam à formação de sabão. Além disso, várias lavagens com água são necessárias para uma completa eliminação do catalisador homogêneo no produto final (PEREIRA, 2016).

Uma alternativa para a melhoria do processo citado anteriormente é a utilização de catalisadores heterogêneos. Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido estudados e desenvolvidos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (ZABETI *et al.*, 2009).

A peneira molecular SBA-15, desenvolvida e sintetizada na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, EUA apresenta em sua estrutura hexagonal mesoporosa e interligados por microporos, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas, o que confere uma vasta aplicabilidade na área de catálise. Por possuir característica amorfa, é necessário a adição de metais para melhorar seu desempenho catalítico. As rotas de impregnação podem ser divididas em procedimentos que incorporam o metal diretamente na síntese do material. E os métodos em que o material é sintetizado na forma de silício e após pronto ocorrem com a incorporação do metal de interesse (SCHWANKE *et al.*, 2016; FERNANDES *et al.*, 2015).

Os elementos terras-raras têm sido amplamente utilizados na catálise, o cério (Ce) é o terra rara mais comum e importante para a catálise. Os óxidos de cério têm sido amplamente investigados em catalisadores como promotores estruturais e eletrônicos para melhorar a atividade, seletividade, estabilidade térmica dos catalisadores e favorecer a dispersão do metal sobre os suportes catalíticos. O CeO<sub>2</sub> tem grande importância industrial devido as suas propriedades de oxirredução e a sua elevada mobilidade de oxigênio (DAI, 2007; TROVARELLI *et al.*, 1999).

Os catalisadores de trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) estão associados a processos de redução e oxidação, uma vez que o alto estado de oxidação deste tipo de metal pode possibilitar a sua atuação tanto como sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted-Lowry. Em virtude destas características químicas, a aplicação destes óxidos na obtenção de biodiesel apresenta-se como uma opção viável para a indústria de biocombustíveis (SILVA, 2011).

Nesse contexto, muitos estudos estão em desenvolvimento com o objetivo de se obter uma redução de custos de produção do biodiesel, principalmente, pela otimização dos processos. Estão entre as prioridades o desenvolvimento de processos contínuas, empregando catalisadores heterogêneos, o uso de óleos brutos ou residuais, e processos menos demandantes em energia e água (SUAREZ *et al.*, 2016).

Portanto, este trabalho propõe sintetizar a SBA-15 juntamente com o dióxido de cério em sua estrutura, dopar esse material obtido com trióxido de molibdênio e aplica-lo na reação de transesterificação do óleo de soja.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 *Objetivo geral*

Quantificar os ésteres metílicos formados a partir da reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando a peneira molecular SBA-15 cristalizada com diferentes tempos e com diferentes percentuais de dióxido de cério estrutural e de trióxido de molibdênio adsorvido.

### 1.1.2 *Objetivos específicos*

- Obter o catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15 em diferentes proporções de cério através do método de síntese direta;
- Determinar as condições térmicas de ativação do material sintetizado pela análise termogravimétrica (TG);
- Ativar os catalisadores por meio da calcinação;
- Avaliar as propriedades cristalinas dos catalisadores obtidos em diferentes tempos de síntese e com diferentes percentuais do nitrato de cério amoniacal através do DRX.
- Avaliar a influência dos diferentes percentuais do CeO<sub>2</sub> estrutural nas propriedades texturais dos catalisadores obtidos;
- Impregnar os catalisadores com trióxido de molibdênio pelo método de saturação de poro;
- Avaliar as propriedades cristalinas e texturais do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15 dopado com trióxido de molibdênio;
- Caracterizar os ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja através das análises por cromatografia gasosa, viscosidade, densidade, índice de acidez de acordo com especificações da Resolução N° 51/2015 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

## **CAPÍTULO 2**

---

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

Fatores econômicos, políticos, sociais e ambientais têm conduzido ao desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de fontes energéticas renováveis. Neste contexto, uma das alternativas para substituir o óleo diesel derivado do petróleo consiste no uso de derivados de óleos vegetais. Dentre as possíveis alternativas tecnológicas, a produção de mono-ésteres (Biodiesel) de triacilglicerídeos pela transesterificação de óleos e gorduras ou esterificação de ácidos graxos têm despontado como rotas bastante promissoras (PINHO *et al.*, 2016).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico N°1/2008 da ANP, parte integrante da Resolução N°7 da ANP, de 2008 (Tabela 1). Considerando a Lei n° 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define o biodiesel com um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

A utilização do óleo diesel como combustível teve seu início amplamente reconhecido quando Rudolf Diesel patenteou o seu motor em 1892 e introduziu o primeiro motor diesel destinado a funcionar com óleo vegetal. Em 1900, ele abasteceu e utilizou o motor com óleo de amendoim por várias horas, com sucesso. Já em 1912, ele previu que, no futuro, o óleo vegetal poderia ser um combustível importante assim como o óleo diesel. Por razões tanto técnicas quanto econômicas, com o passar dos tempos os óleos deram lugar ao diesel mineral. Na época, o baixo preço e a oferta abundante dos derivados de petróleo resultaram na escolha pelo diesel de petróleo. (RUSCHEL *et al.*, 2014)

O uso direto de óleos vegetais é considerado insatisfatório e impraticável tanto para motores a diesel diretos como indiretos, pois devido a alta viscosidade e baixa volatilidade a utilização desses óleos como combustível apresenta algumas desvantagens como: combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (GARCIA, 2006; LEUNG *et al.*, 2006).

Tecnicamente o óleo vegetal pode ser utilizado em um motor a diesel, havendo algumas modificações extras, que pode ocorrer a partir de três processos: pirólise, micro-emulsificação



e transesterificação, tais processos foram adotados para produzir biodiesel. Atualmente o processo mais utilizado pelas indústrias produtoras de biodiesel, chama-se Transesterificação (LEUNG *et al.*, 2006).

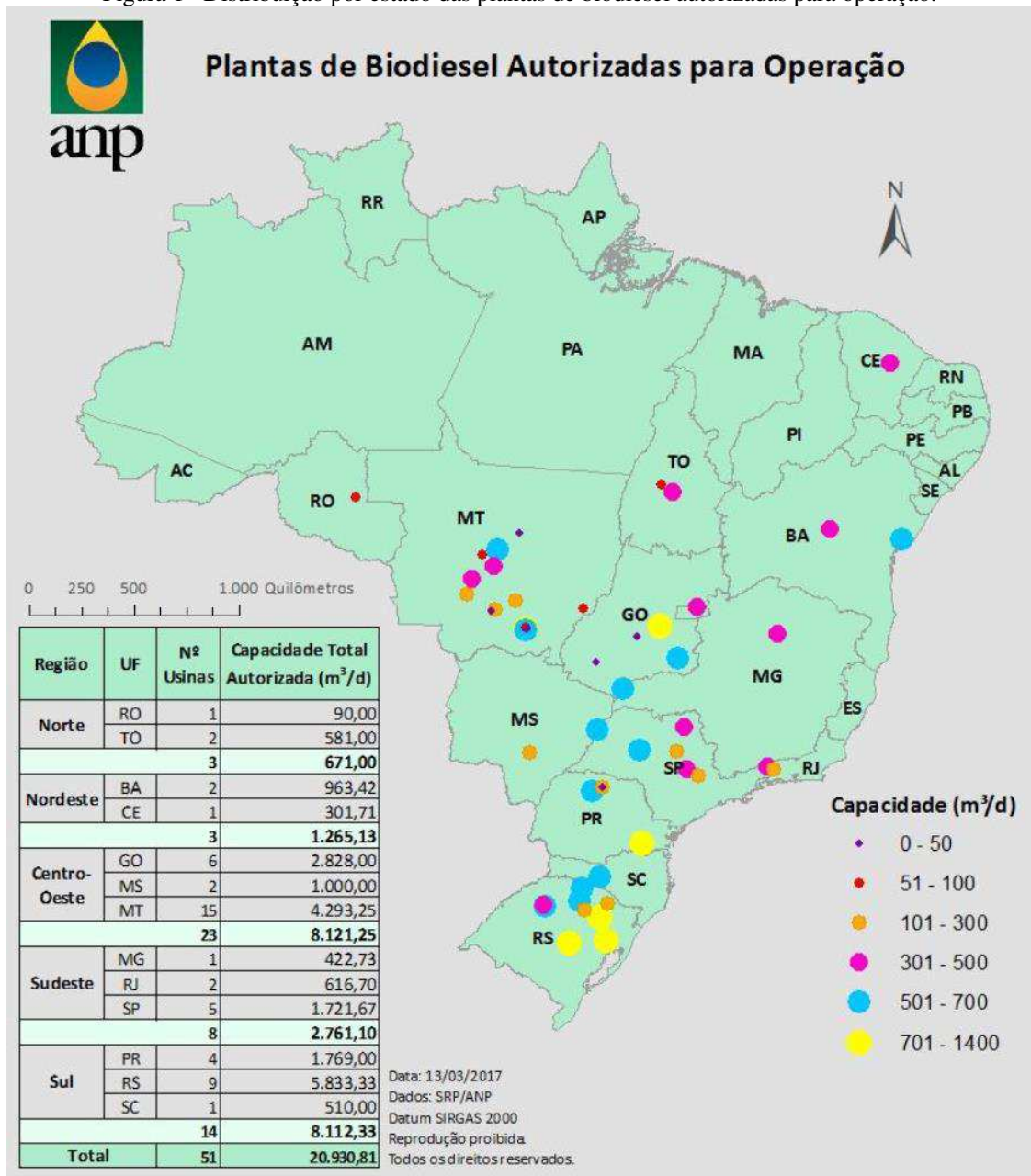
O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego de combustível biodegradável para produção de energia. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. O Biodiesel possui boa biodegradabilidade, prevendo-se a degradação de mais de 98% biologicamente dentro de três semanas, enquanto o diesel só degradará 50% biologicamente no mesmo período (LEUNG *et al.*, 2006; LOBÔ *et al.*, 2009).

Em 2004, o Brasil criou medidas para implementar o biodiesel como combustível alternativo, quando lançou o PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Trata-se de um programa interministerial do Governo Federal, criado para implementação, de forma sustentável, técnica e econômica, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. Em 2005, no dia 13 de janeiro, foi publicada a lei nº 11.097, que tornou obrigatória a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, ampliando a competência da ANP para Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (SUAREZ, 2015).

A lei 11.097 previu o uso facultativo de uma mistura com 2% de biodiesel no diesel, chamada B2, entre janeiro de 2005 e janeiro de 2008. Quando passou a ser obrigatório, aumentou-se o teor gradativamente até chegar a uma mistura B5 em janeiro de 2010. Com a lei federal nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, a mistura obrigatória passou a ser B7 a partir de novembro de 2014. Com o decreto de Lei 3834/2015, tornou-se a obrigatoriedade do uso de B8 em março de 2017, o B9 em março de 2018 e o B10 em março de 2019. Além disso, esta lei ainda prevê que o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) poderá aumentar a mistura de biodiesel para até 15% em 36 meses, a partir de novos testes e ensaios que serão realizados nos motores (PINHO *et al.*, 2016).

Atualmente existem 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.930,81 m<sup>3</sup>/dia (ANP, 2017). A Figura 1 mostra as plantas em operação no Brasil.

Figura 1– Distribuição por estado das plantas de biodiesel autorizadas para operação.



Fonte: Adaptado de BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL – ANP (2016).

Dados divulgados pela ANP mostram que a produção de biodiesel, em dezembro de 2016, foi de 305 mil m<sup>3</sup>. Em 2015, o Brasil foi o segundo maior consumidor mundial de biodiesel (3,9 milhões de m<sup>3</sup>), atrás somente dos Estados Unidos (5,6 milhões de m<sup>3</sup>). No consolidado ano de 2016, a produção atingiu 3.809 mil m<sup>3</sup>, um decréscimo de 3,3% em relação à 2015, e o consumo brasileiro ficou em 3,8 milhões de m<sup>3</sup>. Em 2016, havia 48 unidades aptas a operar comercialmente, do ponto de vista legal e regulatório, com capacidade média instalada de 152 mil m<sup>3</sup>/ano (423 m<sup>3</sup>/dia). Dessas, 37 detinham o Selo Combustível Social.

As tecnologias de produção de biodiesel têm evoluído nestas últimas décadas, apresentando um constante desenvolvimento tecnológico, com uma predominância da transesterificação ou alcoólise em meio alcalino homogêneo, em que são alcançados elevados rendimentos mássicos. Apesar disso, existe a busca por outras rotas tecnológicas devido às limitações apresentadas por esta tecnologia dominante, que exige a utilização de álcoois praticamente anidros e de óleos ou gorduras de baixa acidez e, portanto, de alto custo associado. Soma-se a isso, a necessidade de operações unitárias para separação e purificação dos produtos e recuperação do excesso de álcool que resultam em um processo altamente demandante em energia e geração de águas residuais alcalinas, que requerem o devido tratamento (SUAREZ *et al.*, 2016).

### 2.1.1 *Matérias-primas para produção de biodiesel*

Em termos globais, existem mais de 350 culturas oleaginosas identificadas como fontes potenciais para a produção de biodiesel. A ampla gama de matérias-primas disponíveis para a produção de biodiesel representa um dos fatores mais significativos de produção de biodiesel. Tanto quanto possível, a matéria-prima deve atender a dois requisitos principais: baixos custos de produção e grande escala de produção. A disponibilidade de matéria-prima para a produção de biodiesel depende do clima regional, das localizações geográficas, das condições locais do solo e das práticas agrícolas de qualquer país (ATABANI *et al.*, 2012).

Os principais componentes de óleos e gorduras são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono-, di-, ou triacilglicerídeos. Também podem ser encontrados fosfatídeos, que são ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico. Além dos compostos ácidos graxos e seus derivados, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, também estão presentes, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa. Obviamente, as propriedades físico-químicas e a reatividade dessas misturas variam enormemente em função da composição, o que irá definir a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível e o uso do mesmo. (SUAREZ *et al.*, 2009).

Os óleos são líquidos a temperatura ambiente, e as gorduras são sólidas. Isso decorre, da gordura ter ácidos graxos saturados que empacotam de maneira eficiente em cristais, apresentando forças de Van Der Waals, que por este motivo têm pontos de fusão mais altos. As ligações duplas do ácido graxo insaturado impõem uma curvatura rígida à cadeia de carbono, diminuindo as forças de Van Der Waals entre as moléculas, por isso, apresentam ponto de fusão

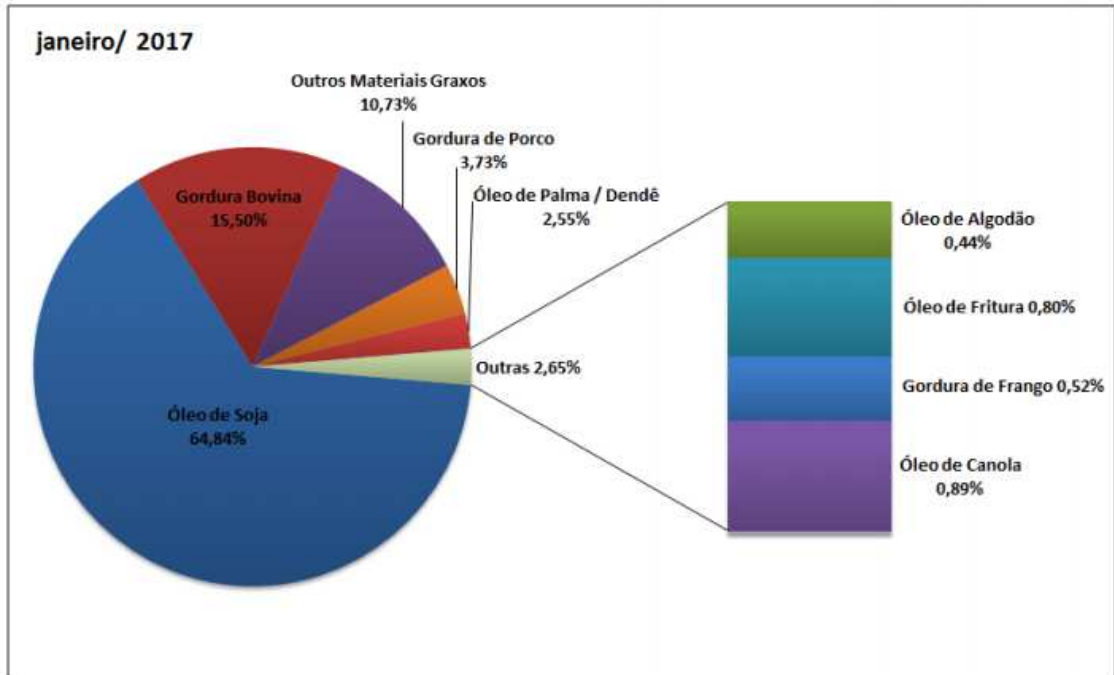
mais baixo, sendo líquidos na temperatura ambiente. As moléculas de triglicerídeos têm massa molecular elevada, geralmente entre 800 e 900 g.mol<sup>-1</sup>. As composições dos ácidos graxos presentes nos diferentes óleos vegetais variam no tipo de ácidos presentes e na quantidade relativa destes nos vários óleos (ARAÚJO, 2011).

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino, porém, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel (FERRARI *et al.*, 2005).

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Assim, nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial e, nos países tropicais, é o óleo de palma. Dentre as matérias-primas incluem-se os óleos de palma, soja, algodão e mamona, além dos óleos de menor produção como o de babaçu. Na Alemanha, o óleo de colza é utilizado na produção de biodiesel, o qual é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Há também a produção de biodiesel na Malásia a partir do óleo de palma. Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja, considerada a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa (FERRARI *et al.*, 2005).

No que concerne às matérias primas, o óleo de soja permanece como a principal para a produção de biodiesel no Brasil, correspondendo 77,1% em 2016, no acumulado até o mês de novembro, seguida da gordura bovina com 15,5% e do óleo de algodão com 1,0%. Dentre as outras possibilidades, estão a gordura de porco, o óleo de fritura e a gordura de frango (DCR, 2017). A contribuição percentual das matérias-primas para a produção de biodiesel referente ao mês de janeiro de 2017 pode ser visualizada na Figura 2.

Figura 2 – Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em janeiro de 2017.



Fonte: ANP (2017).

Com relação à composição de ácidos graxos a soja apresenta, ácido linoléico (55,3%), ácido oléico (23,6%), ácido palmítico (12,7%), ácido linolênico (4,5%) e esterárico (3,9%). Os ácidos graxos, insaturados particularmente o linoléico e o oléico, e o linolênico, são os que se destacam da fração lipídica do óleo de soja, por serem facilmente oxidados sendo o número de insaturações nas moléculas correspondentes, um fator decisivo para a velocidade da reação (BELTRÃO, 2008).

O metanol é geralmente empregado na produção de biodiesel devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. Além disso, tem um custo menor e é utilizado em pequeno excesso no processo. Entretanto, apresenta algumas desvantagens: alta toxicidade, sintetizado de fontes não renováveis e o país não têm autossuficiência na sua produção (BRANDÃO *et al.*, 2006).

O uso do etanol, mesmo com as suas desvantagens técnicas (separação difícil do biodiesel/glicerina) e econômicas (alto custo) torna-se atrativo, sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O Brasil é o maior produtor mundial desse álcool, o qual possui como características favoráveis, baixa toxicidade e produção a partir de fontes renováveis (cana de açúcar) (BRANDÃO *et al.*, 2006).

### 2.1.2 Principais tecnologias de produção de biodiesel

O processo de produção de biodiesel é realizado a partir do triacilglicerídeo ou do ácido graxo por transesterificação ou esterificação, respectivamente, com um mono-álcool de cadeia curta, como metanol, na presença de catalisador (PINHO *et al.*, 2016).

A transesterificação consiste na reação química do óleo ou gordura, essencialmente constituído de triacilglicerídeos, com um mono-álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, levando à formação de mono-ésteres (conhecidos como biodiesel) e glicerina. Já a esterificação consiste na reação de ácidos graxos com mono-álcoois na presença de catalisadores, levando à formação de mono-ésteres (conhecidos como biodiesel) e água. O processo de hidroesterificação consiste em duas etapas consecutivas: hidrólise e esterificação. Na etapa de hidrólise, os triacilglicerídeos presentes, ao reagir com água, são transformados em ácidos graxos e glicerol. Na sequência, os ácidos graxos são isolados por centrifugação e, então, esterificados para produzir biodiesel e água (SUAREZ, 2015).

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Dentre estes os alcóxidos são mais ativos. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente empregados (LOBÔ *et al.*, 2009).

Várias pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, básicos, ácidos e enzimáticos, para a transesterificação de óleos e gorduras, buscando as vantagens como a possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, pois os catalisadores heterogêneos são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes (LOBÔ *et al.*, 2009). A Tabela 1 apresenta as principais características de algumas das tecnologias para a produção de biodiesel.

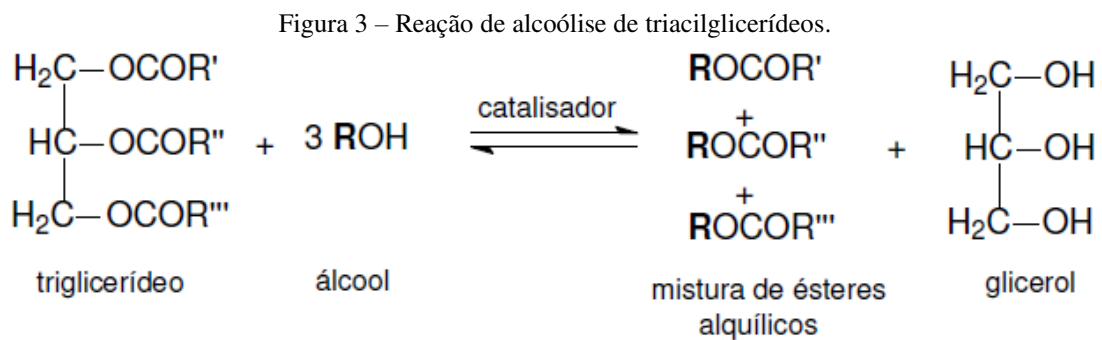
Tabela 1 – Comparação entre as principais tecnologias de produção de biodiesel.

Tecnologia	Características principais
Transesterificação com catálise homogênea	<p>Básica: requer matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres (AGL) e água.            Ácida: insensível ao teor de AGL e de água na matéria-prima. Possibilita esterificação/transesterificação.            Altas taxas de reação com altos rendimentos em éster (&gt;96%) (Básica).            Reação ocorre em condições brandas.            Exige etapas para separação e purificação dos produtos com geração de efluentes que necessitam tratamento.            Excesso de metanol deve ser recuperado e reutilizado.            Corrosão (Ácida).</p>
Transesterificação com catálise heterogênea	<p>Básica: requer matéria-prima com baixo teor de AGL e água.            Ácida: insensível ao teor de AGL e de água na matéria, maiores razões álcool/óleo, alta concentração de catalisador e maiores temperaturas.            Relativamente fácil a separação do catalisador dos produtos e purificação dos produtos.            Menor quantidade de equipamentos quando comparada com a catálise homogênea.            Presença de água pode contribuir para a desativação do catalisador/possibilidade de lixiviação das espécies ativas.            Não corrosivo.            Mínima geração de efluentes.            Excesso de metanol deve ser recuperado e reutilizado (demanda energia).            Catalisador pode ser reutilizado e regenerado.</p>
Transesterificação enzimática	<p>Reação ocorre em condições brandas            Menores taxas de reação.            Possibilidade de desativação das enzimas na presença do álcool.            Não necessita de etapas de neutralização dos produtos/ separação dos produtos mais simples.            Exige poucos equipamentos.            Possibilidade de reutilização e regeneração das enzimas.            Alto preço das enzimas.</p>
Transesterificação em condições supercríticas (não catalítica)	<p>Matéria prima: maior flexibilidade: pode conter de AGL e água.            Altas taxas de reação com altos rendimentos em ésteres.            Menos etapas de separação e fácil purificação dos produtos. Glicerina com maior pureza.            Excesso de metanol pode ser reciclado.            Pouca quantidade de equipamentos, porém onerosos.            Opera em altas condições de temperatura e pressão (alta demanda de energia).</p>
Hidroesterificação	<p>Alta flexibilidade de matérias-primas.            Uso da catálise heterogênea.            Maior taxa de reação.            Menor quantidade de metanol no processo.            Tem como subproduto a água.            Produtos obtidos com maior pureza.            Não requer tratamento de efluentes.            Poucos equipamentos.</p>

Fonte: SUAREZ *et al.* (2016).

### 2.1.2.1 Transesterificação

A transesterificação, também denominada alcoólise, é um termo geral que descreve uma importante classe de reações orgânicas onde um éster reage com álcool em excesso e é transformado em outro éster através da troca do resíduo alcoila. Esta reação é reversível e pode ser acelerada consideradamente e ter seu rendimento aumentado utilizando um catalisador. Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, sendo os mais utilizados o metanol e o etanol, na presença de um catalisador que pode ser uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, conforme pode ser observado na Figura 3. O processo geral é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários (GERIS *et al.*, 2007).

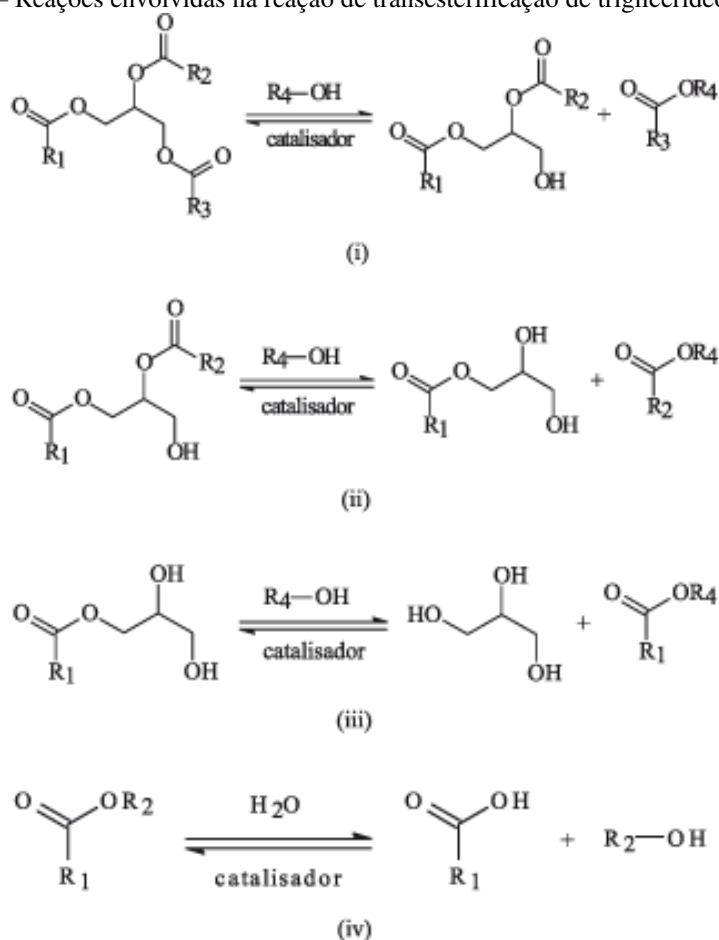


Fonte: GARCIA (2006).

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (ver reações i a iii da Figura 4). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações i, ii e iii (Figura 4) exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento do rendimento em mono-álcoois. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois), conforme ilustrado na reação iv da Figura 4. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (SUAREZ *et al.*, 2007).



Figura 4 – Reações envolvidas na reação de transesterificação de triglicerídeos.



FONTE: SUAREZ *et al.* (2007).

Por sua vez, o álcool é considerado o agente de transesterificação e este pode conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico (metanol) e etílico (etanol) figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais frequentemente empregados no processo (CANDEIA, 2008).

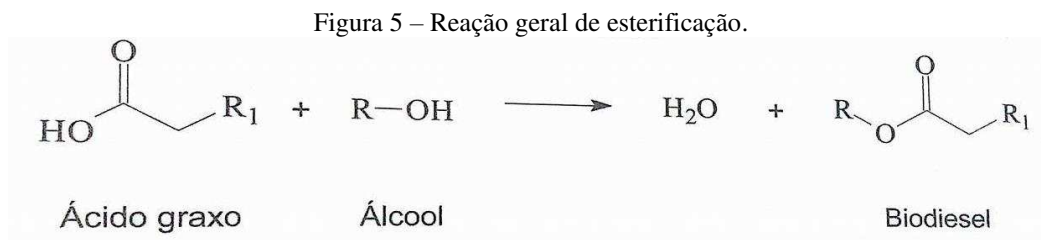
A reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo:álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo de reação (CANDEIA, 2008).

#### 2.1.1.2 Esterificação

A reação de esterificação difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres ao invés de triglicerídeos, mas se assemelham ao utilizar alcoóis de baixo peso molecular, como o metanol e o etanol. Apenas catalisadores ácidos podem ser utilizados para a reação de esterificação, uma vez que o uso de catalisadores básicos levaria à neutralização dos mesmos pela acidez da matéria-prima, gerando sabões (GONZALES, 2008).

A esterificação de ácidos graxos é uma rota viável por apresentar algumas vantagens em comparação à transesterificação, como: (i) menor exigência de pureza das matérias-primas e (ii) a maior simplicidade da etapa de purificação do biodiesel, o que acarreta em menores custos. Porém, quando a matéria-prima conter uma mistura de triacilglicerídeos e ácidos graxos em teores significativos, ocorrerá uma reação paralela de hidrólise do triéster devido à presença de água, formando ácidos graxos e glicerol (SUAREZ *et al.*, 2015).

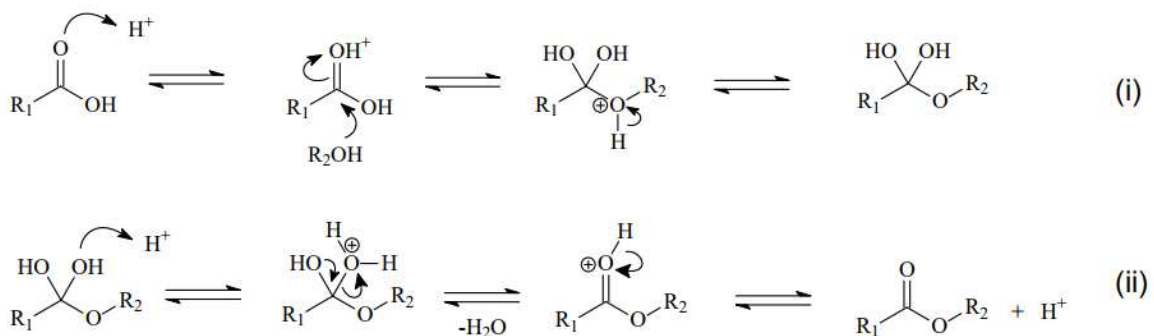
A reação de esterificação envolve a reação de um ácido graxo com álcool, na presença de um catalisador ácido, produzindo um éster e água (SUAREZ *et al.*, 2015), conforme é representado na Figura 5.



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

O ácido de Brønsted (usualmente HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) protona reversivelmente moléculas do ácido carboxílico que ficam extremamente suscetível ao ataque de um nucleófilo fraco, como um álcool, formando um intermediário tetraédrico (reação i da Figura 6). Este intermediário sofre outra protonação, conforme a reação (ii) da Figura 6, então a saída de uma água forma o éster como produto (ALVES, 2011).

Figura 6 – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos em meio ácido.



Fonte: ALVES (2011).

## 2.2 CATÁLISE

A catálise é a chave para as transformações químicas, pois muitos processos industriais requerem a utilização de catalisadores em suas reações. A definição de catalisador aceita até

hoje deve-se a Ostwald (1895): "um catalisador acelera uma reação química sem afetar a posição do equilíbrio." Os catalisadores são substâncias capazes de direcionar e acelerar reações químicas termodinamicamente possíveis. Em teoria, um catalisador ideal não seria consumido, mas este não é o caso na prática. Devido a reações concorrentes, o catalisador sofre alterações químicas, e a sua atividade torna-se mais baixa (desativação do catalisador). Assim, os catalisadores devem ser regenerados ou eventualmente substituídos (HAGEN, 2006).

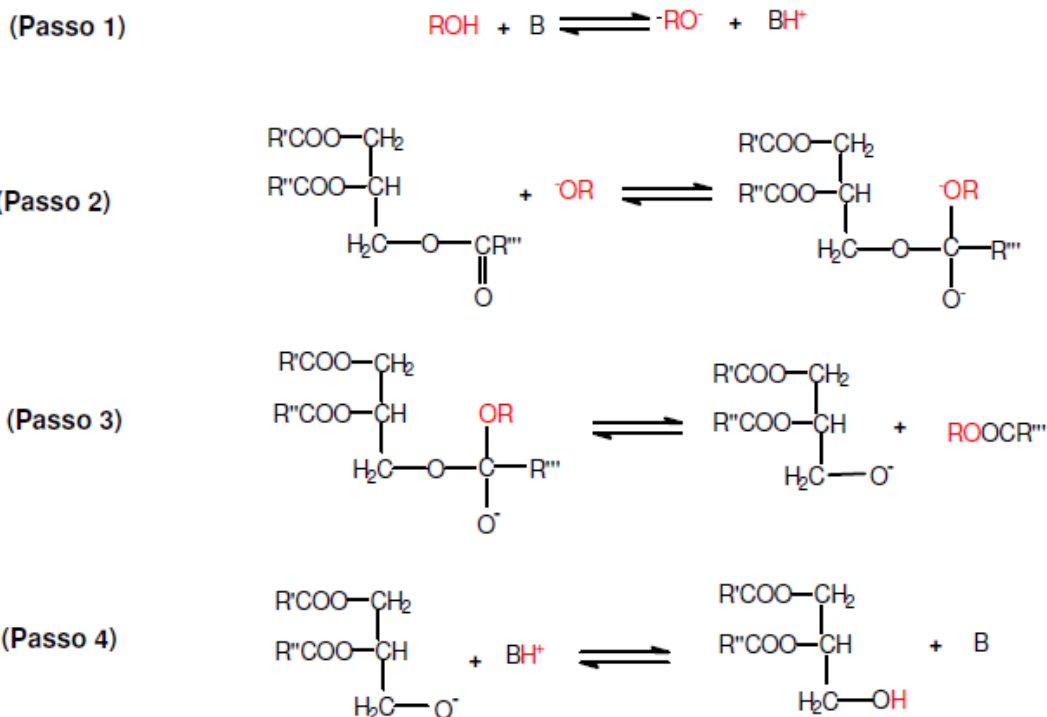
Os catalisadores são geralmente classificados em três grupos principais: catalisador homogêneo, catalisador heterogêneo e biocatalisador. Ambos os catalisadores homogêneos e heterogêneos são classificados em dois grupos, catalisadores ácidos e básicos. Na produção de biodiesel é necessária a utilização de um catalisador apropriado para acelerar o processo de reação. A utilização de catalisadores homogêneos proporciona uma taxa de conversão elevada, sendo o tipo mais utilizado na industrial pelo seu baixo custo, porém ocorrem algumas reações secundárias indesejadas (tais como saponificação hidrólise e corrosão), tornando-as desfavoráveis para produção de biodiesel. Além disso, o catalisador forma uma única fase com o produto e não pode ser reaproveitado, e para separá-lo é necessária uma grande quantidade de água para purificar o biodiesel. Por isso, investigações com catalisadores heterogêneos têm sido realizados, pois podem ser removidos facilmente ao final da reação (SOLTANI *et al.*, 2017).

### 2.2.1 *Produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina*

Nos processos industriais, que utilizam a transesterificação, é largamente utilizada a rota alcalina homogênea, pois o rendimento da transesterificação catalisada por base é elevado, ocorrendo a reação mesmo em temperatura ambiente e são menos corrosivos que os catalisadores ácidos (GARCIA, 2006).

O catalisador é uma base forte de Brønsted, usualmente, hidróxidos ou alcóxido de sódio ou potássio. Nos casos em que são usados hidróxidos de sódio ou potássio, ocorre a reação prévia dessas bases com o álcool, gerando o alcóxido correspondente e uma molécula de água (SUAREZ, 2015). Na Figura 7 é mostrado o mecanismo de transesterificação catalisado por bases.

Figura 7 – Mecanismo de transesterificação catalisada por base.

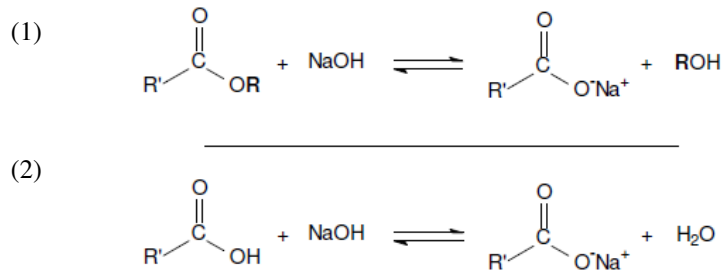


Fonte: GARCIA (2006).

O primeiro passo é a reação de uma base com álcool, produzido o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triacilglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diacilglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diacilglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (GARCIA, 2006).

Um dos maiores problemas relacionados à transesterificação em meio alcalino é a inevitável produção de sabões, tanto pela neutralização de ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos triacilglicerídeos (Figura 8). Sendo assim, os teores de acidez e umidade devem ser substancialmente reduzidos para que haja viabilidade técnica para produção de biodiesel através desta rota reacional, uma vez que quanto maiores os percentuais de acidez e umidade, menores os rendimentos (DOMINGOS, 2010).

Figura 8 – Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação alcalina de óleos vegetais: saponificação e (2) neutralização de ácidos graxos livres.



Fonte: Adaptado de DOMINGOS (2010).

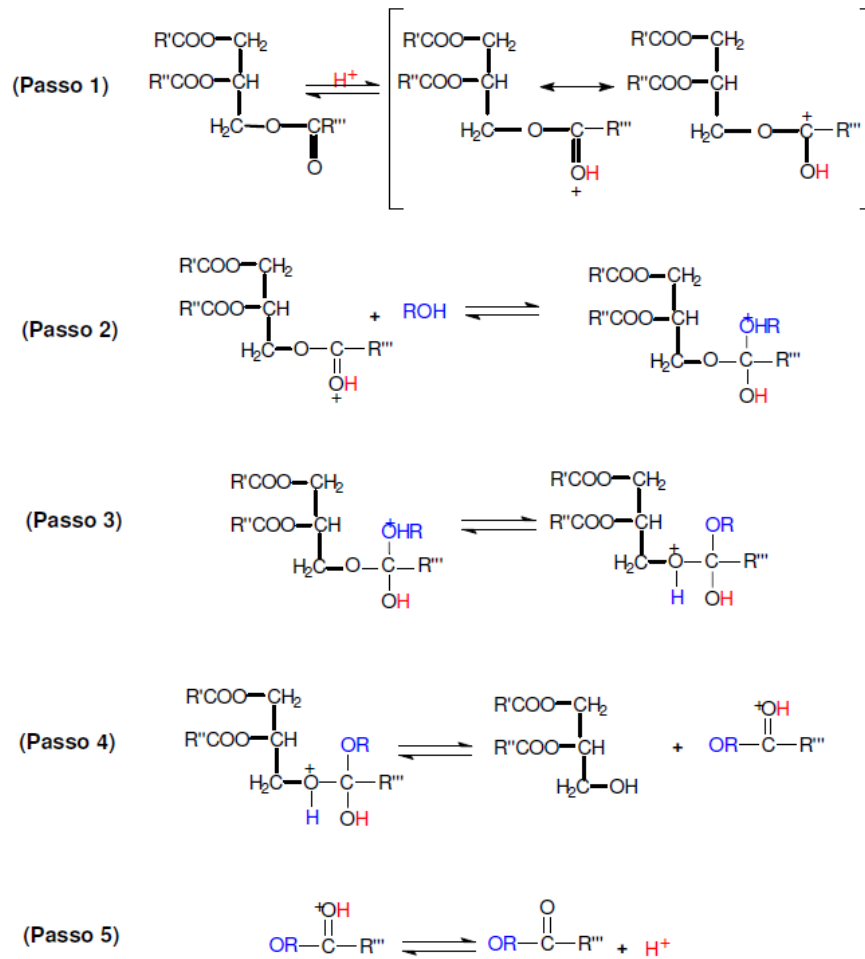
### 2.2.2 Produção de biodiesel via catálise homogênea ácida

A catálise homogênea ácida conduz a reação de esterificação, utilizando ácidos de Brønsted como catalisadores, dentre os quais incluem-se o HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (anidros) e ácidos sulfônicos. Embora a transesterificação via catálise ácida ocorra muito mais lentamente que via catálise alcalina é uma das rotas reacionais mais recomendadas para processamento de matérias-primas que apresentem teores de acidez e umidade relativamente elevados, tais como óleos residuais. (DOMINGOS, 2010; GARCIA, 2006; SUAREZ, 2015). O mecanismo de transesterificação catalisada por ácido está esquematizado na Figura 9.

O primeiro passo é a ativação da carbonila, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intermolecular, o que permite a eliminação do diglicerídeo (grupo abandonador). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado. Diglicerídeo e monoglicerídeo são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (GARCIA, 2006).

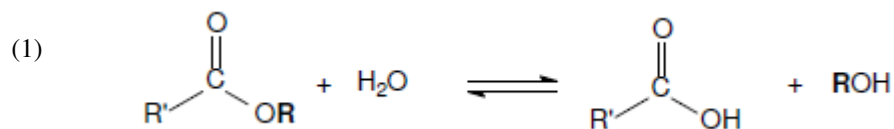
Uma reação indesejada nesse processo é a formação de ácidos carboxílicos a partir da hidrólise dos triglicerídeos, ou do éster formado. Essa reação secundária ocorre quando existe a presença de água na mistura reacional (Figura 10). Isto sugere que uma transesterificação catalisada por ácido deve ser realizada na ausência de água, a fim de evitar a formação competitiva de ácidos carboxílicos que reduzam os rendimentos de ésteres de alquilo (SCHUCHARDT, 1998).

Figura 9 – Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido.



Fonte: GARCIA (2006).

Figura 10 – Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação ácida de óleos vegetais: (1) hidrólise.



Fonte: GARCIA (2006).

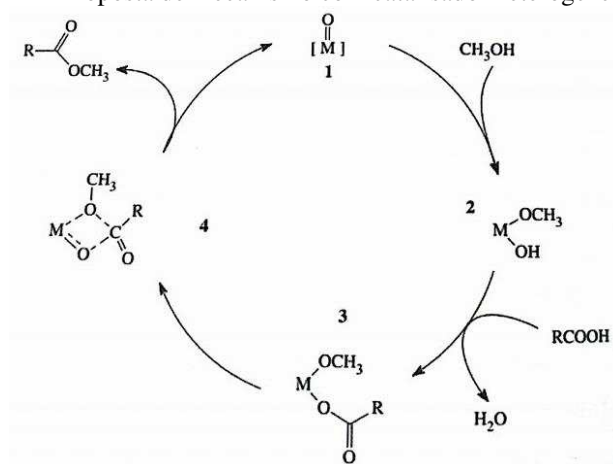
### 2.2.3 Produção de biodiesel via catálise heterogênea

O processo considerado ideal para a produção de biodiesel deveria não desativar nem consumir o catalisador, que ao mesmo tempo deveria ser fator determinante para eliminar a necessidade de numerosas etapas de purificação dos produtos finais. O emprego de catalisadores sólidos com intuito de aprimoramento do processo de produção de biodiesel é considerado como alternativa mais promissora (DOMINGOS, 2010).

A acidez de Lewis está comumente associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, particularmente os de transição, por meio da capacidade de seus orbitais d incompletos em receber elétrons. Neste caso, é desejável, que os sítios de Lewis tenham a capacidade de interagir com a carbonila de triacilgliceróis e/ou ácidos graxos de modo a potencializar a ação de um nucleófilo (ataque nucleofílico) sobre o carbono da carbonila e, depois de realizado o ciclo catalítico, que a acidez do sítio de Lewis não seja forte o suficiente para dificultar a dessorção das moléculas graxas da superfície. No caso dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry, o ato de ceder prótons muitas vezes é acompanhado por fenômenos de lixiviação da espécie catalítica. Neste contexto, o aspecto heterogêneo do catalisador é discutível, pois, mesmo que possa ser recuperado e reutilizado várias vezes a reação catalisada por ácidos de Brønsted-Lowry é realizada em meio homogêneo (CARVALHO, 2011).

Óxidos metálicos têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel em reação de esterificação de ácidos graxos, cujo mecanismo está representado na Figura 11. O óxido metálico reage com o álcool como um ácido de Lewis e um eletrófilo ao mesmo tempo, levando a um intermediário no qual um alcóxido e um hidróxido permanecem coordenados ao metal. A seguir, o ácido graxo reage com o hidróxido, formando água e um grupo carboxilato, o qual permanecerá coordenado ao metal. Então, um ataque do alcóxido ao carbono da carboxila levará à formação de uma molécula de éster, regenerando o óxido (SUAREZ *et al.*, 2015).

Figura 11 – Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido.



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

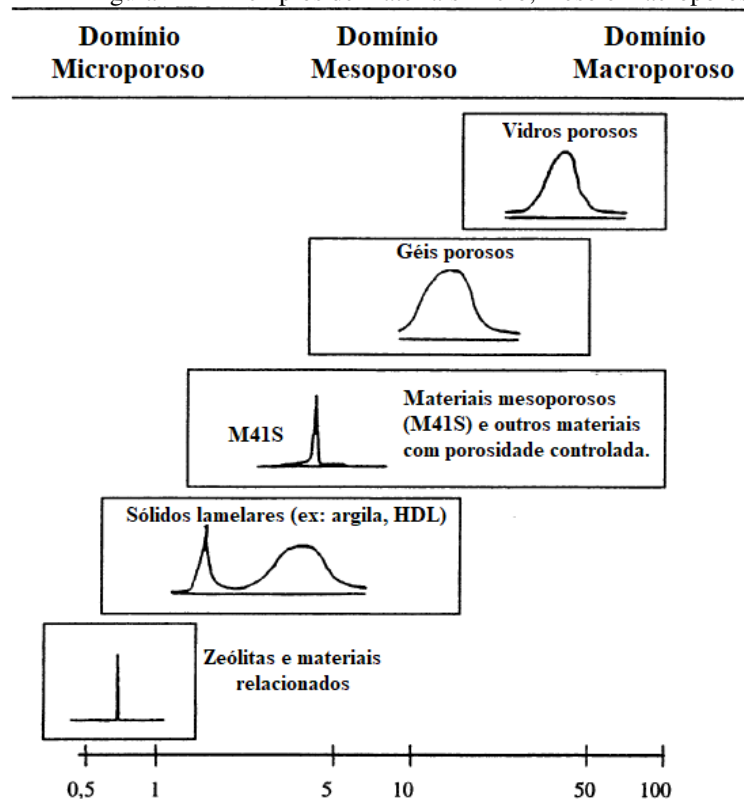
### 2.3 MATERIAIS POROSOS

A definição mais generalizada de um material poroso é um material de rede contínua e sólida, preenchido através de vazios. Um material pode ser reconhecido como poroso se seus

vazios internos podem ser preenchidos com gás, às vezes, os vazios podem ser preenchidos com um líquido ou até mesmo um sólido. A porosidade fornece materiais com menor densidade e maior área de superfície em comparação com materiais densos. Para a maioria das aplicações industriais, incluindo separação, catálise e biorreatores, materiais porosos podem desempenhar um papel fundamental (PAL *et al.*, 2013).

Com base na nomenclatura da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados em três tipos pelo seu tamanho: microporoso, mesoporoso e macroporoso, que consistem de poros com diâmetros inferiores a 2 nm, entre 2 e 50 nm e mais de 50 nm, respectivamente (Figura 12) (SOLIE-ILLIA, 2002).

Figura 12 – Exemplos de materiais micro, meso e macroporoso.



Fonte: Adaptado de SOLIE-ILLIA (2002).

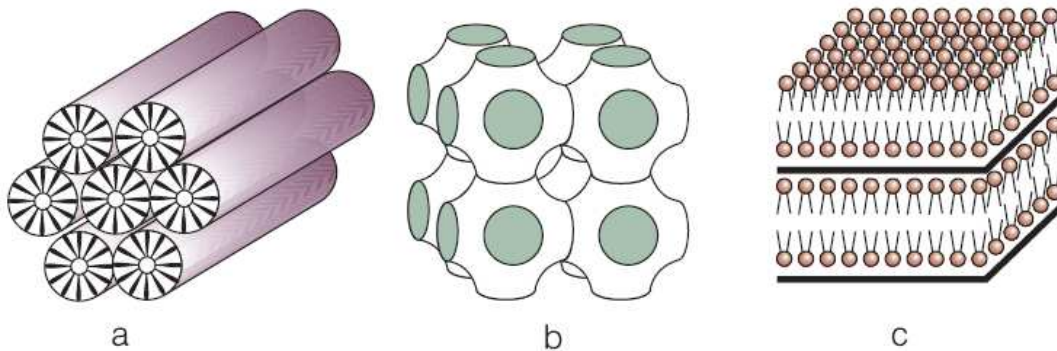
A principal desvantagem dos materiais microporosos é sua baixa transferência de massa por causa de uma capacidade insuficiente para adsorver reagentes. O canal dos materiais macroporosos proporciona uma alta penetração de partículas de hóspede nos locais ativos devido à alta transferência de massa que reduz o aspecto de seletividade. Os materiais mesoporosos possuem uma grande área superficial, diâmetro médio dos poros e composição de parede controlável que são capazes de capturar reagentes de grande tamanho nos canais mesoporosos. Propriedades físico-químicas e estabilidade térmica são duas características



consideráveis de materiais mesoporoso que diferenciá-los de outros tipos de materiais porosos (SOLTANI *et al.*, 2017).

As peneiras moleculares mesoporosas representam uma nova classe de materiais inorgânicos, reconhecidos pela primeira vez por cientistas da Mobil Corporation. Esta classe de materiais mesoporosos, conhecida como a família M41S, pode possuir estruturas mesoporosas hexagonais (MCM-41), cúbicas (MCM-48) e não lamináveis (MCM-50), como apresentadas na Figura 13. Devido à sua elevada área superficial e grande acessibilidade ao sistema de poros, eles são promissores como catalisadores para muitos processos petroquímicos. A estrutura mais popular da família M41S, MCM-41, representa uma ordenação hexagonal de canais cilíndricos (ou hexagonais) constituídos por sílica amorfa (ARAUJO *et al.*, 1999).

Figura 13 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. a. hexagonal; b. cúbica; c. lamelar.



Fonte: MASCARENHAS (2001).

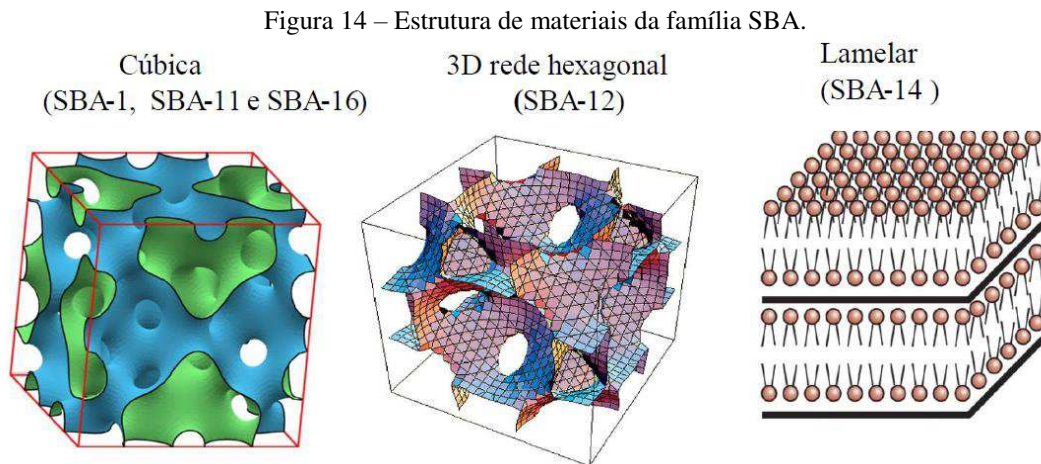
Modificando as condições de síntese, a fonte de sílica e o tipo de surfactante utilizado, outros materiais mesoporosos foram sintetizados com estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica e mesoestruturas diferentes daquelas da família M41S. Pesquisadores da Universidade da Califórnia - Santa Bárbara EUA obtiveram estruturas de sílica mesoporosa hexagonais bem ordenadas, SBA (Ácido Santa Barbara), com tamanhos de poro uniformes e ajustáveis de tamanho grande (até 30 nm), utilizando copolímeros de blocos anfifílicos como agentes de moldagem. A estabilidade térmica destes materiais mesoporosos estava fortemente relacionada com a sua espessura de parede e o precursor de sílica utilizado durante a síntese (TAO *et al.*, 2006).

#### 2.4 PENEIRA MOLECULAR SBA-15

Peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. O efeito de peneiramento molecular

é a distinção de moléculas baseada nas dimensões moleculares. Esta propriedade resulta tão somente da estrutura cristalina rígida desses materiais, com poros de dimensões homogêneas e periodicamente distribuídos. Por causa dessa relação estrutura-discriminação e do fato de que hoje são conhecidas várias estruturas sem análogos naturais e várias composições diferentes de aluminossilicatos e aluminofosfatos, os materiais sólidos porosos com uma estreita distribuição de dimensões de poros são atualmente conhecidos, coletivamente, como peneiras moleculares (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Diferentes materiais com uma diversidade de arranjos periódicos foram sintetizados e denominados como Ácidos Santa Barbara. Uma grande variedade de materiais SBA tem sido relatada na literatura, como SBA-1 (cúbica), SBA-11 (cúbica), SBA-12 (em 3D rede hexagonal), SBA-14 (lamelar), SBA-15 (2D hexagonal) e SBA-16 (gaiolas cúbicas estruturadas). O SBA-15 tem atraído muita atenção devido às suas características desejáveis e atualmente tem sido o material da família SBA mais estudado (RODRIGUES, 2014). A Figura 14 mostra a estrutura de alguns materiais da família SBA.

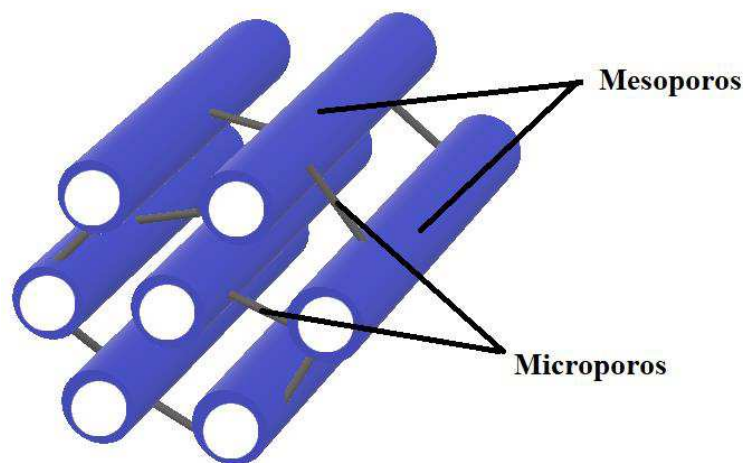


Fonte: Adaptado de RODRIGUES (2014).

Em 1998, Zhao *et al.* relataram a síntese de um material de sílica amorfa que ficou conhecido como SBA-15, com estrutura mesoporosa hexagonal bem ordenada, com tamanhos de poro uniformes, grandes e ajustáveis de até 300 Å (30 nm), que são obtidas utilizando blocos de copolímeros anfifílicos que funcionam como agentes direcionadores de estrutura. Em particular, os copolímeros triblocos poli(óxido de alquilenos) tais como poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) são bons candidatos à agente direcionador de estrutura devido às suas propriedades de ordenação mesoestrutural, caráter anfifílico, disponibilidade comercial de baixo custo e biodegradabilidade. Tetraetilortosilicato

(TEOS), tetrametilortosilicato (TMOS) e tetrapropilortosilicato (TPOS) são fontes adequadas de sílica para a preparação de SBA-15. Utilizando condições ácidas ( $\text{pH} \approx 1$ ) e concentrações diluídas de copolímero tribloco, o SBA-15 foi sintetizado com alto ordenamento (padrão de DRX de quatro a sete picos), mesoporos organizados num sistema bidimensional (2D) hexagonal ( $\text{p}6\text{mm}$ ), apresentando microporos. Suas paredes de sílica amorfa podem ter espessura na ordem de 31 a 64 Å (3,1 - 6,4 nm) (Zhao *et al.*, 1998). Na Figura 15, apresenta-se um esquema da estrutura porosa da SBA-15.

Figura 15 – Estrutura de uma SBA-15.



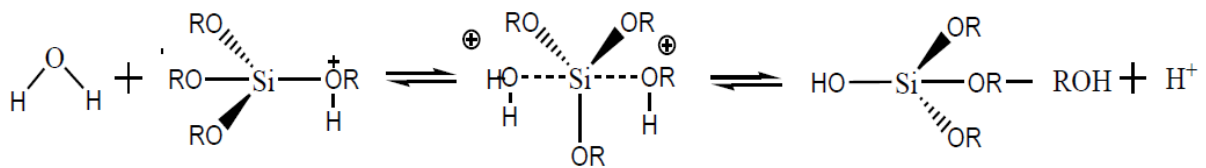
Fonte: Elaboração Própria.

#### 2.4.1 O processo sol-gel

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde promove-se as reações de polimerização. Nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares (FLORENTINO, 1995).

No mecanismo proposto baseado na hidrólise ácida o alcóxido é rapidamente protonado. A densidade eletrônica é retirada do silício, tornando-o mais eletrofílico e mais susceptível ao ataque da água. A molécula de água ataca pela "parte posterior" do alcóxido e adquire uma carga positiva parcial, sendo que o intermediário contém aparentemente o silício com número de coordenação cinco. Assim, a carga positiva do alcóxido protonado fica reduzida, livrando o correspondente álcool. Como regra geral, a inversão das configurações do alcóxido inicial e do produto hidrolisado, ocorre em reações de rearranjo com bons grupos abandonadores como Cl- e OCOR-, cujos ácidos conjugados correspondendo a ânions protonados que têm pKa menor que 6. Para grupos abandonadores não tão eficientes como H ou OR, a retenção ou inversão da configuração pode ocorrer dependendo da natureza do catalisador e a polaridade do solvente (BRINKER e SCHERER, 1990). O processo de hidrólise em meio ácido pode ser visualizado na Figura 16.

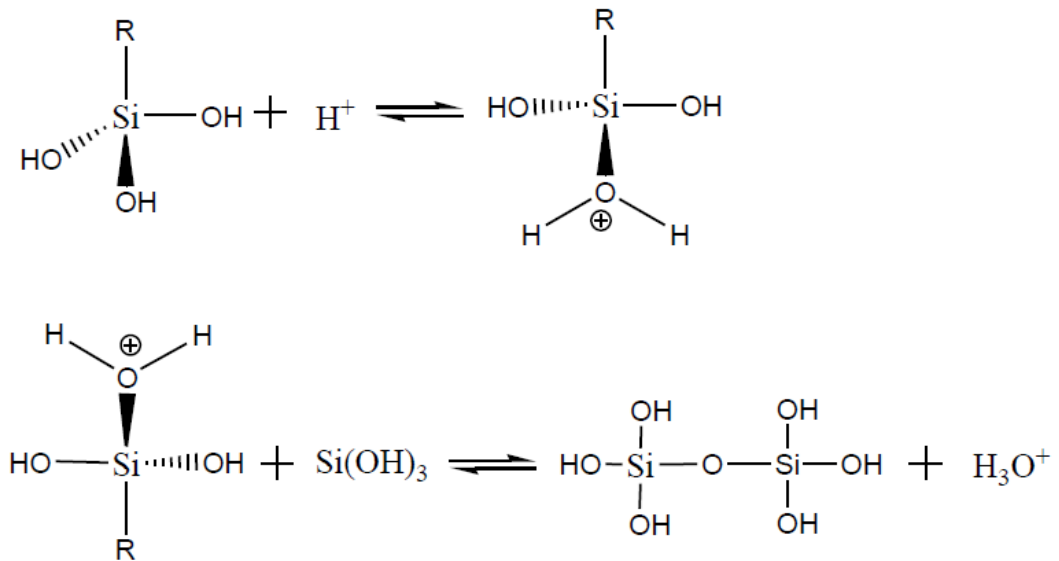
Figura 16– Mecanismo de hidrólise ácida na formação da sílica pelo processo *sol-gel*.



FONTE: COSTA (2012).

Na etapa de condensação, acredita-se que ocorre a protonação de grupos silanóis. Isso faz com que o silício fique mais eletrofílico e susceptível ao ataque nucleofílico. As reações de condensação parecem ocorrer preferencialmente entre espécies neutras e silanóis protonados nos monômeros, nos grupos finais das cadeias. A reação de condensação também será influenciada por fatores estéreos. Substituintes no silício que reduzem o impedimento estéreo no estado de transição aumentam a cinética da condensação. A substituição de grupos eletronegativos (OR) por outros de menor eletronegatividade (OH) estabiliza a carga negativa do nucleófilo aniônico, envolvido na condensação por catálise básica e aumenta a cinética do processo. Razões similares levam a hipótese que a hidrólise e condensação pode desestabilizar o intermediário de carga positiva ou o estado de transição envolvido na condensação por catálise ácida e retardar a cinética de condensação (BRINKER e SCHERER, 1990). O mecanismo discutido para a condensação ácida é apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Mecanismo de condensação ácida na formação da sílica pelo processo *sol-gel*.

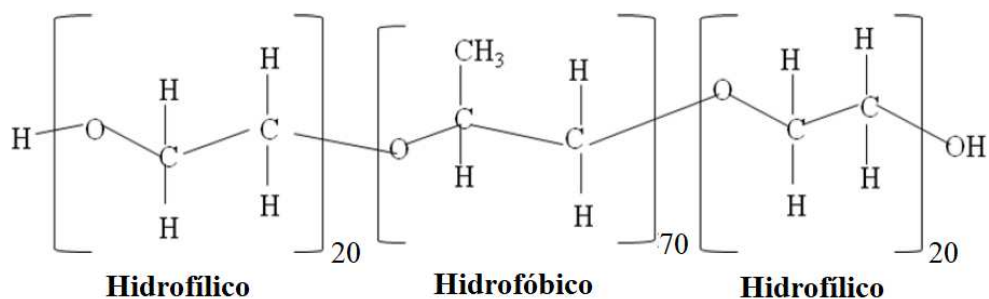


Fonte: COSTA (2012).

#### 2.4.2 Síntese da peneira molecular SBA-15

Na síntese da SBA-15 podem ser utilizados diferentes copolímeros; o mais usado é o poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (EO-PO-EO). É um polímero obtido pela polimerização simultânea de espécies monoméricas. Por serem anfifílicos, podem se comportar em muitos casos como surfactantes, formando micelas e fases cristalinas, líquido liotrópicos que apresentam moléculas organizadas, cuja ordenação é dependente da presença de um solvente e da concentração. O copolímero tribloco Pluronic P123 é o mais utilizado como agente surfactante. (SCHWANKE *et al.*, 2016). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 18.

Figura 18 – Estrutura química do (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>).



Fonte: Adaptado de RODRIGUES (2014).

Concentrações de copolímero são importantes para a formação do material desejado. Concentrações acima de 6 ou abaixo de 0,5% em massa propiciam a formação de sílica gel ou sílica amorfa, respectivamente (ZHAO *et al.*, 1998).

Existem vários copolímeros triblocos não iônicos sob a marca Pluronic. Todos eles consistem em cadeias de óxido de polietileno hidrofílico (PEO) e cadeias de óxido de polipropileno hidrofóbico (PPO). Existem vários Pluronic diferentes com pesos moleculares variáveis e relação PEO/PPO ( $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$ ). A notação para um copolímero tribloco Pluronic começa com uma letra seguida por dois ou três números. A letra descreve a aparência do polímero: F (flocos), P (pasta) ou L (líquido). Os primeiros um ou dois números multiplicados por 300 indica o peso molecular do bloco PPO e o último número da fração em peso de PEO. Assim, P123 é uma pasta com ~3600 g/mol de PPO e 30% em peso de PEO (JOHANSEN, 2010).

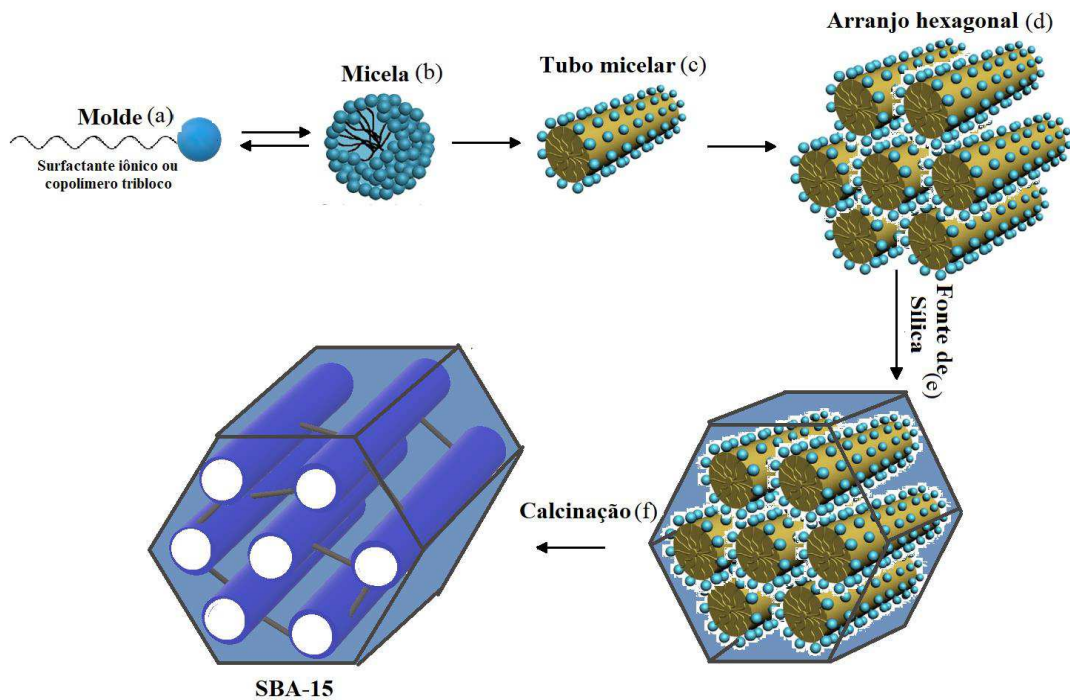
Além da presença do copolímero, outra condição de síntese requerida é o pH ácido, aproximadamente 1, responsável por produzir uma estrutura altamente ordenada com paredes grossas e uniformes, que conferem maior estabilidade hidrotérmica ao material. O tipo de ácido mais usado nas sínteses é o ácido HCl, muitas vezes usado na forma concentrada (37%) ou diluído, sendo que o uso de altas concentrações de ácido tem pouco efeito sobre a estrutura micelar, mas pode aumentar a degradação do precursor orgânico (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Vários tipos de precursores de sílica podem ser utilizados para obter a sílica mesoporosa. Os mais comuns são os alcóxidos, especialmente o ortosilicato de tetrametileno (TMOS) ou o ortosilicato de tetraetilo (TEOS), mas outros alcóxidos com cadeias de alquil mais longas podem ser usados (JOHANSEN, 2010). Neste trabalho, apenas TEOS foi usado como fonte de sílica.

A hidrólise de TEOS precisa de um catalisador ácido ou básico, e a taxa de hidrólise é diretamente proporcional à concentração de ácido ou base. Em geral, as cadeias de alquil curto hidrolisam-se mais rapidamente do que as cadeias longas. A hidrólise e a gelatação ocorre simultaneamente.  $\text{H}_3\text{O}^+$  aumenta a taxa de hidrólise enquanto  $\text{OH}^-$  aumenta a taxa de gelatização, portanto, o pH adequado para síntese de SBA-15 é  $\leq 2$ , a hidrólise é rápida, mas a polimerização é lenta. Na presença de álcoois, a taxa de hidrólise de TEOS é reduzida. Isso pode ser usado para controlar as morfologias da SBA-15 (JOHANSEN, 2010). Na Figura 19 apresenta-se o mecanismo de síntese da peneira molecular SBA-15.



Figura 19 – Mecanismo de síntese da SBA-15.



Fonte: O autor (2018).

O mecanismo LTC (Liquid crystal templating) é baseado, principalmente, no uso de agentes direcionadores de estrutura (surfactante) como moldes (Figura 19.a). A região hidrofílica é chamada de grupo principal ou "cabeça" e a região hidrofóbica é chamada de "cauda", que é composta por hidrocarbonetos. Em concentrações determinadas, os surfactantes organizam-se em micelas quando estão em solução. Fatores muito importantes, como pH, a razão entre a cabeça e a cauda do surfactante, a temperatura, a carga, fazem com que essas micelas tenham formas diferenciadas (SABILA, 2009). Neste trabalho, para a síntese da peneira molecular SBA-15 utilizou-se o direcionador Pluronic P123 que é solubilizado em solução aquosa de ácido clorídrico.

Em meio aquoso, essas moléculas tendem a reduzir a tensão superficial e minimizar a energia do sistema, formando, então, arranjos denominados micelas (Figura 19.b). A formação de agregados micelares ocorre quando a concentração ultrapassa à chamada concentração micelar crítica (CMC). A partir disso, as micelas esféricas são inicialmente formadas e o aumento da concentração de surfactante dá origem a estruturas cilíndricas, formando tubos micelares (Figura 19.c) (COSTA, 2012).

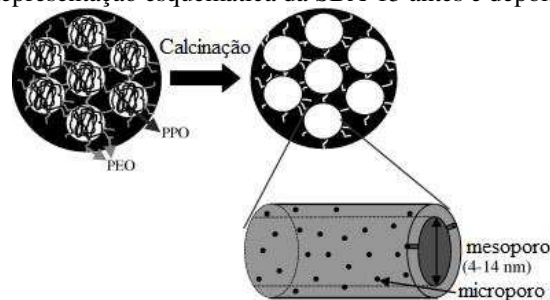
O empacotamento das moléculas surfactantes é determinado pelo equilíbrio entre três forças: a tendência da cadeia alquílica para minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas; as interações coulombianas entre os grupos hidrofílicos; e as energias de solvatação (SILVA, 2009). Desse modo é formado o arranjo hexagonal (Figura 19.d).

Após o arranjo hexagonal formado, acrescenta-se a fonte de sílica (Figura 19.e). A formação da sílica mesoporosa ocorre através de um fino balanço entre a sílica polimerizada e a interação entre sílica-micela. As espécies mais comuns usadas como monômeros na formação de sílicas mesoporosas são alcóxidos tetrafuncionais, como o tetraetilortosilicato que é hidrolisada em meio fortemente ácido e, posteriormente, passa a interagir com o grupo polar do surfactante e polimeriza-se ao longo do cilindro. O gel formado a partir das etapas anteriores é submetido a um tratamento hidrotérmico, onde ocorre a intensificação da condensação das espécies de sílica sobre a estrutura micelar do direcionador formando uma estrutura hexagonal de íons silicato-surfactante a qual dá origem à estrutura mesoporosa da SBA-15. (COSTA, 2015).

A etapa de cristalização pode ser modificada variando-se a temperatura (60 – 130°C), tempo (24 – 48h) e agitação. O tamanho de poros pode ser adaptado conforme temperatura/cristalização utilizado. O aumento da temperatura e o tempo de cristalização (100°C por 2 dias, por exemplo) fornecem ao material com boa organização hexagonal e maiores tamanhos de poros. (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Por fim ocorre a remoção do polímero utilizado com agente direcionador estrutural, através da calcinação com fluxo de ar (Figura 19.f). É após o processo de ativação que a forma e a curvatura dos poros se formam. Os microporos nas paredes dos mesoporos da SBA-15 originam-se dos blocos de óxido de polietileno (PEO) do copolímero enquanto os mesoporos são formados pela decomposição da parte óxido de polipropileno (Figura 20) (MEYNEN *et al.*, 2009).

Figura 20 – Representação esquemática da SBA-15 antes e depois da calcinação.



Fonte: Adaptado de MEYNEN, *et al.* (2009).

## 2.5 INCORPORAÇÃO DE HETEROÁTOMOS NA ESTRUTURA DA SBA-15

Materiais mesoporosos apresentam elevada área específica, sendo esta uma das razões para seu uso como suporte de metais que tenham atividade catalítica e/ou na adsorção seletiva. A parede dos materiais mesoporosos tem característica amorfa; dessa forma, a adição de metais



melhora seu desempenho catalítico e de adsorção, mas a incorporação desses metais na estrutura do material ainda apresenta muitos desafios. A maior dificuldade está em manter as propriedades estruturais do material (SCHWANKE *et al.*, 2016).

As rotas de incorporação podem ser divididas em procedimentos que buscam a incorporação de forma direta durante o processo de síntese do material. E os métodos em que o material é sintetizado na forma de silício e após pronto ocorrem com a incorporação do metal de interesse (SCHWANKE *et al.*, 2016).

A técnica de impregnação parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável. O suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. Quando a impregnação é feita com uma solução para preenchimento dos poros, conhecendo-se previamente o volume dos mesmos, denomina-se impregnação seca. Quando o suporte é um material pulverizado (pó), o volume necessário é significativamente maior que o volume dos poros e a impregnação é chamada impregnação úmida (SCHMAL, 2011).

A incorporação pelo método hidrotérmico ou síntese direta consiste na condensação do precursor do íon metálico junto com o precursor da espécie de silício na presença do surfactante antes da etapa de síntese hidrotérmica. O objetivo que se pretende é substituir isomorficamente na rede da sílica os átomos de silício pelos correspondentes íons metálicos (ARAÚJO, 2013).

## 2.6 DIÓXIDO DE CÉRIO (CeO<sub>2</sub>)

Os óxidos de terras raras têm sido amplamente investigados em catalisadores como promotores estruturais e eletrônicos para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores. O mais significativo dos óxidos de elementos de terras raras em catálise industrial é certamente o CeO<sub>2</sub>, devido as suas propriedades oxirredução e a sua elevada mobilidade de oxigênio (TROVARELLI *et al.*, 1999).

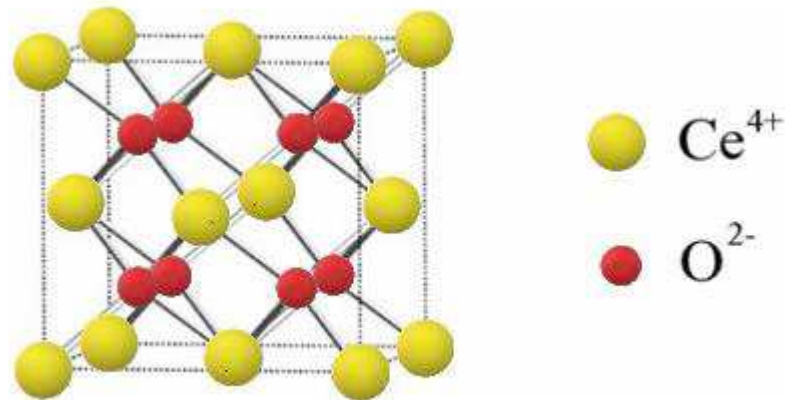
O elemento químico cério, está presente na classe dos lantanídeos, com número atômico 58. Juntamente com os elementos escândio e ítrio, constitui a família das terras raras, sendo o cério o mais abundante. Possui configuração eletrônica [Xe]4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>s<sup>2</sup>, é extremamente eletropositivo, porém apresenta baixo potencial de ionização, devido as suas ligações predominantemente iônicas. No tratamento de emissões automotivas, o óxido de cério, também conhecido, como céria, é um sólido não estequiométrico de duas fases, composto de óxido de Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup>, sendo que o Ce<sup>4+</sup> é o mais utilizado devido às suas propriedades de oxi-redução,

alta mobilidade de oxigênio e por ser um estabilizador térmico e estrutural (ISOLANI *et al.*, 2005).

O cério é eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas devido ao baixo potencial de ionização ( $3,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para a remoção dos três primeiros elétrons. O estado de oxidação mais estável deste elemento é o (+III). O cério trivalente tem propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com mesmo estado de oxidação, com exceção da sua fácil oxidação para  $\text{Ce}^{4+}$  e instabilidade em ar e água. O estado de oxidação (+IV) desse elemento também é estável, principalmente devido a sua configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ( $[\text{Xe}]4f^0$ ). Este elemento é o único lantanídeo, no estado tetravalente, estável em solução aquosa, porém a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais do íon  $\text{Ce}^{4+}$  sejam hidrolisados em soluções aquosas com mais facilidade que o íon  $\text{Ce}^{3+}$  e, em consequência disso, estas soluções são fortemente ácidas. No estado tetravalente, o cério é um agente oxidante forte e pode ser reduzido, por exemplo, por ácidos orgânicos, sais ferrosos, peróxidos de hidrogênio e outros compostos inorgânicos e orgânicos, uma vez que o potencial padrão de redução ( $E^0$ ) para o par  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  é de aproximadamente 1,6 V (com algumas variações dependendo do ânion e do meio). Apesar deste potencial, soluções aquosas contendo  $\text{Ce}^{4+}$  são estáveis, provavelmente por efeitos cinéticos. Em virtude dessas propriedades de óxido-redução, o cério é muito conhecido e utilizado em uma série de reações de síntese orgânica e de métodos analíticos (MARTINS, 2007).

O dióxido de cério é o composto de  $\text{Ce}^{4+}$  mais estável em virtude de sua estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita (grupo espacial Fm3m) (Figura 21). Tal estrutura confere a este óxido uma estabilidade maior que o sesquióxido,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , com cério trivalente (estrutura hexagonal). O dióxido de cério é um material isolante atraente devido à sua estabilidade química, alta permissividade relativa e estreita correspondência com o silício. O  $\text{CeO}_2$  pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação em ar ou meio que contém oxigênio; o óxido de cério não estequiométrico,  $\text{CeO}_{2-x}$  (x pode ser acima de 0,3), também pode ser obtido e neste caso, utilizam-se dopantes, tais como óxidos de outras terras raras, como por exemplo, Y ou La. A introdução desses elementos na rede cristalina do dióxido de cério faz com que ocorra uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio, sendo que a mobilidade do oxigênio depende do tipo de dopante empregado (MARTINS, 2007; SANTHA *et al.*, 2004).

Figura 21 – Estrutura fluorita do cério.



Fonte: Adaptado de FERREIRA (2011).

O dióxido de cério pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos. A formação de defeitos intrínsecos pode ocorrer devido a agitação térmica ou devido a exposição a atmosferas redutoras. Defeitos extrínsecos, por sua vez, são geralmente formados por impurezas ou pela introdução de dopantes aliovalentes na rede cristalina. Defeitos intrínsecos do tipo Schottky ou Frenkel gerados por agitação térmica ocorrem em concentrações muito pequenas, não provocando alterações consideráveis na estequiometria do óxido de cério. No entanto, um grande número de defeitos intrínsecos pode ser criado quando o  $\text{CeO}_2$  é exposto a atmosferas redutoras. Nestas condições, o cério tende a perder átomos de oxigênio para o ambiente, formando vacâncias na rede cristalina e induzindo a redução do estado de oxidação do cério de  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$ , para que a neutralidade elétrica da rede seja mantida. A dopagem do cério com óxidos de metais divalentes ou trivalentes, ou a presença de impurezas na rede cristalina, pode levar a formação de defeitos extrínsecos. Quando íons de valência 2+ ou 3+ são inseridos na rede do óxido de cério, a substituição de cátions  $\text{Ce}^{4+}$  pelos cátions dopantes pode ocorrer, induzindo a formação de vacâncias de oxigênio, característica que permite a mobilidade de íons através dos defeitos estruturais, para que o desequilíbrio de cargas seja compensado (FERREIRA, 2011).

As vacâncias de átomos de oxigênio provocadas na rede cristalina do  $\text{CeO}_2$ , pela remoção de oxigênio neutro, podem causar a redução de  $\text{Ce}^{4+}$  para o  $\text{Ce}^{3+}$  nos íons de cério adjacentes aos sítios vacantes. Acredita-se que essas vacâncias de oxigênio que se formam podem causar alta reatividade, pois levam ao esgotamento de oxigênio, deixando o íon  $\text{Ce}^{3+}$  empobrecido desse elemento (FARIAS, 2016).

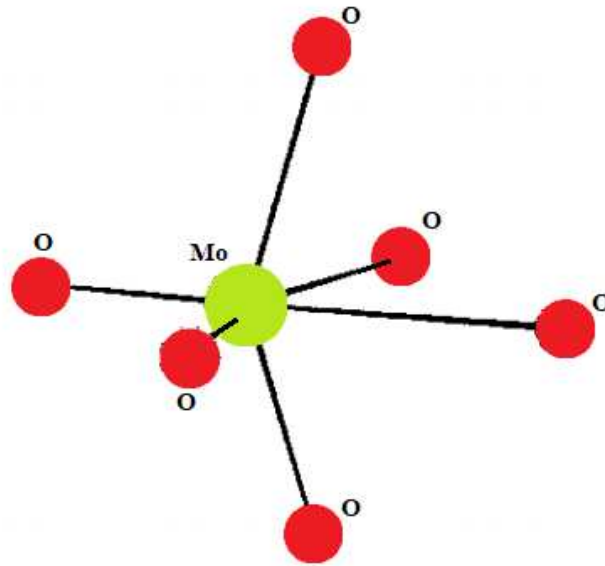
## 2.7 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO ( $\text{MoO}_3$ )

O molibdênio (Mo) é um metal de transição pertencente ao grupo 6B da classificação periódica e é caracterizado pela distribuição eletrônica  $[\text{Kr}]4d^55s^1$ . Seus estados de oxidação vão de II a VI, sendo o mais estável o VI. Materiais contendo molibdênio possuem ampla relevância na catálise heterogênea, onde o metal é utilizado em pequenas quantidades como catalisador, ou mesmo como componente deste (NOWAK; ZIÓLEK, 1999).

Os catalisadores de trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) estão associados a processos de redução e oxidação, uma vez que o alto estado de oxidação deste tipo de metal pode possibilitar a sua atuação tanto como sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted-Lowry, e tal característica, teoricamente, permite o uso destes na obtenção de biodiesel. Estes óxidos são amplamente empregados na indústria química em vários tipos de reações, tais como hidrodessulfurização (REN et al., 2008), hidrogenação (NARES et al., 2009), hidrogenitrogenação, hidrocrackeamento, etc. (ZHAO et al., 1996). Em virtude destas características químicas, a aplicação destes óxidos, como fases ativas, na obtenção de biodiesel apresenta-se como uma opção viável para a indústria de biocombustíveis. A presença destes sítios ácidos em  $\text{MoO}_3$  permite inferir que, teoricamente, a adição destes óxidos metálicos a estrutura de um suporte catalítico promoverá a reação de transesterificação e esterificação (BAIL, 2012; SILVA, 2011).

Em temperatura ambiente o  $\text{MoO}_3$  apresenta cor branca, esse óxido torna-se amarelo quando aquecido, devido ao aparecimento de defeitos na rede cristalina. O  $\text{MoO}_3$  tem uma estrutura lamelar quando se encontra em temperatura ambiente. Nesta estrutura seis átomos de oxigênio estão coordenados a cada átomo de molibdênio formando uma coordenação octaédrica distorcida (Figura 22). Os octaédros  $\text{MoO}_6$  são compartilhados pelas extremidades formando camadas bidimensionais. Um dos seis átomos de oxigênio na estrutura  $\text{MoO}_6$  não é compartilhado e o comprimento desta ligação Mo-O é muito curto (entre 1,67 a 2,33 Å). O mais curto contato entre as camadas O-O da estrutura  $\text{MoO}_3$  é formado entre esses tipos de átomos de oxigênio (SOUZA, 2007).

Figura 22 – Coordenação do oxigênio no octaedro MoO<sub>6</sub>.

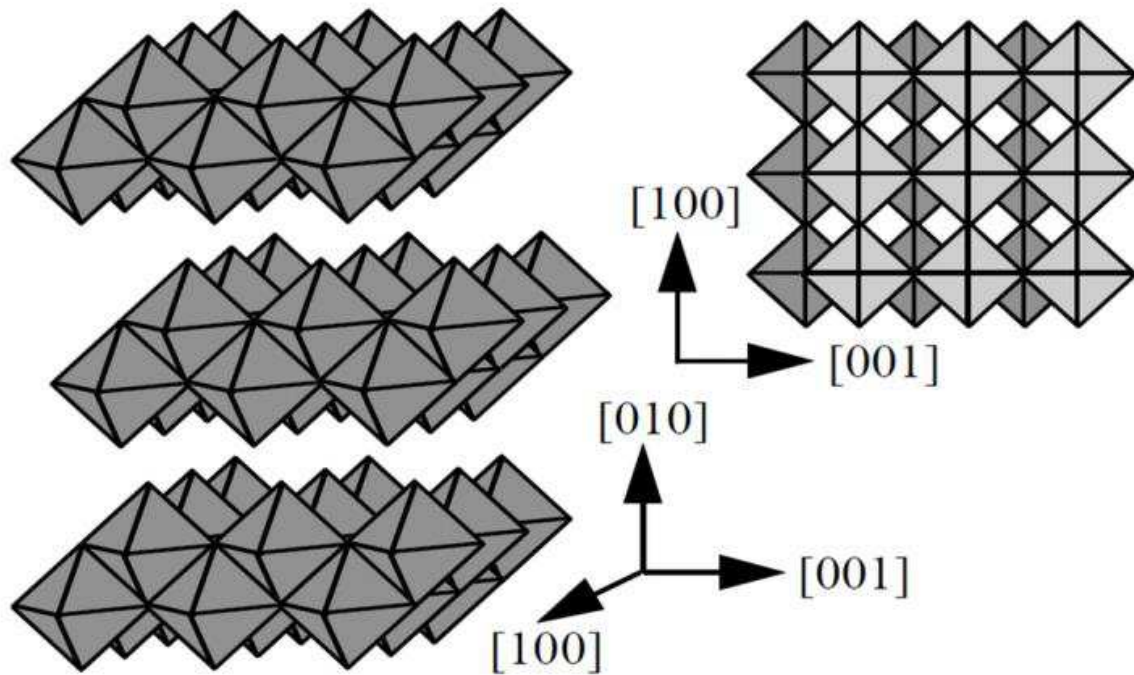


Fonte: Adaptado de SOUZA (2007).

O MoO<sub>3</sub> é encontrado principalmente em três fases cristalográficas, a ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>), a monoclinica ( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>) e a hexagonal ( $h$ -MoO<sub>3</sub>), sendo que todas essas estruturas possuem o MoO<sub>6</sub> octaedro como unidade básica (SILVA, 2014). A fase termodinamicamente estável é a ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) (SILVEIRA, 2010).

A fase ortorrômbica  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> é ilustrada na Figura 23, pertencente ao grupo espacial  $D_{2h}^{16}$  ( $Pbnm$ ) é uma estrutura lamelar característica dos óxidos metálicos. Cada camada é composta por duas redes de estruturas MoO<sub>6</sub> octaédricas conectadas pelos vértices que interagem pelas arestas ao longo do plano [0 0 1] para formar cadeias de MoO<sub>6</sub> em zig-zag. As camadas duplas adjacentes são ligadas ao longo do plano [0 1 0] somente por forças fracas de van der Waals, enquanto as interações internas entre átomos dentro das duplas camadas são dominadas por forte ligação iônica e covalente (BAIL, 2012; SILVEIRA, 2010; SUNU et al., 2013).

Figura 23 – Representação dos poliedros que foram a estrutura do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.



Fonte: BAIL (2012).

As aplicações dos óxidos de molibdênio são bastante variadas. Na área de catálise, o óxido de molibdênio é o principal componente de catalisadores de oxidação catalítica e de álcoois e é componente secundário em outros catalisadores de oxidação, como aqueles usados em desidrogenação de alcenos. Embora em muitos desses catalisadores, o MoO<sub>3</sub> seja usado em complexas misturas catalíticas, e em outros, é usado puro (SOUZA, 2007).

## 2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.8.1 Técnicas de caracterização dos materiais

#### 2.8.1.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG)

A termogravimetria é uma técnica quantitativa na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Nas curvas de TG registra-se a perda de massa da amostra, à medida que a mesma é submetida a aquecimento. A primeira e principal informação que a análise termogravimétrica fornece para os materiais mesoporosos à base de sílica é a temperatura necessária para que todo direcionador estrutural seja removido do catalisador, sendo essa informação utilizada no processo de calcinação. Este processo é realizado após a síntese e secagem do catalisador (SCHWANKE *et al.*, 2016).

A curva da primeira derivada da perda de massa em função do tempo ou da temperatura (DTG) representa a velocidade da perda de massa e essa curva mostra a temperatura em que ocorre a taxa máxima de velocidade (RIBEIRO *et al.*, 2004).

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de determinar a temperatura necessário para se remover completamente o direcionador P123 dos poros do material sintetizado, e também determinar as melhores condições de calcinação para a decomposição dos compostos nitrogenados presentes no sal do precursor metálico.

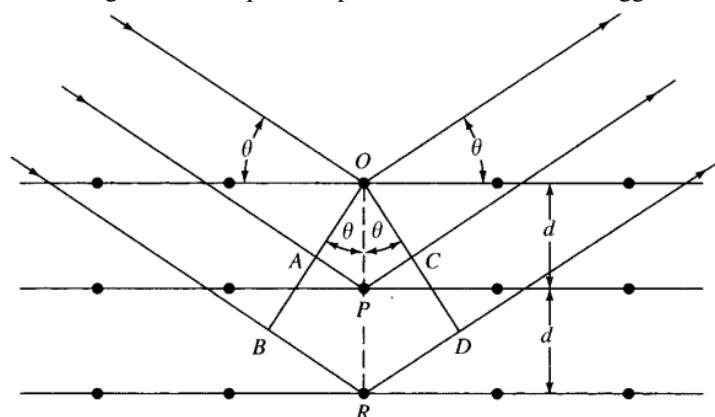
### 2.8.1.2 Difração de raios-X (DRX)

A caracterização por Difração de Raios -X pode ser considerada como uma das técnicas mais importantes na caracterização de peneiras moleculares, pois fornece informação do tipo de material formado. Quando a radiação incide em uma amostra, vai interagir com os elétrons, produzindo espalhamento. Essas interferências podem ser do tipo construtivas ou destrutivas; e como as distâncias entre os centros de espalhamento são semelhantes em ordem de grandeza do comprimento da onda da radiação, vai ocorrer o fenômeno de difração (HOLLER *et al.*, 2009).

A difração de Raios-X não se aplica somente à determinação da estrutura dos materiais. É utilizada frequentemente no laboratório para fazer a identificação de fases em amostra de material desconhecido, para análise quantitativa de fases, para a determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011).

Na Figura 24 é ilustrada a equação de Bragg, onde se ilustra o comportamento da radiação ao incidir num cristal em determinado ângulo ( $\theta$ ), e ao sofrer espalhamento como resultado da interação da radiação com átomos localizados em O, P e R (SCHWANKE, 2016).

Figura 24 – Esquema representativo da Lei de Bragg.

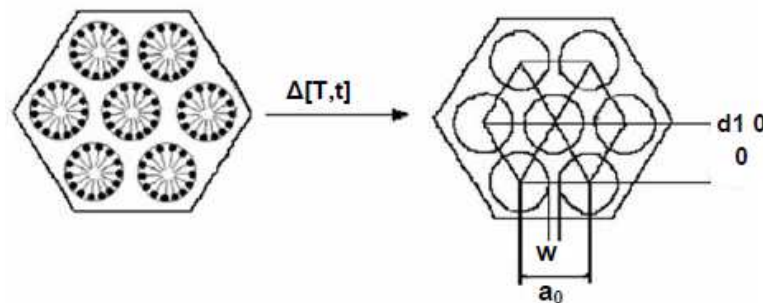


Fonte: HOLLER *et al.* (2009).

O método empregado para a análise de raios-X dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 é o método do pó proposto por Settle (1997). O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas está orientado de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida (Eq. 1). A identificação das fases ocorrem quando se observa a obtenção de três a cinco picos referentes aos planos (100), (110), (200), (210) e (300), na faixa de 0,5 a 3,0°. Estes planos são, segundo a literatura (ZHAO *et al.*, 1998), característicos de estruturas hexagonais dos materiais SBA-15 (QUINTELLA, 2009).

Na Figura 25 é possível visualizar uma representação de como se é determinada espessura da parede ( $W_t$ ), baseado na distância interplanar ( $d_{100}$ ) e o parâmetro de rede.

Figura 25 – Representação do arranjo hexagonal dos materiais mesoporosos.



Fonte: COSTA (2015)

### 2.8.1.3 Adsorção física de nitrogênio (Método BET)

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra damos o nome de adsorção (CIOLA, 1981). Podem-se distinguir duas classes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, conforme a natureza das forças envolvidas, adsorção física e adsorção química.

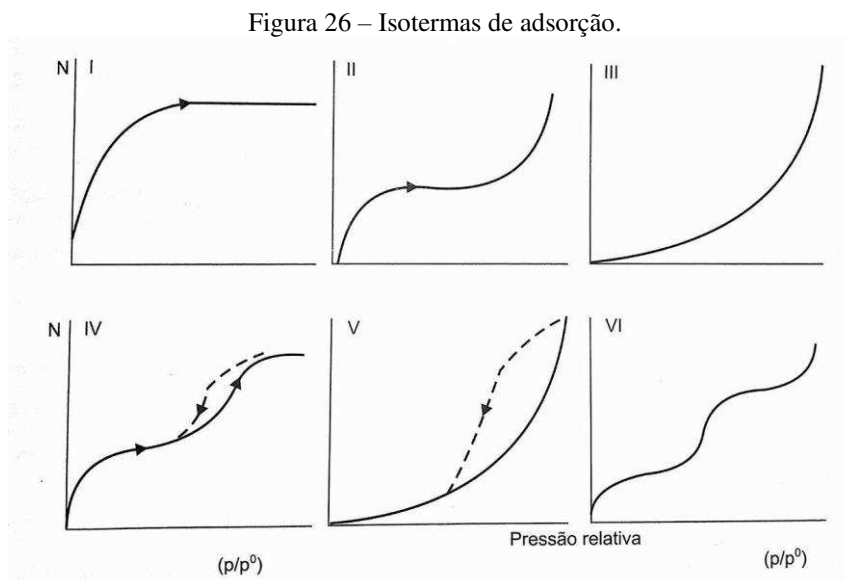
Na adsorção física, também denominada de fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato são relativamente fracos, envolvendo principalmente interações de Van der Waals, sendo um processo reversível, não específico, que ocorre normalmente com a deposição de mais de uma camada de adsorbato. Na adsorção física podem formar-se camadas mononucleares sobrepostas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (NOBREGA, 2001).



Os métodos de adsorção são importantes para a determinação de áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos ou não, aplicados na catálise heterogênea. Com estes métodos, pode-se determinar a textura do catalisador e a área ativa de metais suportados (SCHMAL, 2011).

A principal característica das peneiras moleculares é sua seletividade, proporcionada pela presença de diferentes tipos e tamanhos de poros. A adsorção física de gases é utilizada para caracterizar diferentes materiais micro e mesoporosos. A fisissorção de um gás em materiais porosos envolve forças de Van der Waals, que levam à condensação de um vapor e interações entre as fases: sólida e vapor condensado (fluido) e fluido-fluido (SCHWANKE, 2015).

A isoterma de adsorção é representada pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial  $P/P_0$ , para uma temperatura constante. Para caracterização textural da SBA-15, a técnica mais utilizada é a adsorção de  $N_2$  a 77K, onde isotermas de adsorção são geradas a partir de dados experimentais e estão relacionadas à quantidade de gás adsorvido a uma dada pressão, ou pressão relativa ( $P/P_0$ ) (GREGG e SING, 1982; SCHMAL, 2011). A maioria das isotermas de adsorção pode ser agrupada em 6 tipos característicos, conforme apresentado na Figura 26.



Fonte: SCHMAL (2011).

As isotermas de adsorção dessorção de nitrogênio para cada material específico, segundo QUINTELLA, 2009; SCHMAL, 2011; SOUSA, 2009, podem ser descritas como:

- Isoterma do tipo (I): É característica de materiais microporosos, geralmente observada em zeólitas e carvão ativado. A adsorção se dá a baixas pressões devido à forte interação

entre as paredes porosas e o adsorbato. Este processo é indistinguível do processo de formação da monocamada. Uma vez que os microporos são preenchidos a adsorção continua na superfície externa, seguindo o comportamento descrito para sólidos macro ou mesoporos.

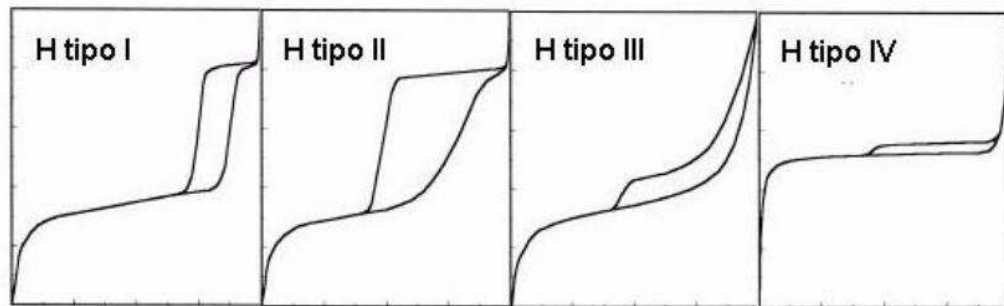
- Isoterma do tipo (II): Representa a fisissorção em múltiplas camadas sobre superfícies planas (geralmente não porosas). Neste tipo de isoterna a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamda de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Em pressões altamente relativa ocorre adsorção na multicamada até que na saturação seu número será infinito.
- Isoterma do tipo (III): São caracterizadas, principalmente por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.
- Isoterma do tipo (IV): É a mais frequente em catalisadores heterogêneos, representando adsorção em multicamada e condensação capilar em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um "loop" de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção.
- Isoterma do tipo (V): São características de interações fracas gás-sólido existindo pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas do tipo IV.
- Isoterma do tipo (VI): Mostra o comportamento de materiais não porosos, energeticamente não uniformes. Ocorrem em materiais ultramicroporosos.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (GREG e SING, 1982).

Os materiais do tipo SBA-15 possuem isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, e apresenta a presença de histerese do tipo H1, associada a condensação capilar e dessorção em mesoporosa cilíndricos como a extremidade aberta (SCHWANKE, 2016).

Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com  $P/P_0$  de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (Figura 27). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H tipo II). As histereses do tipo III e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

Figura 27 – Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.



Fonte: QUINTELLA (2009).

## 2.8.2 Técnicas de caracterização dos ésteres metílicos

### 2.8.2.1 Cromatografia gasosa

Na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro da coluna. Ao realizar-se uma separação por cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e injetada na coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo de fase móvel gasosa inerte, os gases são hidrogênio, nitrogênio e ar sintético. Em contraste, com muitos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito; sua única função é transportar o analito através da coluna. Na cromatografia gás-líquido baseia-se na partição do analito entre a fase móvel gasosa e uma fase líquida imobilizada na superfície de um material sólido inerte de recheio ou nas paredes de um tubo capilar. (SKOOG *et al.*, 2006).

### 2.8.2.2 Massa específica e viscosidade cinemática

A massa específica e a viscosidade cinemática são os parâmetros exigidos para biodiesel e diesel, por ser fundamental para as propriedades do combustível. Esses parâmetros afetam o

início da injeção, a pressão de injeção, e as características de pulverização de combustível, de modo que elas influenciam o desempenho do motor de combustão e emissões de escape. Em um motor diesel, o combustível é borrifado no ar comprimido, e atomizada em pequenas gotas perto da saída do bocal (ARAÚJO, 2011).

A massa específica é uma propriedade do combustível que afeta diretamente as características de desempenho do motor. Muitas características de desempenho, tais como o número de cetano e de valor de aquecimento, estão relacionadas com a densidade (ARAÚJO, 2011). No biodiesel, a densidade é diretamente proporcional ao comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Porém, o número de insaturações presentes na molécula, assim como a presença de impurezas como o álcool ou substâncias adulterantes influenciam nesse valor (LÔBO *et al.*, 2009).

A viscosidade cinemática é uma propriedade que influencia na operação de injeção do combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, que ocasionam o aumento da viscosidade que afeta a fluidez do combustível. Para os óleos vegetais e animais puros a viscosidade é 10 a 15 vezes maior que a viscosidade do óleo diesel (em torno de 3,0 m) e mesmo quando transesterificados este valor embora diminua bastante ainda é aproximadamente o dobro do óleo diesel, proveniente dos seus altos pesos moleculares (CUNHA, 2008).

#### 2.8.2.3 Índice de acidez

O índice de acidez, a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) requerida para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 g de amostra. É a medida direta da quantidade de ácido graxo livre presente no B100 ou de ácido utilizado como catalisador. O valor de acidez pode aumentar como o tempo e estocagem pelo contato do biodiesel com água. Esse parâmetro precisa ser bem controlado para evitar deterioração de certos componentes do motor (GARCIA, 2006).

## 2.9 ESTADO DA ARTE

Costa (2014) sintetizou a peneira molecular SBA-15 por meio do método hidrotérmico proposto por Zhao *et al.* (1998) utilizando diferentes proporções de co-solvente etanol com a finalidade de melhorar a organização estrutural do material. A adição do etanol na síntese proporcionou obter um material com um maior parâmetro de arranjo hexagonal e maior tamanho de poro.

DAI *et al.* (2007) sintetizou a peneira molecular SBA-15 incorporada com dióxido de cério por um método de síntese direta em dois passos em meio ácido, foi estudado o efeito da razão Si/Ce com os teores 10, 20 e 30 e o efeito do pH após a lavagem, chegando à conclusão que o pH = 6,0 é o mais ideal para a incorporação do CeO<sub>2</sub> na estrutura cristalina. Os resultados mostram que este método pode aumentar o tamanho do poro e o volume de poros da SBA-15.

THITSARTARN *et al.* (2015), transesterificou o óleo de palma para formação de ésteres metílicos, obtendo-se conversão de 87,1%, utilizando um catalisador SBA-15 incorporado por síntese direta com CeO<sub>2</sub> em uma razão Si/Ce = 5, este catalisador foi dopado com 30% de CaO (óxido de cálcio) e foi reciclado por 15 ciclos de reação. Alta concentração de espécies de Ca e Ce lixiviados foi observada no primeiro ciclo de reação, com concentrações de 34 e 14 ppm, respectivamente. As concentrações de espécies de Ca e Ce lixiviados diminuíram significativamente com os ciclos de reação, abaixo de 1 ppm após o sétimo ciclo.

ANDRADE *et al.* (2017) utilizando-se de dois métodos de impregnação: impregnação por saturação de volume de poro e impregnação por via úmida, incorporou 15% de MoO<sub>3</sub> (trióxido de molibdênio) na estrutura da peneira molecular MCM-41. Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja. Obteve-se conversão de 58,9% para o catalisador obtido por via úmida e 87,2% para o catalisador obtido por saturação de volume de poro, concluindo-se assim, que há uma maior dispersão do MoO<sub>3</sub> na peneira molecular quando este é impregnado pelo método de saturação de volume de poro.

## **CAPÍTULO 3 – Parte I**

---

### **METODOLOGIA E RESULTADOS**

**(SBA-15)**

### 3 METODOLOGIA E RESULTADOS (SBA-15)

A metodologia e os resultados obtidos a partir deste trabalho, foram divididas em três partes consecutivas. Na qual a primeira parte descreve o processo de obtenção da peneira molecular SBA-15 e os resultados de sua caracterização. A segunda parte apresenta o método de síntese direta do material CeO<sub>2</sub>-SBA-15, seguida de suas caracterizações e a sua aplicação na reação de transesterificação. Por fim, a terceira parte descreve o processo de impregnação por via seca do MoO<sub>3</sub> à peneira molecular SBA-15 e aos catalisadores do tipo CeO<sub>2</sub>-SBA-15, apresentando os resultados de suas caracterizações e o teste catalítico.

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização Catalise e Combustível (LACCBIO), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande, onde realizou-se os procedimentos experimentais para a obtenção dos catalisadores e os testes catalíticos na produção de biodiesel e suas caracterizações.

#### 3.1 MATERIAIS

A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada utilizando os seguintes reagentes:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si) (SIGMA - ALDRICH);
- Pluronic P123: Copolímero Tribloco (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) (SIGMA - ALDRICH);
- Ácido clorídrico 2 mol·L<sup>-1</sup> (HCl) (VETEC);
- Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) (NEON);
- Água deionizada (H<sub>2</sub>O);

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Síntese da peneira molecular SBA-15

A síntese da peneira molecular SBA-15 foi realizada através do método hidrotérmico proposto por ZHAO *et al.* (1998) com adaptação de COSTA (2015), que utiliza o etanol como co-solvente. A amostra de SBA-15 foi preparada a partir de um gel que apresenta a seguinte composição molar:



A Tabela 2 apresenta as quantidades de reagentes utilizadas para a síntese da peneira molecular SBA-15 com tempo de cristalização de 24 e 48 horas para a massa total de gel de síntese de 300g.

Tabela 2 – Quantidade dos reagentes utilizados na síntese da peneira molecular SBA-15.

Nomenclatura	TEOS (mL)	Pluronic (g)	HCl (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	Etanol (mL)	Tempo de Cristalização
SBA-15 (A)	12,24	5,40	156,17	24,31	15,74	24 horas
SBA-15 (B)	12,24	5,40	156,17	24,31	15,74	48 horas

Fonte: O autor (2018).

O procedimento da síntese da SBA-15 inicia-se com a solubilização do agente direcionador de estrutura, onde o Pluronic P123, o ácido clorídrico ( $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e o co-solvente etanol (P.A.), são misturados à água deionizada sob agitação contínua à 35 °C até completa solubilização do Pluronic P123. A fonte de sílica, TEOS, foi gotejada no meio reacional que se manteve em agitação por 2 horas na mesma condição de temperatura. Após esse período, a solução homogeneizada foi transferida para um rotoevaporador, onde permaneceu sob agitação por 20 horas em uma temperatura constante de 35 °C.

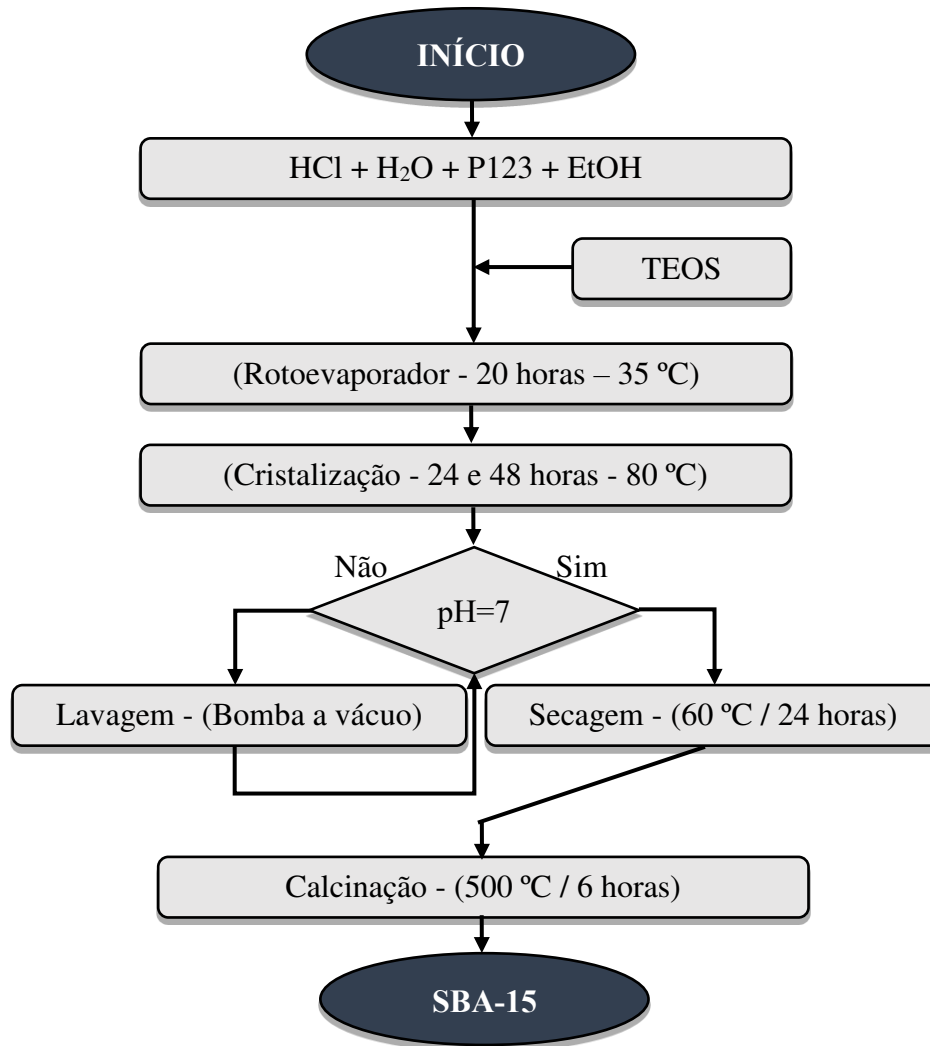
O gel formado foi armazenado em cadinhos de teflon, sendo colocados em autoclaves de aço inoxidável e levados para a estufa para o processo de cristalização a uma temperatura de 80 °C, onde o sistema permaneceu em repouso. O tempo de cristalização foi realizado em duas etapas, uma parte da amostra foi retirada da estufa com 24 horas de cristalização e a outra com 48 horas.

Formado o núcleo, o material obtido foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida lavado com água deionizada em um sistema de filtração a vácuo para a remoção do excesso de direcionador orgânico, até que a solução filtrada atinja pH neutro. O material foi levado para a estufa e seco a 60 °C, durante 24 horas.

A sequência de síntese da peneira molecular SBA-15 é apresentada pelo fluxograma na Figura 28.



Figura 28 – Fluxograma da síntese da peneira molécula SBA-15.



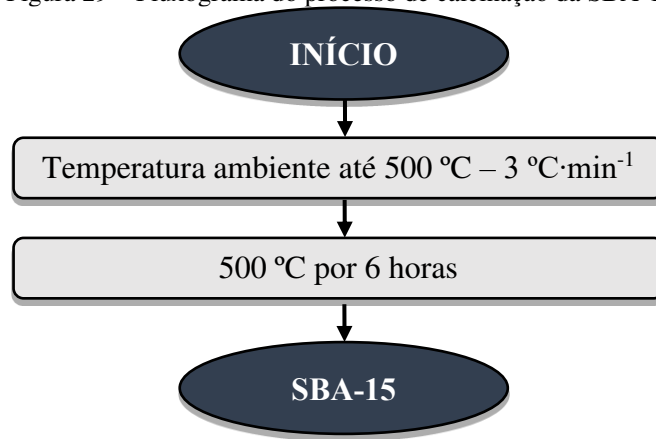
Fonte: O autor (2018).

### 3.2.1.1 Ativação da peneira molecular SBA-15

A ativação da peneira molecular SBA-15 é realizada através do processo de calcinação em forno com temperatura controlada. Essa técnica é empregada para remoção total do direcionador orgânico e da água fisissorvida dos poros da peneira molecular mesoporosa.

Nesse processo, uma quantidade do material sintetizado é colocada em um reator e submetido ao processo de calcinação em um forno, iniciando na temperatura ambiente até a temperatura programada de 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C·min<sup>-1</sup>, em atmosfera de ar a uma taxa de fluxo de 150 mL·min<sup>-1</sup>, permanecendo sob essas condições por 6 horas. O processo de ativação por calcinação da peneira molecular SBA-15 está representado no fluxograma na Figura 29.

Figura 29 – Fluxograma do processo de calcinação da SBA-15.



Fonte: O autor (2018).

### 3.2.2 Técnicas de caracterização dos materiais

#### 3.2.2.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG)

As inflexões 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 da temperatura ambiente a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> e uma taxa de fluxo de 50 mL·min<sup>-1</sup>, sob o ar.

#### 3.2.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A difratometria de Raios-X foi realizada a partir da utilização do equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , operando em uma tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6s e amostras varridas de  $2\theta = 0,5^\circ$  à  $10^\circ$  e  $2\theta = 1^\circ$  e  $80^\circ$ .

Os parâmetros cristalográficos foram determinados utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 1.

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

Onde:

- $n$  = Número inteiro correspondente à ordem de difração.
- $\lambda$  = Comprimento de onda da radiação característica incidente.
- $d$  = Distância entre o índice de planos  $(hkl)$ .
- $(hkl)$  = Índice de Miller.
- $\theta$  = Ângulo entre o plano dos Raios-X incidentes e plano do cristal.

Conhecendo-se a distância interplanar relativa ao plano (1 0 0), é possível calcular  $a_0$  (parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa), apresentada na Equação 2:

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

A espessura da parede ( $W_t$ ), para o material micro-mesoporoso e determinado por meio da equação 3.

$$W_t = a_0 - D_p \quad (3)$$

O parâmetro da estrutura mesoporosa ( $a_0$ ) que representa a soma do diâmetro médio dos poros ( $D_p$ ) do material e a espessura média da parede de sílica ( $W_t$ ) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar do plano (1 0 0), o qual é o mais intenso no difratograma de raios-X, o qual correlaciona às distâncias interplanares no plano (1 0 0) com o valor do parâmetro de estrutura mesoporosa ( $a_0$ ) (BECK *et al.*, 1992).

### 3.2.2.3 Adsorção física de nitrogênio (Método BET)

Diferentes métodos matemáticos são utilizados para obter informações a partir das isotermas de adsorção; um dos métodos mais utilizados é o método BET (Brunauer Emmett e Teller). Por esse método, podem-se obter informações quantitativas; é possível calcular o volume de moléculas adsorvidas sobre a superfície do material (monocamada), obtendo-se a área específica (SCHWANKE, 2016).

#### a) Área Superficial BET

Uma das maneiras de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem 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 (RODELLA, 2001).

Conhecendo-se a área ( $S$ ) ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial ( $S_w$ ) do material estudado pode ser determinada pela Equação 3.

$$S_w = \frac{V_w \cdot S \cdot N}{M} \quad (4)$$

Onde  $N$  é o número de Avogrado e  $M$  o volume molecular do gás.

A área específica  $S_{BET}$  é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em  $V_m$ . (COSTA, 2015) Assim sendo, tomando-se o valor de  $V_m$  nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se a Equação 4:

$$S_{BET} \left( m^2/g \right) = 4,35 \cdot V_m \quad (5)$$

#### b) Distribuição de Tamanho de Poros

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (TEXEIRA *et al.*, 2001). Este fenômeno é descrito pela Equação 5 de Kelvin (SANTILLI e PULCINELLI, 1993).

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \frac{(2\gamma\omega_m \cos\theta)}{RT r_c} \quad (6)$$

Onde:

- $r_c$  = Raio para os poros cilíndricos (a distância entre paredes para poros em forma de fenda);
- $\gamma$  = A tensão superficial;
- $\omega_m$  = Volume molar;
- $\theta$  = O ângulo de contato;
- $R$  = Constante universal dos gases;
- $T$  = Temperatura absoluta.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.3.1 Caracterização da peneira molecular SBA-15

##### 3.3.1.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a temperatura na qual os materiais serão calcinados, estabelecendo assim, a melhor condição de retirada do direcionador estrutural P123 dos poros do material obtido.

A Figura 30 apresenta a curva termogravimétrica da peneira molecular SBA-15.

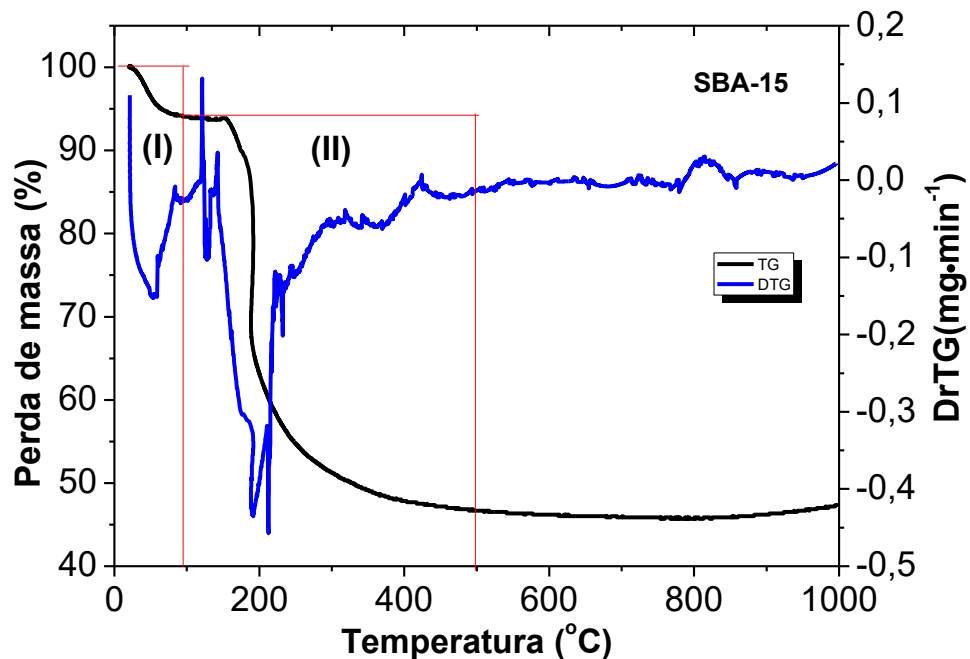


Figura 30 – Análise termogravimétrica da peneira molecular SBA-15.

Fonte: O autor (2018).

Pode-se observar duas faixas de temperatura onde ocorrem dois eventos distintos que podem ser observados pela perda de massa. O primeiro evento apresentado na Figura 30, ocorre na faixa de temperatura que vai de 22 a 94 °C, havendo uma perda de 5,75% em massa. O segundo evento ocorre entre 94 °C e 497 °C, com perda de 47,52% em massa.

Araújo e Jeroniec (1999) atribuem em materiais nanoestruturados como sendo o primeiro evento resultado da evaporação da água fisissorvida na cavidade porosa da peneira molecular e materiais voláteis, como o etanol. O segundo evento está relacionado a decomposição do agente direcionador de estrutura (P123).

### 3.3.1.2 Difractogramas das amostras com 24 e 48 horas de cristalização

A Figura 31 apresenta os difratogramas para as peneiras moleculares com tempo de cristalização de 24 e 48 horas, avaliando a influência do tempo de cristalização do material.

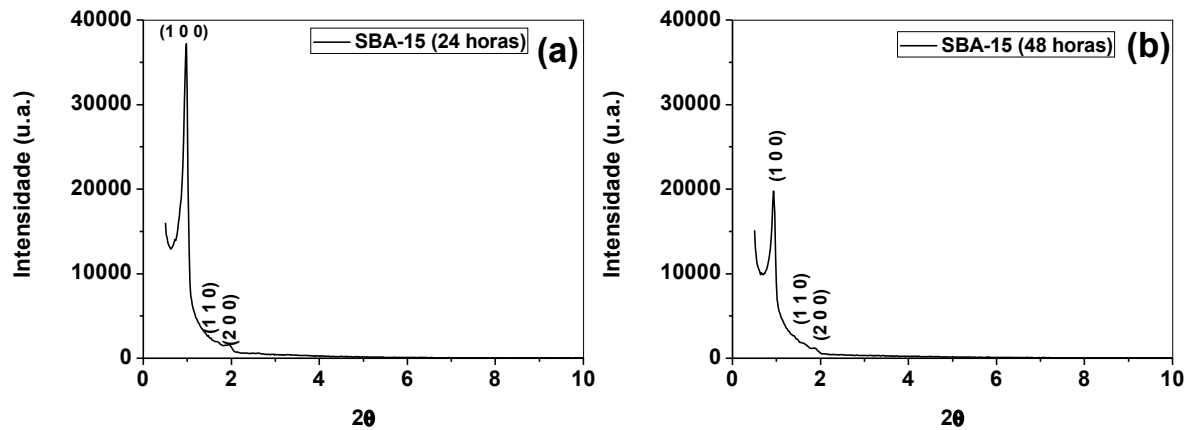


Figura 31 – Difratomia de raios-X das peneiras moleculares SBA-15 com tempo de cristalização de: (a) 24 horas e (b) 48 horas.

Fonte: O autor (2018).

Na Figura 31 (a, b), é possível observar a presença de três reflexões que são características de uma estrutura hexagonal ordenada de materiais do tipo SBA-15. A obtenção das reflexões referentes aos planos de difração cujo índice de Miller é (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), confirma a obtenção de um material com estrutura mesoporosa bidimensional com simetria  $P6mm$ , conforme Zhao *et al.* (1998). Observa-se uma diminuição da intensidade dos picos de difração da Figura 31 (b) quando comparado com o difratograma da SBA-15 preparada com 24 horas de cristalização, isso pode ser explicado, segundo Dai *et al.* (2007), pelo aumento do parâmetro de célula unitária de 105,27 para 108,41 (dados encontrados na Tabela 3), decorrente de um maior tempo de exposição do gel de síntese a uma temperatura de 80 °C.

Tabela 3 – Parâmetros cristalográficos da SBA-15 com 24 e 48 horas de cristalização.

Peneiras Moleculares	$2\theta$	$hkl^a$	$d_{100}(\text{Å})^b$	$a_0(\text{Å})^c$
SBA-15 (24 horas)	0,969	1 0 0	91,13	105,27
SBA-15 (48 horas)	0,941	1 0 0	93,89	108,41

<sup>a</sup> índice de Miller; <sup>b</sup> distâncias interplanares; <sup>c</sup> parâmetro de célula unitária

Fonte: O autor (2018).

### 3.3.1.3 Adsorção física de nitrogênio (Método BET)

O perfil das isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  das peneiras moleculares SBA-15 para o tempo de cristalização de 24 e 48 horas, foram analisados (Figuras 32), uma vez que esse método é importante para a verificação da presença de poros nestes materiais em virtude da histerese desta isoterma, determinando-se a textura do catalisador e a área ativa.

As análises texturais para a peneira molecular SBA-15 são apresentadas na Tabela 4.

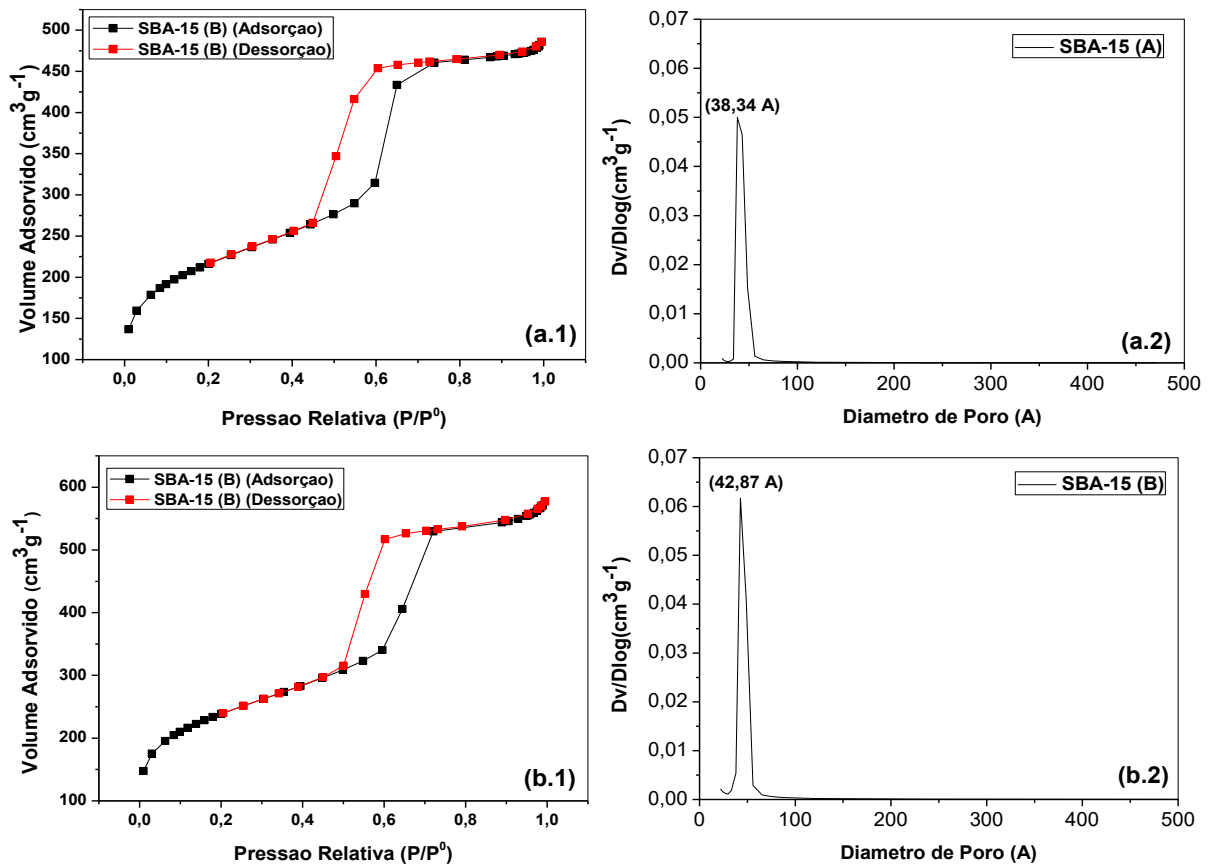


Figura 32 – Isotermas de adsorção/dessorção (a.1 e b.1) e distribuição de volume de poro (a.2 e b.2) para as peneiras moleculares SBA-15, nos tempos de cristalização 24 e 48 horas.

Fonte: O autor (2018).

Podemos observar na Figura: 32 (a.1 e b.1) que em ambas as peneiras moleculares foram obtidas isotermas do tipo IV, com "loop" de histereses do tipo H1. Segundo a classificação das isotermas de Brunauer *et al.* (1938) este comportamento é característico de materiais mesoporosos, a presença da histerese do tipo H1 é resultado da condensação capilar que ocorre dentro dos mesoporos do material, e é característica de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Porém, segundo Sing *et al.* (1985), apesar de indicar o tipo e o formato do poro, a presença de histerese não, necessariamente, implica que os poros destes materiais sejam ordenados.

Na Figura 32 (a.1 e b.1) temos a isoterma da SBA-15 sintetizada com 24 e 48 horas de cristalização, respectivamente, e podemos observa a presença de três regiões distintas: A primeira, a baixas pressões relativas, ou seja,  $(P/P_0) < 0,2$  corresponde à adsorção de N<sub>2</sub> na monocamada; A segunda no intervalo entre,  $(P/P_0) = 0,44 - 0,74$ , ocorre a condensação capilar característica dos materiais mesoporosos, a curva apresenta "loop" de histerese do tipo H1; A

terceira,  $(P/P_0) > 0,74$ , há a adsorção nas multicamadas na superfície externa das partículas (ZHOU *et al.*, 2015).

Na Figura 32 (a.2 e b.2) pode-se constatar que os materiais exibem uma distribuição de mesoporos uniformes, nota-se a presença de um pico intenso com diâmetro médio de 38,34 Å e 42,87 Å para a SBA-15 com 24 e 48 horas respectivamente, ambos apresentem uma distribuição unimodal.

Utilizando o método de BJH e o método de BET é possível calcular a partir das isotermas os valores para diâmetro e volume de poros e a área específica, respectivamente. Tais valores são exibidos na Tabela 4.

A partir da Tabela 4, pode-se perceber que com o tempo de cristalização de 48 horas, a peneira molecular SBA-15 apresentou melhorias em suas propriedades com relação ao tempo de 24 horas, havendo o aumento da área de superfície específica ( $S_{BET}$ ) e do diâmetro total de poros.

Tabela 4 – Propriedades texturais da peneira molecular SBA-15 nos tempos de cristalização 24 e 48 horas.

Peneira Molecular	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_P^{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_P^{mes}$ ( $cm^3/g$ )	$V_P^{total}$ ( $cm^3/g$ )	$D_P^{Ads}$ (Å)	$D_P^{Des}$ (Å)
SBA-15 (24 horas)	763.25	534.10	0.1006	1.2443	1.3449	49.27	43.46
SBA-15 (48 horas)	845.89	620.10	0.0978	1.5046	1.6024	52.76	47.87

Fonte: O autor (2018).

A Tabela 5 apresenta os valores da espessura da parede que foi calculada a partir das análises de difração de raios-x e adsorção física de nitrogênio utilizando a equação 3.

Observa-se através dos valores da Tabela 5 que com o aumento do tempo de cristalização, a espessura da parede diminuiu, mas não de forma significativa. Porém, o tempo de cristalização mais longo, resultou em um material com maior diâmetro de poro.

Tabela 5 – Espessura da parede para a peneira molecular SBA-15 nos tempos de cristalização 24 e 48 horas.

Peneira Molecular	Espessura da Parede (wt)
SBA-15 (24 horas)	66,93 Å
SBA-15 (48 horas)	65,54 Å

Fonte: O autor (2018).



## **CAPÍTULO 4 – Parte II**

---

### **METODOLOGIA E RESULTADOS**

**(CeO<sub>2</sub>-SBA-15)**

## 4 METODOLOGIA E RESULTADOS (CeO<sub>2</sub>-SBA-15)

Nesta seção será apresentado a metodologia para a síntese direta do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15, as caracterizações dos materiais obtidos e suas aplicações na reação de transesterificação.

### 4.1 MATERIAIS

Os catalisadores CeO<sub>2</sub>-SBA-15 foram sintetizados utilizando os seguintes reagentes:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si) (SIGMA - ALDRICH);
- Pluronic P123: Copolímero Tribloco (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) (SIGMA - ALDRICH);
- Ácido clorídrico 2 mol·L<sup>-1</sup> (HCl) (VETEC);
- Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) (NEON);
- Água deionizada (H<sub>2</sub>O);
- Nitrato de cério amoniacal (H<sub>8</sub>CeN<sub>8</sub>O<sub>18</sub>) (SIGMA - ALDRICH).

Para as reações de transesterificação e as caracterizações do óleo obtido, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Metanol (CH<sub>3</sub>OH) (PROQUIMIOS).
- Óleo de soja (Liza).
- Sulfato de magnésio heptaidratado (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) (VETEC).
- Heptadecanoato de metila (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>COOCH<sub>3</sub>) (SIGMA - ALDRICH).
- Hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O) (SIGMA - ALDRICH).
- Hidróxido de potássio (KOH 0,1M) (PROQUIMIOS).
- Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) (NEON).
- Éter etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (PROQUIMIOS).
- Fenolftaleína (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>).
- Água deionizada (H<sub>2</sub>O).

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Síntese direta do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15

Nesse método o precursor de cério será condensado junto com a fonte de sílica na presença do surfactante antes do tratamento hidrotérmico. O processo foi realizado a partir do método hidrotérmico proposto por ZHAO *et al.* (1998), com adaptações de COSTA (2015) e

DAI *et al.* (2007). As amostras de  $x\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$  preparadas, onde  $x$  é uma aproximação da razão molar Si/Ce (Tabela 6), apresentam a seguinte composição molar:

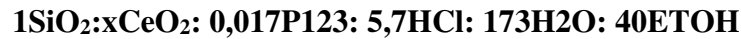


Tabela 6 – Nomenclatura utilizada para os catalisadores.

Nomenclatura	Quantidade de Ce (mol)	Razão molar Si/Ce	Tempo de Cristalização
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	0,0125	8,76	24 horas
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	0,0125	8,76	48 horas
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	0,0053	20,81	24 horas
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	0,0053	20,81	48 horas

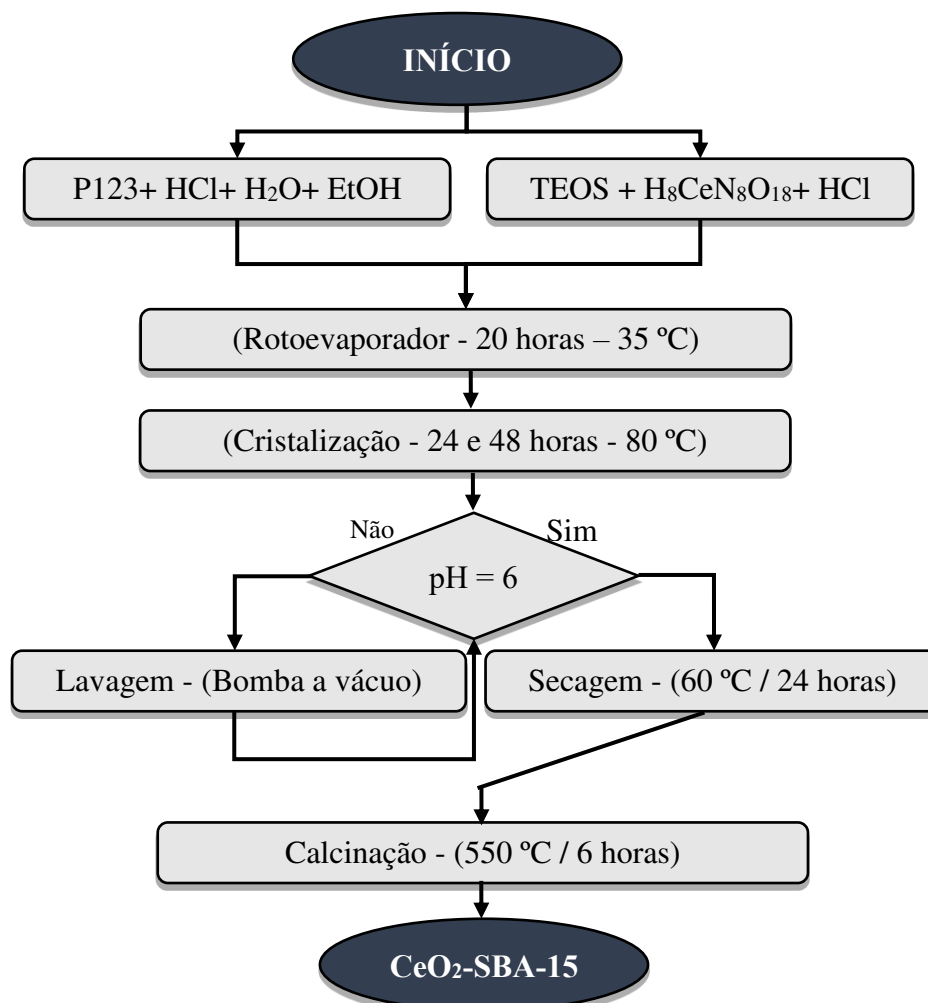
Fonte: O autor (2018).

O processo inicia-se com a diluição dos precursores de cério e silício na solução de ácido clorídrico em agitação contínua a uma temperatura de 35 °C até completa diluição e em outro béquer ocorre concomitantemente a dissolução do copolímero tribloco Pluronic P123 juntamente com o ácido clorídrico e o co-solvente etanol, sendo misturados à água deionizada na mesma condição utilizada para a diluição dos precursores. Após completa homogeneização, as duas soluções são transferidas para um rotoevaporador onde são misturadas, permanecendo sob agitação a temperatura constante de 35 °C por 20 horas, para a formação do gel de síntese.

O procedimento de cristalização segue do mesmo modo como descrito para a síntese da peneira molecular SBA-15, retirando-se uma parte da amostra com 24 horas de cristalização e a outra parte com 48 horas, para avaliar os parâmetros cristalográficos dos catalisadores entre os dois tempos de cristalização.

Decorrido o tempo de cristalização, o material obtido foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida lavado com água deionizada em um sistema de filtração a vácuo para a remoção do excesso de direcionador orgânico, até que a solução filtrada atinja pH 6, pois segundo DAI *et al.* (2007) o melhor pH para a incorporação do CeO<sub>2</sub> na estrutura cristalina da SBA-15 é entre 6-7. O material foi levado para a estufa e seco a 60 °C, durante 24 horas.

A sequência de síntese dos catalisadores  $x\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$  é apresentada no fluxograma da Figura 33.

Figura 33 – Fluxograma da síntese do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15.

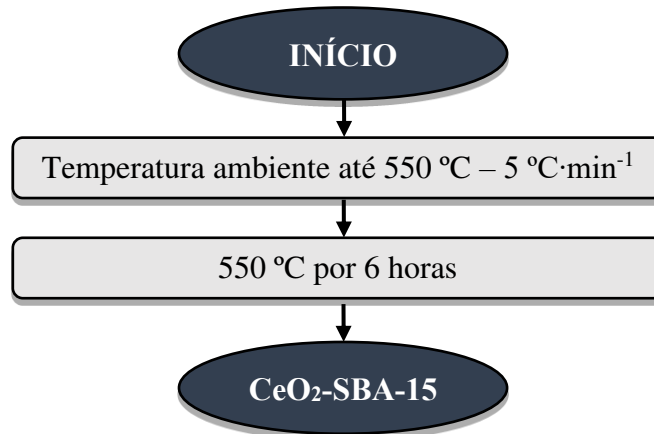
Fonte: O autor (2018).

#### 4.2.1.1 Ativação dos catalisadores CeO<sub>2</sub>-SBA-15

A ativação dos catalisadores CeO<sub>2</sub>-SBA-15 é realizada através do processo de calcinação em forno com temperatura controlada, essa técnica é empregada, neste caso, para remoção total do direcionador orgânico e dos compostos nitrogenados presente no sal do precursor de cério dos poros da peneira molecular mesoporosa.

Nesse processo, uma quantidade do material sintetizado é colocada em um reator e submetido ao processo de calcinação em um forno, que é aquecido da temperatura ambiente até a temperatura programada de 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>, em atmosfera de ar a uma taxa de fluxo de 150 mL·min<sup>-1</sup>, permanecendo sob essas condições por 6 horas. O processo de ativação por calcinação dos catalisadores CeO<sub>2</sub>-SBA-15 é representado no fluxograma na Figura 34.

Figura 34 – Fluxograma do processo de calcinação do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15.



Fonte: O autor (2018).

#### 4.2.2 Avaliação catalítica: Reação de transesterificação

Os catalisadores CeO<sub>2</sub>-SBA-15 foram avaliados na reação de transesterificação, que foi realizada em um reator PAAR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada. A transesterificação ocorreu através da reação entre o metanol e o óleo de soja na presença do catalisador do tipo xCeO<sub>2</sub>-SBA-15 (A e B), em que x representa as razões molares Si/Ce e (A e B) os tempos de cristalização de 24 e 48 horas. Utilizou-se como condições de reação, comum a todos os ensaios, a temperatura de 100 °C, tempo de reação de 4 horas, 5% de catalisador, razão óleo/álcool de 1:20. Também foi feita o teste catalítico para a peneira molecular SBA-15, sem a presença do metal precursor, como prova em branco. As condições operacionais utilizadas para todos os catalisadores foram: 5% de catalisador no meio reacional, razão óleo:álcool de 1:20, tempo de 6 horas de reação, temperatura de reação de 100 °C.

O processo da reação de transesterificação inicia-se com a adição do álcool (metanol), óleo de soja e o catalisador no reator, a partir da estequiometria da reação determina-se as quantidades necessárias de cada reagente. O reator é fechado com segurança e as condições de operações desejadas devem ser programadas no equipamento, dando-se assim, início a reação de transesterificação. Completado o tempo reacional, os produtos obtidos são transferidos para um funil de decantação, onde permanecerão em repouso por aproximadamente 20 horas, tempo necessário para que haja a completa separação das fases. Posteriormente, a fase mais densa, glicerina e catalisador, foram removidos, restando apenas o éster metílico.

A próxima etapa realizada é a lavagem do biodiesel, para a remoção de possíveis excessos de álcool e catalisador. A primeira lavagem é feita com uma solução 2 mol·L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico (HCl), adiciona-se 15 mL dessa solução ao óleo obtido, retira-se a fase aquosa

após 15 minutos, esse procedimento é repetido mais uma vez. Em seguida o processo continua substituindo o ácido por água deionizada, repetindo-se a lavagem até que o pH atinja valor próximo ou igual a 7. A amostra seguiu para secagem, onde permaneceu em contato com o sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>). O biodiesel foi centrifugado e encaminhado para análise.

#### 4.2.3 Caracterização dos ésteres metílicos

##### 4.2.3.1 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi realizada com intuito de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Para isso, utilizou o equipamento cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), injetor split/splitless, autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX com dimensão de 30 m de comprimento, 0,32 µm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme (Restek Corporation). O equipamento operou com as seguintes condições: FID em 250 °C, temperatura inicial da coluna em 210 °C e final de 250 °C, velocidade linear do H<sub>2</sub> em 30 cm/s e injeção em modo split na razão de 1:50.

A porcentagem dos ésteres de ácidos graxos foi obtida a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila 1 mg·mL<sup>-1</sup> em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum. A porcentagem dos ésteres de ácidos graxos foi obtida a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila mg·mL<sup>-1</sup> em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum. Para a identificação dos picos de ésteres foi utilizado um mix de padrão de ésteres. A comparação foi feita pelos tempos de retenção de ésteres do biodiesel e dos tempos de retenção do mix de padrões de C14, C17 e C24. O percentual de ésteres metílicos foi determinado pela Equação 7.

$$\% \text{Ésteres} = \frac{(\Sigma A) - Ahm}{Ahm} * \frac{Chm * Vhm}{m} * 100 \quad (7)$$

Em que,  $\Sigma A$  = Soma das áreas dos picos,  $Ahm$  = Área do heptadecanoato de metila,  $Chm$  = Concentração em mg·L<sup>-1</sup> do heptadecanoato de metila,  $Vhm$  = Volume em mL de heptadecanoato de metila e  $m$  = Massa em mg da amostra.

#### 4.2.3.2 Massa específica e viscosidade cinemática

Os dados de densidade e viscosidade cinemática foram determinados através do equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M acoplado a um viscosímetro.

O densímetro digital é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O resultado de densidade foi feito com precisão de  $5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  a temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A viscosidade foi obtida em um microviscosímetro automático de esfera em queda, com precisão igual a  $1 \times 10^{-4} \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$  a temperaturas de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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.

$$v = f(K_1 \cdot t) \quad (8)$$

$$v = K_1 X \left( t - \left[ \frac{0,00166 \sqrt{V^3}}{K_2 \cdot L \cdot \sqrt{K_2 d}} \times \frac{1}{t^2} \right] \right) \quad (9)$$

$$K_1 = K_2 [1 + \alpha(T_0 - T_1)] X \left[ \frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} \right] X \left[ \frac{g_1}{g_2} \right] X \left[ 1 + \frac{2}{g_1 h} X \left( \frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_1} \right) X \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right) \right] \quad (10)$$

Em que,  $v$  = Viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}$ ),  $t$  = Tempo médio de escoamento (s),  $K_1$  = Constante corrigida do viscosímetro calibrado ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$ ),  $K_2$  = Constante do viscosímetro calibrado ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$ ),  $V$  = Volume do líquido escoado ( $\text{mm}^3$ ),  $L$  = Comprimento do capilar (mm),  $d$  = Diâmetro do capilar (mm),  $g_1$  = Aceleração da gravidade no local da medição ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $g_2$  = Aceleração da gravidade no local de calibração ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $h$  = Altura hidrostática da pressão (m),  $r_u$  = Raio interno da parte superior do tubo (m),  $r_1$  = Raio interno da parte inferior do tubo (m),  $\sigma_1$  = Tensão superficial do óleo medido ( $\text{N} \cdot \text{m}$ ),  $\sigma_2$  = Tensão superficial do óleo usado para calibração ( $\text{N} \cdot \text{m}$ ),  $\rho_1$  = Massa específica do óleo medido ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^3$ ),  $\rho_2$  = Massa específica do óleo usado para calibração ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^3$ ),  $\varphi_1$  = Ângulo da verticalidade na medição (próximo de zero),  $\varphi_2$  = Ângulo da verticalidade na calibração (próximo de zero),  $T$  = Temperatura de medição ( $^\circ\text{C}$ ),  $T_0$  = Temperatura de referência do viscosímetro ( $^\circ\text{C}$ ) e  $\alpha$  = Coeficiente volumétrico de expansão térmica do vidro ( $1/^\circ\text{C}$ ).

#### 4.2.3.3 Índice de acidez

Para determinação no índice de acidez das amostras, pesou-se em um erlenmeyer 2 gramas de Biodiesel e adicionou 25 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1). Agitou-

se a mistura e adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se a amostra com NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup> até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez pela Equação 11 (MORETTO e FETT, 1998).

$$IA = \frac{(V_a - V_b) \cdot C_b \cdot MM_{base}}{P} \quad (11)$$

Onde:

- $IA$  = índice de acidez (mg de KOH/g de óleo);
- $V_a$  = volume de KOH gasto na titulação (mL);
- $V_b$  = volume de KOH gasto na prova em branco (mL);
- $C_b$  = concentração da base;
- $MM_{base}$  = Massa molar da base (g/mol);
- $P$  = peso da amostra (g).

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.3.1 Caracterização do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15

##### 4.3.1.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG)

A Figura 35 apresenta a curva termogravimétrica obtida para o catalisador de 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15, a partir da qual foi possível determinar a temperatura de decomposição do sal precursor do cério para todas as demais amostras.

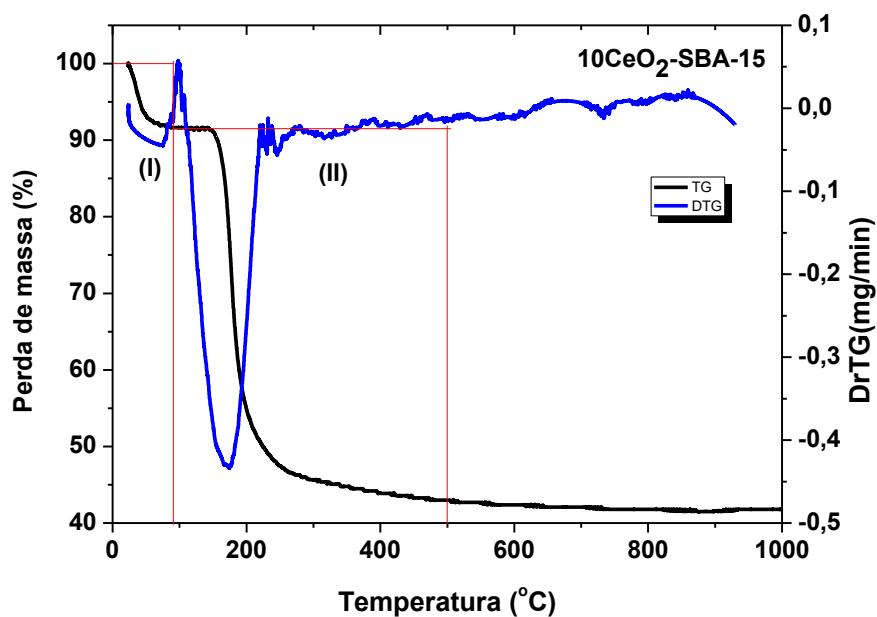


Figura 35 – Análise termogravimétrica do catalisador 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15.  
Fonte: O autor (2018).



Pode-se observar duas faixas de temperatura onde ocorrem dois eventos distintos que podem ser observados pela perda de massa. O primeiro evento apresentado na Figura 35, ocorre na faixa de temperatura que vai de 25 a 91 °C, havendo uma perda de 8,23% em massa referente a evaporação da água fisissorvida na cavidade porosa do material e materiais voláteis, como o etanol e a amônia presente no precursor de cério. O segundo evento ocorre entre 91 °C e 498 °C, com perda de 48,68% em massa, relacionado à decomposição do agente direcional de estrutura, como também, dos compostos orgânicos do precursor de cério (ARAÚJO *et al.*, 1999; ALVES *et al.*, 2017).

#### 4.3.1.2 Difratometria de Raios-X

A Figura 36 apresenta os difratogramas para os catalisadores com tempo de cristalização de 24 e 48 horas, avaliando a influência do teor de dióxido de cério na estrutura do material mesoporoso.

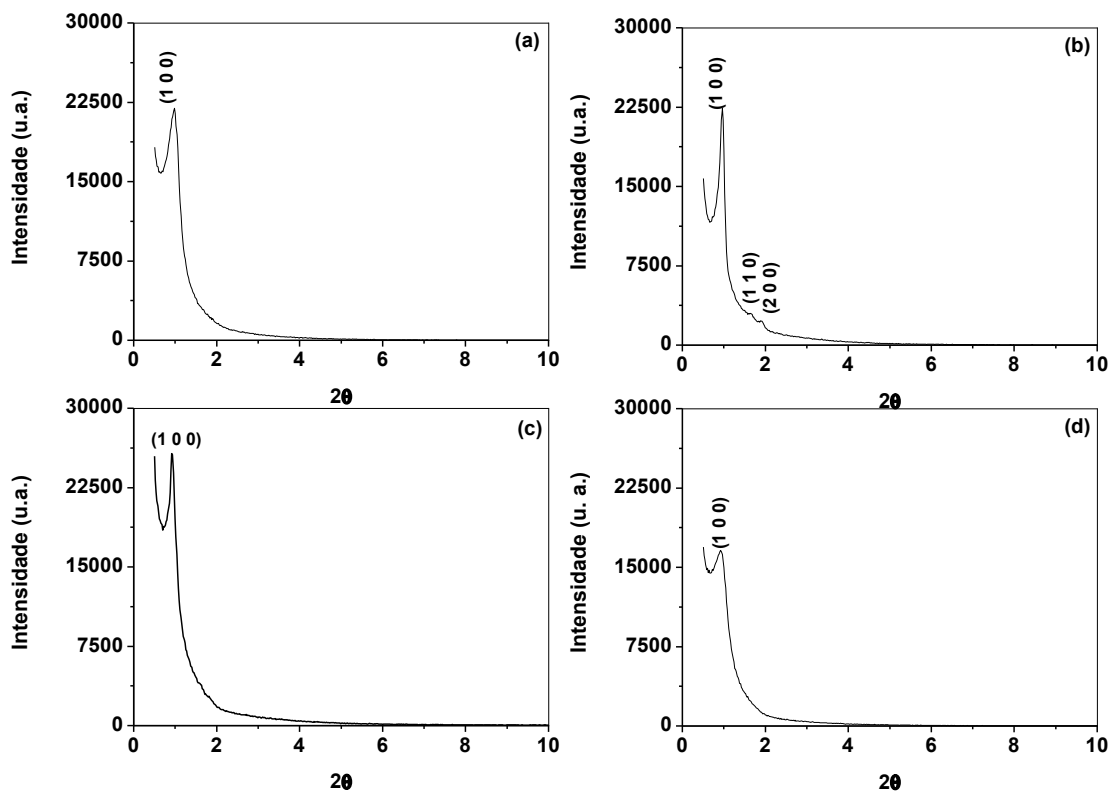


Figura 36 – Difratometria de raios-X dos catalisadores: (a) 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15 (24 horas), (b) 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15 (48 horas), (c) 20CeO<sub>2</sub>-SBA-15 (24 horas) e (d) 20CeO<sub>2</sub>-SBA-15 (48 horas).

Fonte: O autor (2018).

Nas Figura 36 (a, c e d), observa-se para todos os materiais sintetizados a obtenção da reflexão principal, referente ao índice de Miller (1 0 0), sendo o indicativo de uma rede hexagonal, porém a ausência das reflexões referentes aos planos (1 1 0) e (2 0 0), indica o não

ordenamento dessa estrutura hexagonal, conforme relatado por Zhao *et al.* (1998). Thitsartan *et al.* (2015), considera que os átomos de  $Ce^{4+}$  apresentam maior raio atômico do que o  $Si^{4+}$ , que provoca desorganização da estrutura mesoporosa. A intensidade também foi diminuída com o aumento do tempo de cristalização para o catalisador com razão  $Si/Ce = 20$ .

A partir do difratograma do catalisador (Figura 36 (b)) é possível perceber através dos difratogramas que o maior tempo de síntese (48 horas) melhorou as propriedades cristalinas, visto que a intensidade das reflexões referentes ao índice de Miller (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) aumentou. Isso indica que para esse teor de dióxido de cério e o maior tempo de cristalização foram favoráveis para a obtenção de uma estrutura organizada.

Os parâmetros cristalográficos dos catalisadores, com informações sobre a distância interplanar e parâmetro de célula unitária, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores  $CeO_2$ -SBA-15 com 24 e 48 horas de cristalização.

Catalisador	$2\theta$	hkl <sup>a</sup>	$d_{100}(\text{Å})^b$	$a_0(\text{Å})^c$
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	0,977	1 0 0	90,40	104,39
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	0,957	1 0 0	92,28	106,56
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	0,920	1 0 0	96,00	110,85
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	0,925	1 0 0	95,54	110,32

<sup>a</sup> índice de Miller; <sup>b</sup> distâncias interplanares; <sup>c</sup> parâmetro de célula unitária

Fonte: O autor (2018).

Em comparação com a peneira molecular SBA-15 de sílica pura (Tabela 3), os parâmetros da célula unitária dos catalisadores aumentaram. Isso indica que os cátions de  $Ce^{4+}$  incorporados na estrutura da SBA-15 substituíram os cátions de  $Si^{4+}$  (LAHA *et al.* 2002). Dai *et al.* (2007), atribui este aumento à diferença na química entre os géis de síntese com nitrato de cério amoniacal e sem ele, influenciando o tamanho micelar e o crescimento de cristais. Com um aumento do teor de cério, observa-se uma diminuição da intensidade dos picos de difração, o que provavelmente deve aumentar o número de locais de defeitos e a tensão de ligação da peneira molecular SBA-15.

#### 4.3.1.3 Adsorção física de nitrogênio (Método BET)

Os perfis das isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  e o diâmetro de poro dos catalisadores 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15 e 20CeO<sub>2</sub>-SBA-15 para o tempo de cristalização de 24 e 48 horas, estão apresentados na Figura 37.

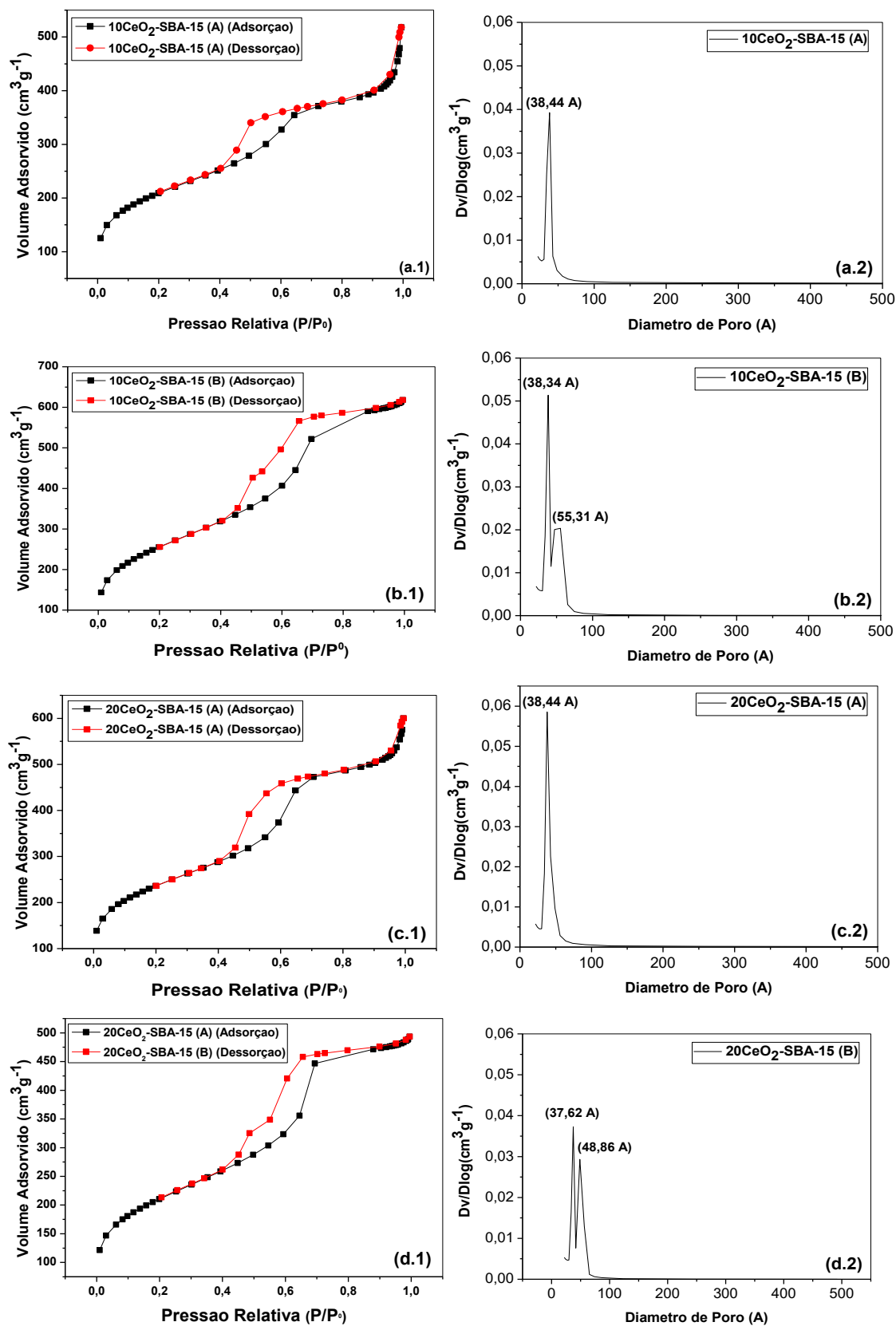


Figura 37 – Isothermas de adsorção/dessorção (a.1, b.1, c.1 e d.1) e distribuição de volume de poro (a.2, b.2, c.2 e d.2) para os catalisadores CeO<sub>2</sub>-SBA-15 com as razões Si/Ce = 10 e 20, nos tempos e cristalização 24 e 48 horas.

Fonte: O autor (2018).

Observar-se na Figura: 37 (a.1, b.1, c.1 e d.1) que em ambos os catalisadores foram obtidas isotermas do tipo IV, com "loop" de histereses do tipo H1. Pode-se observa a presença de três regiões distintas: A primeira, a baixas pressões relativas, ou seja,  $(P/P_0) < 0,2$ , corresponde à adsorção de  $N_2$  na monocamada; A segunda no intervalo  $(P/P_0) = 0,40 - 0,88$ , ocorre a condensação capilar característica dos materiais mesoporosos, com "loop" de histerese do tipo H1; A terceira,  $(P/P_0) > 0,88$ , ocorre a adsorção nas multicamadas na superfície externa das partículas (ZHOU *et al.*, 2015).

Nas Figuras 37 (a.2, b.2, c.2 e d.2) podemos observar a distribuição de diâmetro de poros, para a Figura (a.2) observamos um diâmetro médio de 38,44 Å, típico de um material mesoporoso uniforme. A Figura (b.2) apresenta uma distribuição de tamanho de poro bimodal, ambos com picos na faixa de mesoporos, a aparição de um segundo pico, pode ser decorrente da formação de aglomerados de  $CeO_2$  formados devido a mobilidade térmica decorrente de um maior tempo de exposição do gel de síntese a uma alta temperatura. Nas Figura 37 (c.2 e d.2) podemos observar a distribuição de diâmetro de poros, que possui comportamento similar ao descrito para o material 10 $CeO_2$ -SBA-15.

As análises texturais para os catalisadores  $CeO_2$ -SBA-15 são apresentadas na Tabela 8, na qual pode-se perceber que o catalisador 10 $CeO_2$ -SBA-15 com 48 horas apresentou melhor área de superfície específica ( $S_{BET}$ ), e apesar de ter diminuído o seu diâmetro de poro, esse material apresentou uma estrutura hexagonal mais organizada, como foi visto na Figura 36 (b).

Tabela 8 – Propriedades texturais dos catalisadores  $CeO_2$ -SBA-15 com as razões Si/Ce = 10 e 20, nos tempos de cristalização 24 e 48 horas.

Catalisador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_P^{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_P^{mes}$ ( $cm^3/g$ )	$V_P^{total}$ ( $cm^3/g$ )	$D_P^{Ads}$ (Å)	$D_P^{Des}$ (Å)
10 $CeO_2$ -SBA-15 (A)	747.24	590.72	0.0651	1.2594	1.3245	50.19	52.91
10 $CeO_2$ -SBA-15 (B)	924.53	826.56	0.0342	1.6944	1.6602	46.87	44.12
20 $CeO_2$ -SBA-15 (A)	847.18	701.45	0.0586	1.5710	1.6296	50.30	49.11
20 $CeO_2$ -SBA-15 (B)	757.21	646.61	0.0431	1.3151	1.3582	46.41	44.11

Fonte: O autor (2018).

A Tabela 9 apresenta os valores de espessura da parede para cada material. Estes resultados confirmam que o aumento do tempo de cristalização melhora a organização estrutural. Percebe-se que houve uma diminuição na espessura da parede com o aumento do tempo de cristalização, isso pode ser explicado pelo fato do maior tempo favorecer as ligações Si-Ce.

Tabela 9 – Espessura da parede dos catalisadores CeO<sub>2</sub>-SBA-15 com as razões Si/Ce= 10 e 20, nos tempos de cristalização 24 e 48 horas.

Catalisador	Espessura da Parede (wt)
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	65,95 Å
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	59,73 Å
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	72,41 Å
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	67,08 Å

Fonte: O autor (2018).

#### 4.3.2 Caracterização dos ésteres metílicos obtidos com os materiais CeO<sub>2</sub>-SBA-15

##### 4.3.2.1 Cromatografia gasosa

A Tabela 10 apresenta os resultados de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos utilizando os catalisadores CeO<sub>2</sub>-SBA-15, assim como também a peneira molecular SBA-15 como prova em branco, obtidos a partir da análise de cromatografia gasosa. Os valores obtidos, foram comparados com o parâmetro estabelecido pela ANP N° 51 DE 25/11/2015.

Tabela 10 – Resultados de conversão em ésteres metílicos.

Catalisador	Razão Si/Ce	Conversão de ésteres (%)
SBA-15 (A)	0	2,6
SBA-15 (B)	0	1,2
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	8,76	2,0
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	8,76	4,0
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	20,81	1,3
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	20,81	2,0

Resolução ANP N° 51: Conversão de ésteres (%): >96,5

Fonte: O autor (2018).

Verificou-se a partir da Tabela 10 baixos percentuais de ésteres metílicos. A conversão de ésteres, pode ser diretamente afetada pelas condições reacionais (tempo de reação, temperatura de reação e quantidade de catalisador), como também pela reatividade do catalisador. De acordo com Souza *et al.* (2016) e Martins (2007), as condições reacionais, assim como o fato do dióxido de cério na fase cúbica apresentar íons tetravalente (Ce<sup>4+</sup>) com estrutura mais estável e configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre, sendo assim, pouco reativo, são fatores que influenciaram no baixo rendimento de ésteres. O cério desempenha seu efeito promotor por armazenar oxigênio no estado trivalente (Ce<sup>3+</sup>).

Uma forma de aumentar a conversão seria a formação de defeitos na estrutura cristalina do dióxido de cério, utilizando-se agente dopantes, tais como óxidos metálicos ou de outras terras raras. A dopagem do dióxido de cério induz a redução do estado de oxidação do cério de  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ , formando vacâncias de oxigênio, característica que permite a mobilidade de íons através dos defeitos estruturais, causando alta reatividade (FERREIRA, 2011; FARIAS, 2016).

Souza *et al.* (2016), utilizando a técnica de impregnação úmida, incorporou 15% de dióxido de cério na peneira molecular MCM-41, obtendo um material capaz de converter 51,49% de triacilglicerídeos em ésteres metílicos, nas seguintes condições operacionais: 3% de catalisador, razão óleo:metanol de 1:20, tempo de 4 horas e temperatura de 200 °C, com condições de temperaturas mais severas que o presente trabalho desenvolvido. Porém o óleo obtido não se enquadrava as especificações estabelecidas pela Resolução N° 51 de 25/11/2015 da ANP.

#### 4.3.2.2 Massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez

As análises de massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez foram realizadas para todos os óleos obtidos. A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos e os valores de referência estabelecidos pela resolução dada pela ANP N° 51 DE 25/11/2015.

Tabela 11 – Resultados das caracterizações dos ésteres metílicos.

Catalisador	Massa específica (Kg·m <sup>-3</sup> )	Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Índice de acidez (mg <sub>KOH</sub> ·g <sup>-1</sup> )
SBA-15 (A)	920,3	29,82	0,0
SBA-15 (B)	919,1	28,00	0,0
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	919,8	28,92	0,0
10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	919,0	26,54	0,0
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (A)	919,8	29,15	0,0
20CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (B)	920,3	29,96	0,0

Resolução N° 51: Massa específica (Kg·m<sup>-3</sup>): 850 – 900; Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>): 3,0 – 6,0; Índice de acidez (mg<sub>KOH</sub>·g<sup>-1</sup>): 0,50.

Fonte: O autor (2018).

Todos os valores obtidos para a massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez se encontram fora dos padrões estabelecidos pela resolução N° 51 de 25/11/2015 da ANP, e estão em concordância com os resultados obtidos para a conversão de ésteres metílicos.

Mesmo o índice de acidez estando a baixo do permitido pela resolução N° 51 que é  $0,5 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$ , o valor igual a zero para esse parâmetro indica que não houve modificação da acidez do óleo, o que indica que o dióxido de cério não foi suficiente para catalisar a reação de transesterificação.

## **CAPÍTULO 5 – Parte III**

---

### **METODOLOGIA E RESULTADOS**

**(MoO<sub>3</sub>/SBA-15 e MoO<sub>3</sub>/10CeO<sub>2</sub>-SBA-15)**



## 5 METODOLOGIA E RESULTADOS (MoO<sub>3</sub>/SBA-15 e MoO<sub>3</sub>/10CeO<sub>2</sub>-SBA-15)

Para a incorporação do MoO<sub>3</sub>, foram escolhidos a peneira molecular SBA-15 e o catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15 que, em consequência de suas condições de síntese, obteve as melhores propriedades cristalinas e estruturais para a impregnação. Nesta seção será apresentado a metodologia para a incorporação do MoO<sub>3</sub>, as caracterizações dos materiais obtidos e suas aplicações na reação de transesterificação.

### 5.1 MATERIAIS

Os catalisadores MoO<sub>3</sub>/SBA-15 e MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-SBA-15 foram sintetizados utilizando os seguintes reagentes:

- SBA-15 com 48 horas de cristalização;
- 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15 com 48 horas de cristalização;
- Heptamolibdato de amônia tetrahidratado (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (VETEC).

Para as reações de transesterificação e as caracterizações do óleo obtido, foram utilizados os mesmos reagentes descritos na seção 4.1.

### 5.2 METÓDOS

#### 5.2.1 Incorporação do trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>)

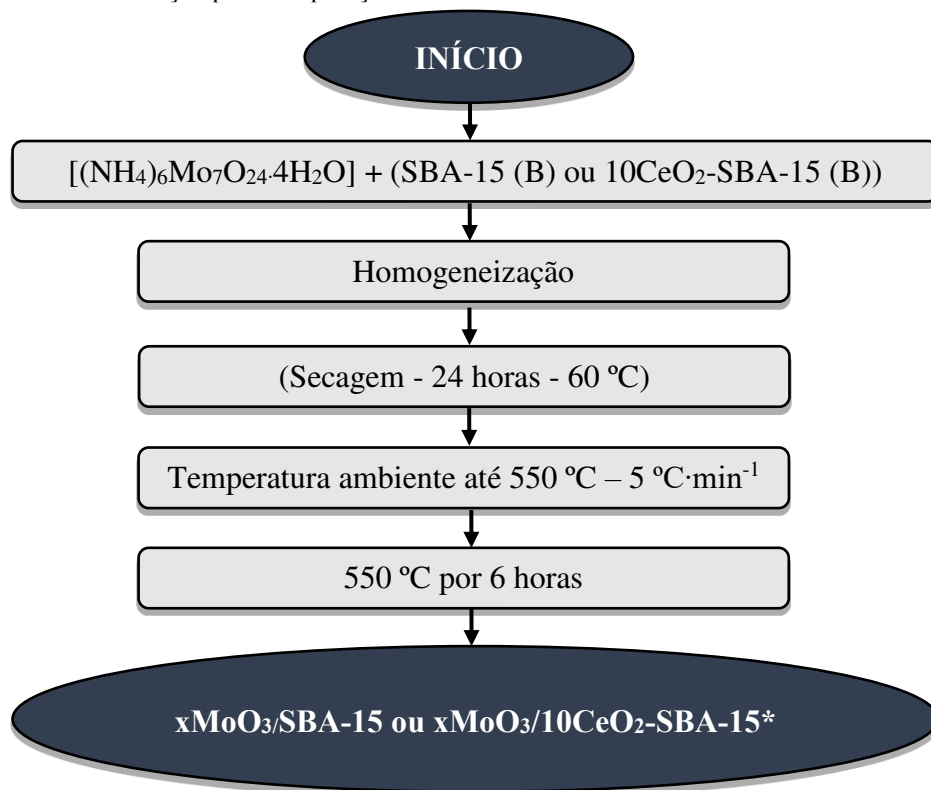
A incorporação do trióxido de molibdênio à peneira molecular SBA-15 (48 horas) e ao catalisador 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15 (48 horas) foi realizada através do método de impregnação por saturação de volume de poro (impregnação seca), utilizando o heptamolibdato de amônio tetrahidratado [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] como precursor, impregnando-se os seguintes percentuais de trióxido de molibdênio: 10% e 15%.

O processo inicia-se com a secagem dos materiais a serem impregnados em estufa à 60 °C por 24 horas. Em seguida, o precursor do molibdênio foi incorporado aos materiais, até atingir o ponto de umidade incipiente, a partir de uma solução aquosa contendo a quantidade de molibdênio equivalente a 10% e 15% e cujo o volume de água deionizada foi igual ao volume total de poros do material obtido pelo método de BET. Após a impregnação, o material foi seco em estufa a 60 °C durante 24 horas.

A ativação dos materiais obtidos foi realizada em forno de calcinação com o objetivo de decompor o sal do precursor metálico, eliminar a amônia e obter o trióxido de molibdênio. Em um reator, o material foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura programada de 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar com uma vazão de 150 ml·min<sup>-1</sup>, permanecendo sob essas condições por 6 horas.

O procedimento para a incorporação do metal e para a ativação do material é apresentado no fluxograma na Figura 38.

Figura 38 – Fluxograma do processo de incorporação do trióxido de molibdênio nos materiais SBA-15 e CeO<sub>2</sub>-SBA-15 e ativação pós incorporação.



\* Onde x é a porcentagem de MoO<sub>3</sub> incorporada: 10 e 15%.

Fonte: O autor (2018).

Para os catalisadores xMoO<sub>3</sub>/SBA-15 e xMoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-SBA-15 a reação de transesterificação foi realizada de maneira análoga ao processo descrito na seção 4.2.2, modificando-se as condições de operação, que estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições de reação de transesterificação para os catalisadores impregnados com MoO<sub>3</sub>.

Variáveis	Condições
Catalisador (m/m)	3%
Razão óleo:metanol	1:20
Temperatura (°C)	100 e 150
Tempo (h)	3

Fonte: O autor (2018).

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.3.1 Caracterização dos catalisadores MoO<sub>3</sub>/SBA-15 e MoO<sub>3</sub>/10CeO<sub>2</sub>-SBA-15

##### 5.3.1.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial (TG, DTG)

A Figura 39 apresenta a curva termogravimétrica dos materiais (a) MoO<sub>3</sub>/SBA-15 e (b) MoO<sub>3</sub>/10CeO<sub>2</sub>-SBA-15.

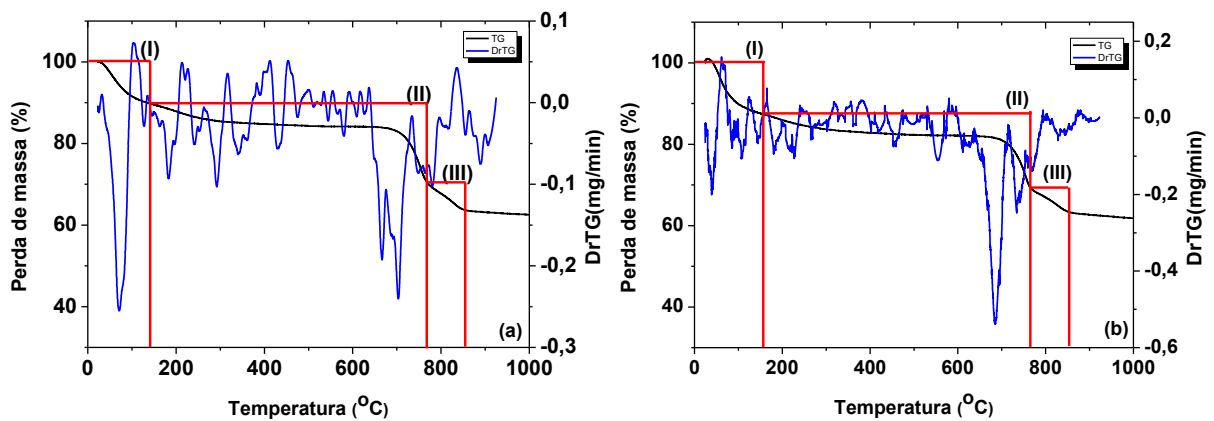


Figura 39 – Análise termogravimétrica dos catalisadores (a) MoO<sub>3</sub>/SBA-15 e (b) MoO<sub>3</sub>/10CeO<sub>2</sub>-SBA-15  
Fonte: O autor (2018).

Através da análise das curvas TG e DTG representadas na Figura 39, verificou-se a presença de três eventos de perda de massa em ambos materiais, ocorrendo em diferentes intervalos de temperatura. Sendo o evento (I): para a Figura 39 (a) na faixa de 28 a 138 °C com perda de 10,30%; para a Figura 39 (b) da temperatura de 25 até 155 °C havendo uma perda de 12,4% em massa; para ambos os materiais essa perda é referente a dessorção de água fisissorvida e materiais voláteis. O evento (II): para a Figura 39 (a) vai da temperatura 138 a 767,7 °C havendo uma perda de 19,2% em massa; para a Figura 1 (b) entre 155 °C e 766,8 °C com perda de 18,44% em massa, ambos decorrente da decomposição do sal molibdato de amônio tetrahidratado. O evento (III) ocorre para a Figura (a) da temperatura 767,7 °C até 852,9

°C, em que a perda de massa é de 6,7%; para a Figura (b) entre 766,8 °C e 853,6 °C, com perda de 5,58% em massa, e é atribuída ao processo de difusão do óxido de molibdênio (ANDRADE, 2017; ALVES *et al.*, 2017).

### 5.3.1.2 Difratomia de raios-X

A Figura 40 apresenta os difratogramas para a peneira molecular SBA-15 e o catalisador  $10\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$  impregnadas com trióxido de molibdênio, avaliando o percentual do óxido na superfície do material mesoporoso.

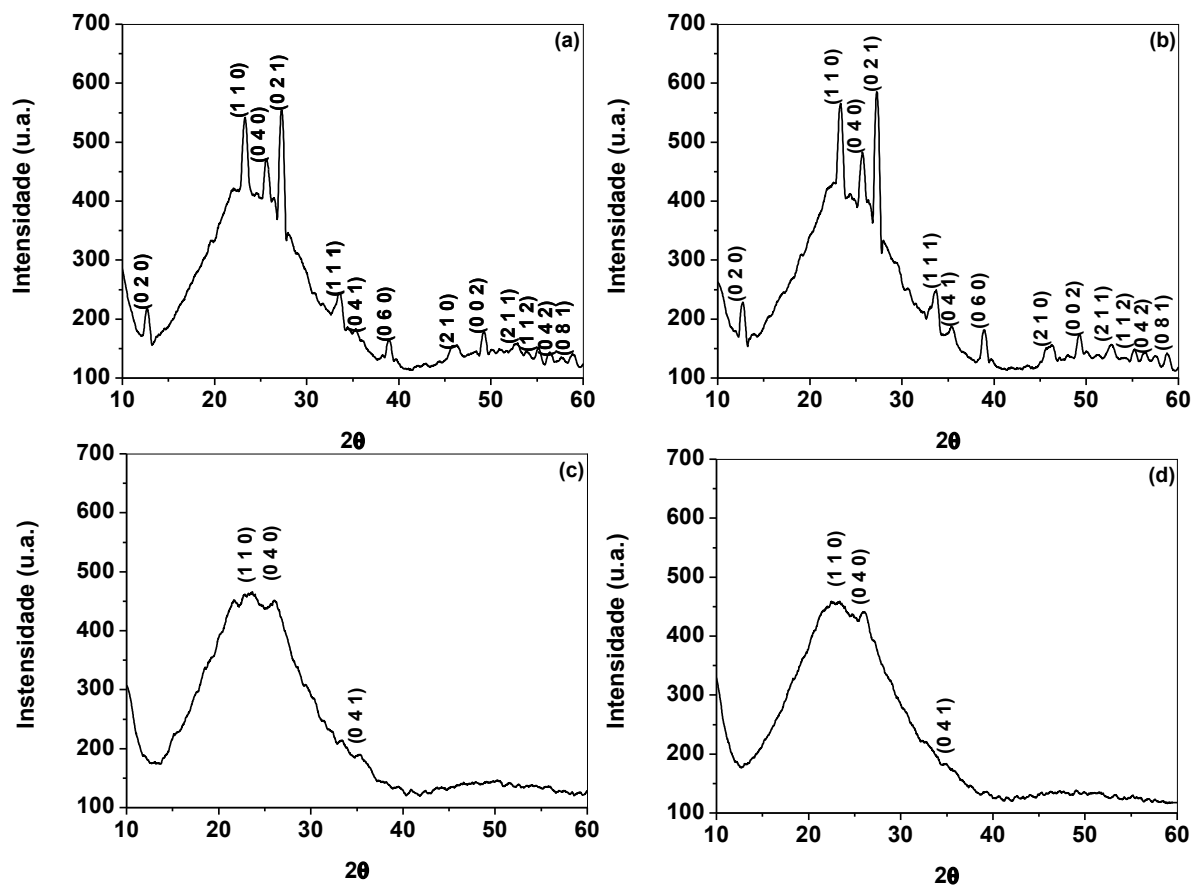


Figura 40 – Difratomia de raios-X dos catalisadores, (a)  $15\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$  (A), (b)  $15\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$ , (c)  $10\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$  e (d)  $10\text{MoO}_3/10\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$

Fonte: O autor (2018).

Através dos difratogramas de raios-X da Figura 40 foram identificadas às espécies de óxidos de molibdênio cristalinos formados após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Verifica-se nos difratogramas do material  $10\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$  e  $10\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$ , Figura 40 (c, d), que os picos característicos do óxido de molibdênio apresentados estão entre  $2\theta = 23,3^\circ$ , plano (1 1 0);  $2\theta = 25,7^\circ$ , plano (0 4 0);  $2\theta = 33,7^\circ$  e  $2\theta = 35,5^\circ$ , plano (0 4 1). No

material  $15\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$  e  $15\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$ , Figura 40 (a, b), é possível notar a presença do picos  $2\theta = 12,7^\circ$ , plano (0 2 0);  $2\theta = 23,3^\circ - 27,3^\circ$ , planos de (1 1 0) à (0 2 1);  $2\theta = 33,7 - 39^\circ$ , planos de (1 1 1) à (0 6 0) e  $2\theta = 46 - 59^\circ$ , planos de (2 1 0) à (0 8 1). Devido a menor concentração de trióxido de molibdênio, houve uma menor dispersão do mesmo na superfície externa dos materiais com 10% de  $\text{MoO}_3$  quando comparado com os que possuem maior teor do óxido.

Os referentes picos que indicam as espécies de trióxido de molibdênio foram identificados em colaboração com a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), com o auxílio da carta cristalográfica N° JCPDS 00-005-0508.

#### 5.3.1.3 Adsorção física de nitrogênio (Método BET)

A Figura 41 apresenta as isotermas referentes aos materiais SBA-15 e  $10\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$  que foram dopados com  $\text{MoO}_3$  através do método de impregnação por saturação de volume de poro (via seca). Pode-se perceber que para todos os materiais foram obtidas isotermas do tipo IV com “loop” de histerese do tipo H1.

Para ambas as amostras é possível observar a presença de três regiões distintas. A primeira, a baixas pressões relativas, ou seja,  $(P/P_0) < 0,2$  corresponde à adsorção de  $\text{N}_2$  na monocamada; A segunda com intervalo entre  $(P/P_0) = 0,40 - 0,8$ , ocorre a condensação capilar característica dos materiais mesoporosos, a curva apresenta “loop” de histerese do tipo H1; A terceira,  $(P/P_0) > 0,8$ , ocorre a adsorção nas multicamadas na superfície externa das partículas (ZHOU *et al.*, 2015).

Nas Figuras 41 (a.2, b.2, c.2 e d.2) pode-se constatar que os materiais exibem uma distribuição de mesoporos uniformes.

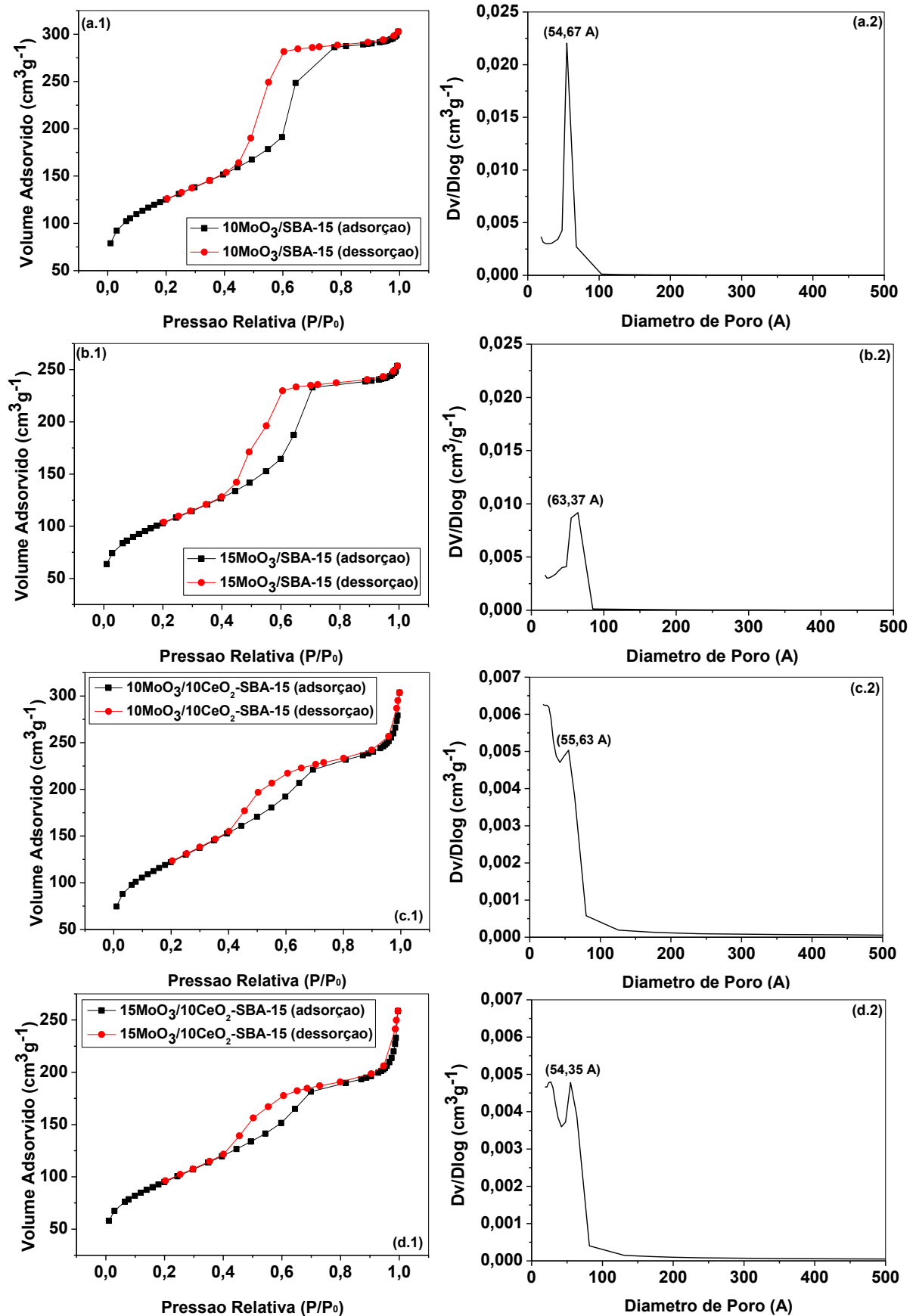


Figura 41 – Isothermas de adsorção/dessorção (a.1, b.1, c.1 e d.1) e distribuição de volume de poro (a.2, b.2, c.2 e d.2) para os catalisadores SBA-15 e 10CeO<sub>2</sub>-SBA-15 impregnados com 10 e 15% de MoO<sub>3</sub>.  
Fonte: O autor (2018).

As análises texturais para os catalisadores impregnados com molibdênio são apresentadas na Tabela 13, na qual pode-se perceber que o aumento do teor de molibdênio, houve uma diminuição da área de superfície específica ( $S_{BET}$ ), que é explicado pelo fato de uma maior concentração de  $MoO_3$  depositado na superfície do material. Para todos os materiais, verificou-se que os valores da área externa são menores do que os de área superficial específica, apontando a natureza porosa do material e sugerindo a presença de mesoporos.

Tabela 13 – Propriedades texturais para os catalisadores SBA-15 e  $10CeO_2$ -SBA-15 impregnados com 10 e 15% de  $MoO_3$ .

Catalisador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_P^{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_P^{mes}$ ( $cm^3/g$ )	$V_P^{total}$ ( $cm^3/g$ )	$D_P^{Ads}$ ( $\text{Å}$ )	$D_P^{Des}$ ( $\text{Å}$ )
10 $MoO_3$ /SBA-15	444.93	336.23	0.0468	0.8144	0.7676	49.15	43.47
15 $MoO_3$ /SBA-15	366.79	290.11	0.0325	0.6886	0.6561	48.37	43.08
10 $MoO_3$ /10 $CeO_2$ -SBA-15	436.83	367.75	0.0283	0.7556	0.7839	46.38	48.78
15 $MoO_3$ /10 $CeO_2$ -SBA-15	340.86	292.32	0.0194	0.6545	0.6739	48.86	51.22

Fonte: O autor (2018).

### 5.3.2 Caracterização dos ésteres metílicos obtidos com os materiais SBA-15 e $CeO_2$ -SBA-15 impregnados com $MoO_3$

Os ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação utilizando a peneira molecular SBA-15 e os catalisadores  $10CeO_2$ -SBA-15 dopados com  $MoO_3$ . Tabela 14 apresenta os resultados obtidos pelas caracterizações e os valores de referência estabelecidos pela resolução dada pela ANP N° 51 de 25/11/2015.

Tabela 14 – Resultados das caracterizações dos ésteres metílicos.

Catalisador	Conversão (%)	Massa específica (Kg·m <sup>-3</sup> )	Índice de acidez (mg <sub>KOH</sub> ·g <sup>-1</sup> )
10MoO <sub>3</sub> /SBA-15 (100°C)	61,9	891,3	1,40
10MoO <sub>3</sub> /SBA-15 (150°C)	74,80	883,2	1,19
15MoO <sub>3</sub> /SBA-15 (100°C)	65,7	891,3	1,40
15MoO <sub>3</sub> /SBA-15 (150°C)	79	883,0	1,17
10MoO <sub>3</sub> /10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (100°C)	61,7	891,4	1,19
10MoO <sub>3</sub> /10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (150°C)	81,7	883,0	1,20
15MoO <sub>3</sub> /10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (100°C)	67,7	891,3	1,44
15MoO <sub>3</sub> /10CeO <sub>2</sub> -SBA-15 (150°C)	87,2	882,8	1,18

Resolução N° 51: Conversão de ésteres (%): >96,5; Massa específica (Kg·m<sup>-3</sup>): 850 – 900; Índice de acidez (mg<sub>KOH</sub>·g<sup>-1</sup>): 0,50.

Fonte: O autor (2018).

Para que o óleo obtido após a reação de transesterificação esteja em conformidade com a resolução da ANP N° 51 de 25/11/2015 é necessária uma porcentagem de conversão de ésteres acima de 96,5% após o processo de purificação. O catalisador 15MoO<sub>3</sub>/10CeO<sub>2</sub>-SBA-15 utilizando na reação com temperatura de 150 °C foi o que mais se aproximou do teor desejado em uma única etapa. Percebe-se que a adição de MoO<sub>3</sub> foi favorável a reação de transesterificação quando comparados com a reação utilizando os materiais SBA-15 e CeO<sub>2</sub>-SBA-15, alcançando uma maior conversão em um único processo de reação.

Foi possível perceber também, que os catalisadores contendo CeO<sub>2</sub> apresentaram maior conversão comparando-se com a SBA-15. Assim como também, o maior teor de MoO<sub>3</sub> apresentou melhores resultados.

Os valores obtidos para a massa específica foi o único parâmetro analisado a estar em concordância com o padrão estabelecidos pela resolução N° 51 de 25/11/2015.

Em relação ao índice de acidez da Tabela 12, percebe-se que para todas as amostras os valores obtidos estão superiores ao permitido pela ANP. Possivelmente, esses valores altos de índice de acidez são devido a lixiviação do MoO<sub>3</sub> para o meio racional, tal molécula apresenta acidez elevada (ANDRADE, 2017).

Através dos resultados obtidos, observou-se que o CeO<sub>2</sub> pode ser utilizado como promotor estrutural devido as suas propriedades, como: mobilidade de oxigênio na sua estrutura, propriedade redox. A introdução do molibdênio na estrutura do CeO<sub>2</sub> promove uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio, maior interação e dispersão da fase



ativa entre suporte e metal devido ao  $\text{MoO}_3$  apresentar acidez de Lewis e Brønsted (MARTINS, 2007).

Barros *et al.* (2016,) obtiveram conversão de 92,5% em éster metílico na transesterificação do óleo de soja ao utilizar a peneira molecular MCM-41 impregnada por via seca com 25% em peso de dióxido de cério e 15% em peso de óxido de molibdênio, nas seguintes condições operacionais: 4% de catalisador, razão metanol:óleo de 20:1, tempo de 4 horas e temperatura de 150 °C.

Andrade (2017), aplicou o catalisador MCM-41 impregnado com 30% em massa de  $\text{MoO}_3$  na reação de transesterificação, obtendo 96,5% de conversão em ésteres metílicos com as seguintes condições reacionais: 3% de catalisador, razão óleo:metanol de 20:1, tempo de 4 horas e temperatura de 150 °C.

Foi utilizado em ambos os trabalhos citados quantidades maiores de  $\text{CeO}_2$  e de  $\text{MoO}_3$ , assim como maior tempo de reação, o que indica que o presente trabalho conseguiu uma boa conversão, com menores quantidades de óxidos, ou seja, com um catalisador de menor custo.

# **CAPÍTULO 6**

---

## **CONCLUSÃO**

## 6 CONCLUSÃO

A partir da análise termogravimétrica confirmou-se a remoção completa do direcionador orgânico dos poros dos catalisadores e a formação dos óxidos de cério e molibdênio.

Em virtude dos dados obtidos a partir da caracterização de difração de raios-X, constatou-se, a partir das reflexões características, a obtenção da estrutura mesoporosa para todos os materiais sintetizados. Os difratogramas também comprovaram a impregnação do trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) a partir dos picos característicos dessa espécie.

Através das isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , foi possível determinar para todos os materiais as propriedades texturais, a partir das quais foi constatada a formação de uma isoterma do tipo IV com “loop” de histerese do tipo H1.

As caracterizações comprovaram que o tempo de cristalização de 48 horas melhorou as propriedades cristalinas e texturais dos materiais. Assim como a incorporação do  $\text{CeO}_2$  na estrutura da SBA-15 forneceu uma maior área de superfície específica ( $S_{\text{BET}}$ ).

Levando em consideração os dados obtidos por cromatografia gasosa, verificou-se que os materiais SBA-15 e  $\text{CeO}_2$ -SBA-15 apresentaram baixa conversão dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja em ésteres metílicos. Essa conversão foi melhorada com a adição de  $\text{MoO}_3$  à esses materiais. O catalisador com razão  $\text{Si/Ce} = 10$  sintetizado com 48 horas de cristalização e impregnado com 15% em massa de molibdênio, apresentou o melhor percentual de conversão em ésteres metílicos com 87,2%.

A lixiviação do  $\text{MoO}_3$  para o meio reacional ainda é um problema que deve ser contornando, para que se obtenha ésteres metílicos com índice de acidez dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.

## SUJESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Adicionar um maior percentual de  $\text{MoO}_3$  nesse material, com o objetivo de alcançar a conversão estabelecida pela resolução da ANP N° 51 de 25/11/2015 em uma única etapa.

A lixiviação do  $\text{MoO}_3$  para o meio reacional ainda é um problema que deve ser contornando, para que se obtenha ésteres metílicos com índice de acidez dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.

Sintetizar o catalisador SBA-15 com  $\text{MoO}_3$  incorporado diretamente a sua estrutura, com o objetivo de evitar a lixiviação do metal para o meio reacional.

---

## **REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS

- AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP). **Resolução ANP no 7, de 19 de marco de 2008**. Disponível em: <[http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico\\_legiscalcao/res\\_7\\_c\\_omercializacao\\_biodiesel.pdf](http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legiscalcao/res_7_c_omercializacao_biodiesel.pdf)>. Acessado em: 18 de abril de 2017.
- AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP). **Resolução ANP no 51, de 25 de novembro de 2015**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>>. Acessado em: 18 de abril de 2017.
- AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP) – **Anuário estatístico da ANP 2016, Ano Base 2015**. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acessado em: 05 de julho de 2017.
- AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP) – **Boletim mensal do biodiesel, dezembro de 2016**. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acessado em: 05 de julho de 2017.
- AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP) – **Leis, decretos, portarias e resoluções, 2016**. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acessado em: 05 de julho de 2017.
- ALMEIDA, T. S. **Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-mansa por metanólise e etanolise empregando diversos catalisadores**. 2016, 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP. Ilha Solteira, SP. 2016.
- ALVES, B. T. S.; ALBUQUERQUE, J. S.; QUEIROZ, R. N.; SOUSA, B. V.; ALVES, J. J. N.; BRITO, A. L. F. **Síntese direta do catalisador CeO<sub>2</sub>-SBA-15 para reação de transesterificação do óleo de soja**. In: IX Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió. 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017.
- ANDRADE, M. R. A. **MoO<sub>3</sub> suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFCG. Campina Grande, PB. 2015.
- ANDRADE, M. R. A.; SANTOS, J. S. B.; SOUZA, H. N.; SILVA, P. R. A.; ALVES, J. J. N.; BARBOSA, B. V. S. **Trióxido de molibdênio suportado na peneira molecular MCM-41 para aplicação na reação de transesterificação**. In: IX Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió. 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017.
- ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. **Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis**. *Thermochimica Acta*, v. 363, p.175-180, 1999.
- ARAÚJO, L. C. L. F. **Síntese, caracterização e aplicação de LaSBA-15 e como catalisador para obtenção de biodiesel de soja via rota etílica**. 2011. 109p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN. 2011.

ARAÚJO, N. F. **Estudo das variáveis operacionais na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. 2013. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ. 2013.

BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais**. 2012. 128 p. Tese (Doutorado em Química) - UFPR, Curitiba – PR, 2012.

BARROS, T. R. B.; SOUZA, E. L. S.; ALVES, J. J. N.; SOUZA, B. V. **Aplicação do Catalisador  $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$  na transesterificação do óleo de soja**. In: 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel / 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2016, Natal - RN. Anais - Biodiesel 10 anos de pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil. Lavras - MG: Editora da UFLA, 2016. v. 2. p. 1343-1344.

BELTRÃO, N. E. M. **Oleaginosas e seus produtos: vantagens e desvantagens para a produção de biodiesel**. EMBRAPA ALGODÃO: Campina Grande- PB, 2008.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Diário Oficial da União. Brasília, DF, v. 142, n. 10, p. 88. Seção 1. pt. 8. 2005.

BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors**. Oxford: University Press, 1945.

CALADO V., MONTGOMERY D., **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, p. 260, 2003.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 150p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2008.

COSTA, F. O. **Otimização das propriedades estruturais da peneira molecular SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese**. 2015. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2015.

COSTA, L. S. **Materiais híbridos mesoestruturados funcionalizados via co-condensação aplicados na sorção**. 2012. 149p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química - UNICAMP. Campinas, SP. 2012.

CUNHA, M.E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 2008. 86 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2008.

DAI, Q; WANG, X; CHEN, G; ZHENG, Y; LU, G. **Direct synthesis of Cerium (III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method**. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 100, n. 3, p.268-275, 2007.

ISOLANI, P. C.; MARTINS, T. S. **Rare earths: industrial and biological applications**. Química Nova, vol. 28, n.1, p. 111-117, 2005.

FARIAS, A. F. **Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce ou Cu aplicadas para a produção de biodiesel**. 2016. 187p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2016.

FERNANDES, F. R. D.; SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; SOUZA, L. D. **Síntese de materiais mesoporosos: um estudo comparativo entre o SBA-15 e o KIT-6**. In: 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química, 2015, Mossoró. Anais do 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. São Paulo: Editora Edgard Blücher. v. 3. p. 439-448. 2015.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. 2011. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2011.

FLORENTINO, A. O. **Processo sol-gel na obtenção de novos materiais**. Ciência e Educação: No1 Ciência Contemporânea e Ensino, Bauru, v. 01, p. 57-61, 1995.

FREIRE, V. A. **Desenvolvimento de material micro-mesoporoso do tipo MCM-22/MCM-41: síntese e caracterização**. 2015. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2015.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2006.

GARNICA, J. A. G., **Determinação experimental dos dados cinéticos da reação de transesterificação de óleos vegetais**. 2009. 152p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campina, SP. 2009

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; DOURADO, V.; CARVALHO, C. J. M. **Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia. Campos de Ondina. Salvador, Bahia. Brasil. 2007.

GONZALEZ, W.A.; MACHADO, C. R.; BARRETO, E. J. F.; DALL'OGGIO, E. L. **Biodiesel e óleo vegetal in natura soluções energéticas para a Amazônia**. 1ª Edição. Brasília, Ministério de Minas e Energia, 2008.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface área and porosity**. 2 ed. London: Academic Press Inc., 1982.

HAGEN, J. **Industrial catalysis: a practical approach**. 2<sup>nd</sup> ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany. Introduction, p 1-2. 2006.

JOHANSSON, E. M. **Controlling the pore size and morphology of mesoporous silica nanostructured materials division**. Tese. 2010. 97p. Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM). Linköping University, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos. São Paulo – SP: Editora Edgard Blücher, 2006



LAHA, S. C.; MUKHERJEE, P.; SAINKAR, S.R; KUMAR, R. **J. Catal.** No. 207, p. 213, 2002.

LEUNG, D.Y.C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. **Degradation of biodiesel under different storage conditions.** *Bioresource Technology*, Vol. 97, p. 250-256, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** *Química Nova*, Vol. 32, No. 6, p. 1596-1608, 2009.

MARTINS, T.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R.S. **Cerium: Catalytic properties, technological and environmental applications.** *Química Nova*, vol. 30, p. 2001, 2007.

MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O., **Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho.** *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Ed. Especial 25, Universidade de Campinas, 2001.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. **Verified synthesis of mesoporous materials.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 125, n.3, p.170-223, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R., **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** Varela - São Paulo; v.1; p.150; 1998.

NARES, R.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; CUEVAS, R. Characterization and hydrogenation activity of Ni/Si(Al)-MCM-41 catalysts prepared by deposition-precipitation. **Industrial and Engineering Chemical Research**, vol. 48, p. 1154-1162, 2009.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção.** 2001. 85 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 2001.

PAL, N.; BHAUMIK, A. **Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids.** *Adv Colloid Interf Sci.* n. 189, p. 21-41.2013

PEREIRA, M. F. **Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel.** 2016. 121p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2016.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; RANGEL, E. T. Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. **Armazenagem e uso de biodiesel: problemas associados e formas de controle.** Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT, UnB. p. 12- 26, 2016.

QUINTELLA, S.A. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio.** 2009, 88p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN. 2009.

REN, J.; WANG, A.; LI, X.; CHEN, Y.; LIU, H.; HU, Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite. **Applied Catalysis A: General**, vol. 344, p. 175-182, 2008.

- RIBEIRO, D. A, GONÇALVES, M.L.A, FIGUEIREDO TEIXEIRA, A.M.R, MOTA, D.A.P 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  $V_2O_5$  Suportados por  $TiO_2$ .** 2001, 155p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharias de Materiais) –Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP. 2001.
- RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS D.; FERRÃO, M. F. **Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de fourier (atr-ftir) de blendas de biodiesel/diesel.** Química Nova, Vol. XY, No. 00, p.1-6, 2014.
- SALIBA, L. F. **Interação do complexo luminescente  $[Eu(tta)_3]$  com sílica mesoporosa.** 2009, 45p. Dissertação (mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista – UNESP. Ilha Solteira, SP. 2009.
- SANTHA, N. I.; SEBASTIAN, M. T.; MOHANAN, P.; ALFORD, N. M.; SARMA, K.; PULLAR, R. C.; KAMBA, S.; PASHKIN, A.; SAMUKNHINA, P.; PETZELT, C. **Effect of doping on the dielectric properties of cerium oxide in the microwave and far-infrared frequency range.** Journal of American Ceramic Society, v. 87, n. 7, p.1233-1237, jul. 2004.
- SANTOS, A. G. D.; FERNANDES, F. R. D.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S; SANTOS, A. P. B.; SOARES, J. M. **Síntese e caracterização do SBA-15 suportado com  $Nb_2O_5$ .** In: II Encontro Regional de Química e I Encontro Nacional de Química, 2012, Mossoró. Anais ERQ. v. 2. 2012.
- SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **Análise da Textura de Materiais Cerâmicos a Partir das Isotermas de Adsorção de Gases.** Cerâmica, vol. 39, n. 259, p. 11 – 16, 1993.
- SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia. 358p. 2011.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review.** J. Braz. Chemistry Society, v. 9, n. 3. 1998.
- SCHWANKE, A; SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; SOUZA, L.; CAMPOS, P; PERGHER, S. **Materiais mesoporosos um caminho acessível.** Natal: Edufrn, 2016. 181p.
- SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.** USA: Prentice Hall, 1997.
- 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.** 2009, 68p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFRN, Natal – RN, 2009.
- SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** 2011, P. 142. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – UFCG, Campina Grande – PB, 2011.

SILVA, C. F. **Influência do tempo e da temperatura de síntese no crescimento direcional do MoO<sub>3</sub>**. 2014. 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Piauí, 2014.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SKOOG, D. A; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. **Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures**. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

SOUSA, B.V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. 2009, 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, E. L. S.; BARROS, T. R. B.; ALVES, J. J. N.; SOUZA, B. V. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando catalisadores de óxido de cério**. In: 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel / 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2016, Natal - RN. Anais - Biodiesel 10 anos de pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil. Lavras - MG: Editora da UFLA, 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triacilglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. *Química Nova*. V. 30, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; LIRA, H. N. F.; RODRIGUEZ, C. G. V.; OLIVEIRA, R. S. **O biodiesel. Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel**. Brasília, DF: CNPq. p. 37-47, 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; CRUZ, R. S.; MENEGHETTI, S. M. P. **Tecnologias de produção de biodiesel. Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico**. Lavras: UFLA. p 64-79, 2016.

SUNU, S. S., PRABHU, E., JAYARAMAN, V., GNANASEKAR, K. I., & GNANASEKARAN, T. Gas sensing properties of PLD made MoO<sub>3</sub> films. **Sensor Actuat Chem**, 94, 189–196. 2003.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. **Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications**. *Chemistry Review*. n. 106, p. 896-910. 2006.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F.M.B; GOMES, A.S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. *Química Nova*, vol. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THITSARTAN, W; KAWI, S; MANEERUNG, T. **Highly active and durable Ca-doped Ce-SBA-15 catalyst for biodiesel production**. *Energy*. v. 89, p. 946-956, 2015.

TORALLES, L. P. **Hidrólise de óleos e gorduras residuais em água subcrítica para produção de biodiesel**. 2016, 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA. 2016.

ZABETI, M.; WAN, D. W. M. A.; AROUA, M. K. **Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review**. *Fuel Process Technol.* n. 90, p. 770–777, 2009.

ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J., Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, **Industrial and Engineering Chemical Research**, vol. 35, p. 2075, 1996.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Triblock copolymer syntheses of mesoporous sílica with periodic 50 to 300 angstrom pores**. *Science*, v. 279, (5350), p. 548-552, 1998.

ZHOU, C.; GAO, Q.; LUO, W.; ZHOU, Q.; WANG, H.; YAN, C.; DUAN, P. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol 52, p. 147-157, 2015.

---

## **APÊNDICE**

## APÊNDICE

### CÁLCULOS PARA A SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 PARA 200g DE GEL

#### Síntese da SBA-15

Composição: 1 TEOS : 0,017 P123 : 5,7 HCl : 173 H <sub>2</sub> O : 0,044 EtOH						
Preto= valor fixo	Azul = Resultado		Vermelho= variável indep.			
N.º de autoclaves:	6	unidades				
Massa de Gel	400	g				
Reagentes	Proporção	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	m (g)	% mássica	Massa (g) no meio reacional	
SiO <sub>2</sub> -TEOS	1	208,33	208,33	0,038	15,22	g
P123	0,02	5800,00	98,60	0,018	7,20	g
HCl	5,70	36,46	207,82	0,038	15,18	g
H <sub>2</sub> O total	173	18,02	3117,46	0,569	227,76	g
EtOH	40	46,06844	1842,74	0,337	134,63	g
		Soma=	5474,95		400,00	g

Massas que devem ser pesadas		
TEOS	16,31	mL
P123	7,20	g
2M HCl	208,22	mL
EtOH (**)	20,99	mL
H <sub>2</sub> O	32,41	mL

Solução HCl 2M	
m HCl	15,18 g
Vol da Solução	208,22 mL
Vol de H <sub>2</sub> O na solução	195,35374 mL
Água Extra	32,41 mL

(\*\*) Parte do etanol vem do composto P123 (1:2)

Desconto do EtOH	
<b>Fórmula molecular</b>	C 7 H 16 O 4
Massa molecular do EtOH =	92,1 g
Calculos para desconto	
1 mol de P-123	5800,00 g
X	92,1 g
	X = 0,0159 mol de EtOH
40,00 mol de EtOH	—134,63 g
0,02 mol de EtOH	— Z
	Z = 0,053 g de EtOH
Massa do EtOH= 28*Y =	2,14 g

(\*\*) Parte do etanol vem do composto TEOS (1:4)

Desconto do EtOH	
<b>Fórmula molecular</b>	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
Massa molecular do (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> =	180,0 g
Calculos para desconto	
1 mol de Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	208,33 g
X	180,0 g
	X = 0,8640 mol de EtOH
40,00 mol de EtOH	— 134,63 g
0,86 mol de EtOH	— Y
	Y = 2,895 g de EtOH
Massa do EtOH= 28*Y =	115,78 g

## CÁLCULOS DA MASSA DE Ce PARA SÍNTESE DIRETA DO CeSBA-15

Para 10% de Cério (Razão Si/Ce = 20,81)

CALCULO DA MASSA DO CeO2 PARA SÍNTESE DIRETA	
<b>Composto</b>	<b>Massa Molecular (g/mol)</b>
Ce	140,116
CeO2	172,12
H8N8CeO18	548,22
Mols de Ce no Sal *	0,985
<b>Relação do CeO2 com Ce</b>	
$M_{CeO_2} = M_{Ce} \times \frac{1Mol_{Ce}}{140,116g} \times \frac{1Mol_{CeO_2}}{1Mol_{Ce}} \times \frac{172,12g}{1Mol_{CeO_2}}$	
M CeO2 =	1,228410745 M_Ce
<b>Determinação da Massa de Ce Necessária</b>	
Massa da Peneira Molecular (g)	2
Porcentage de Ce	0,1
$\%Ce = \frac{M_{Ce}}{M_{SBA15} + M_{CeO_2}}$	
M Ce	0,228008852
<b>Determinação da Massa do Sal Necessária para Massa de Ce Encontrada</b>	
$M_{Sal} = M_{Ce} \times \frac{1Mol_{Ce}}{140,116g} \times \frac{1Mol_{H_8N_8CeO_{18}}}{0,985Mol_{Ce}} \times \frac{548,22g}{1Mol_{H_8N_8CeO_{18}}}$	
M Sal	0,905696361

Para 20% de Ce (Razão Si/Ce = 8,76)

CALCULO DA MASSA DO CeO2 PARA SÍNTESE DIRETA		
<b>Composto</b>	<b>Massa Molecular (g/mol)</b>	
Ce	140,116	
CeO2	172,12	
H8N8CeO18	548,22	
Mols de Ce no Sal *	0,985	
<b>Relação do CeO2 com Ce</b>		
$M_{CeO_2} = M_{Ce} \times \frac{1Mol_{Ce}}{140,116g} \times \frac{1Mol_{CeO_2}}{1Mol_{Ce}} \times \frac{172,12g}{1Mol_{CeO_2}}$		
M CeO2 =	1,228410745	M_Ce
<b>Determinação da Massa de Ce Necessária</b>		
Massa da Peneira Molecular (g)	2	$\%Ce = \frac{M_{Ce}}{M_{SBA15} + M_{CeO_2}}$
Porcentage de Ce	0,2	
M Ce	0,530280437	
<b>Determinação da Massa do Sal Necessária para Massa de Ce Encontrada</b>		
$M_{Sal} = M_{Ce} \times \frac{1Mol_{Ce}}{140,116g} \times \frac{1Mol_{H_8N_8CeO_{18}}}{0,985Mol_{Ce}} \times \frac{548,22g}{1Mol_{H_8N_8CeO_{18}}}$		
M Sal	2,106379018	



## CÁLCULOS PARA A IMPREGNAÇÃO DO MOLIBDÊNIO

Para 10% de Molibdênio:

CALCULO DA IMPREGNAÇÃO VIA SECA - Mo	
<b>Composto</b>	<b>Massa Molecular (g/mol)</b>
Mo	95,94
MoO3	143,94
(NH4)6Mo7O24.4H2O	1235,86
Mols de Mo no Sal *	5,74
* Pureza do Sal precursor (%)	82
Relação do MoO3 com Mo	
$M_{MoO_3} = M_{Mo} \times \frac{1Mol_{Mo}}{95,94g/mol} \times \frac{1Mol_{MoO_3}}{1Mol_{Mo}} \times \frac{143,94g/mol}{1Mol_{MoO_3}}$	
<b>M MoO3 =</b>	1,500312695 <b>M Mo</b>
Determinação da Massa de Mo Necessária	
Massa da Peneira Molecular (g)	2
Porcentagem de Mo	0,1
	$\%Mo = \frac{M_{Mo}}{M_{SBA15} + M_{MoO_3}}$
M Mo	0,235302774
Determinação da Massa do Sal Necessária para Massa de Mo Encontrada	
$M_{Sal} = M_{Mo} \times \frac{1Mol_{Mo}}{95,94g/mol} \times \frac{1Mol_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}}{5,74Mols_{Mo}} \times \frac{1235,86g/mol}{1Mol_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}}$	
M Sal	0,528061757

Para 15% de MoO<sub>3</sub>:

CALCULO DA IMPREGNAÇÃO VIA SECA - Mo		
<b>Composto</b>	<b>Massa Molecular (g/mol)</b>	
Mo	95,94	
MoO <sub>3</sub>	143,94	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	1235,86	
Mols de Mo no Sal *	5,74	
* Pureza do Sal precursor (%)	82	
Relação do MoO <sub>3</sub> com Mo		
$M_{MoO_3} = M_{Mo} \times \frac{1Mol_{Mo}}{95,94g/mol} \times \frac{1Mol_{MoO_3}}{1Mol_{Mo}} \times \frac{143,94g/mol}{1Mol_{MoO_3}}$		
<b>M MoO<sub>3</sub> =</b>	1,500312695	<b>M Mo</b>
Determinação da Massa de Mo Necessária		
Massa da Peneira Molecular (g)	2	$\%Mo = \frac{M_{Mo}}{M_{SBA15} + M_{MoO_3}}$
Porcentage de Mo	0,15	
M Mo	0,387120203	
Determinação da Massa do Sal Necessária para Massa de Mo Encontrada		
$M_{Sal} = M_{Mo} \times \frac{1Mol_{Mo}}{95,94g/mol} \times \frac{1Mol_{(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O}}{5,74Mols_{Mo}} \times \frac{123586g/mol}{1Mol_{(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O}}$		
M Sal	0,868767382	