



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

Janaína Constantino Marinho

**CATALISADORES DO TIPO SBA-15 E Al-SBA-15 USADOS NA REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL PARA  
PRODUÇÃO DO BIODIESEL EM REATOR BATELADA SEM AGITAÇÃO**

**CAMPINA GRANDE**

**2016**

**JANAÍNA CONSTANTINO MARINHO**

**CATALISADORES DO TIPO SBA-15 E Al-SBA-15 USADOS NA REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL PARA  
PRODUÇÃO DO BIODIESEL EM REATOR BATELADA SEM AGITAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UFCG/CCT/UAEQ)

**CAMPINA GRANDE**

**2016**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M338c      Marinho, Janaína Constantino.  
Catalisadores do tipo SBA-15 e AI-SBA-15 usados na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção de biodiesel em reator batelada sem agitação / Janaína Constantino Marinho. – Campina Grande, 2016.  
102 f.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".  
Referências.

1. Biodiesel. 2. SBA-15. 3. AI-SBA-15. 4. Etanol. 5. Óleo de Soja.  
I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 662.756.3(043)

**JANAÍNA CONSTANTINO MARINHO**

**CATALISADORES DO TIPO SBA-15 E AI-SBA-15 USADOS NA REAÇÃO  
DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL PARA  
PRODUÇÃO DO BIODIESEL EM REATOR BATELADA SEM AGITAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
Orientadora (UFCG/CCT/UAEQ)

---

Pesq. Dra. Antonielly dos Santos Barbosa  
Examinadora interna (UFCG/CCT/UAEQ)

---

Pesq. Dra. Marcella Feitosa de Figueirêdo  
Examinadora interna (UFCG/CCT/UAEQ)

---

Pesq. Dra. Patrícia Noemia Mota Vasconcelos  
Examinadora externa (SETMA Segurança do Trabalho LTDA)

---

Profa. Dra. Marta Ligia Pereira da Silva  
Examinadora externa (UFERSA/DACS)

Avaliada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela Tua proteção de todos os dias. Os trabalhos aos quais me dediquei foram proveitosos, agradeço em sentimento das minhas vitórias, pois sei que tudo na vida está em Tuas Mãos.

Aos meus pais Constantino e Fátima, por todo amor a mim dedicado durante toda a vida.

Aos meus irmãos, Jaqueline e Jânio pela ajuda e compreensão durante minha formação.

À minha orientadora Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela oportunidade concedida e pela valiosa contribuição na minha formação e desenvolvimento acadêmico.

Aos amigos que fazem parte do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pelos momentos de ajuda e descontração.

Aos laboratórios: Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBio), Laboratório de Síntese e Caracterizações de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), Laboratório de Química e Biomassa (LQB), Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LAMMEA) e Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat).

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade em desenvolver o projeto.

Aos avaliadores da banca por sua apreciação, disponibilidade de tempo e importantes sugestões.

À CAPES, Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que colaboraram direta e indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho, registro aqui os meus sinceros agradecimentos.

---

*Os obstáculos não são  
desculpas para o fracasso!*

---

## PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

### Artigos completos publicados em periódicos

RODRIGUES, J. J. ; **MARINHO, J. C.** ; EDUARDO, R. S. ; LIMA, E. G. ; RODRIGUES, M. G. F. . STUDY OF THE APPLICATION OF Mo/SBA-15 AND Ni/SBA-15 CATALYSTS, PREPARED BY MICROWAVE HEATING, IN THE SYNTHESIS OF BIODIESEL. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 9, p. 11-18, 2015.

### Trabalhos completos publicados em anais de congressos

**MARINHO, J. C.**; BARBOSA, T. L. A. ; RODRIGUES, M. G. F. . Preparação da peneira molecular Al-SBA-15 com duas razões Si/Al como catalisador para uso na reação de transesterificação do óleo de soja. In: 60 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia. 60 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.

**MARINHO, J. C.**; BARBOSA, T. L. A. ; RODRIGUES, M. G. F. . Preparação da peneira molecular Al-SBA-15 como catalisador e testes na reação de biodiesel. In: 60 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia. 60 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.

SEVERO, W. K. G. ; RODRIGUES, J. J. ; LIMA, E. G. ; EDUARDO, R. S. ; **MARINHO, J. C.** ; RODRIGUES, M. G. F. . Estudo do catalisador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SBA-15 sintetizado com cinzas da casca de arroz na obtenção do Biodiesel de Soja. In: 18 Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Porto Seguro. 18 Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.

RODRIGUES, J. J. ; **MARINHO, J. C.** ; ALMEIDA, V. E. ; VERAS, G. ; RODRIGUES, M. G. F. . Aplicação da peneira molecular SBA-15 como adsorvente para espécies poluentes de cátions metálicos em solução aquosa. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2015. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2015.

RODRIGUES, J. J. ; LIMA, E. G. ; EDUARDO, R. S. ; **MARINHO, J. C.** ; RODRIGUES, M. G. F. . Estudo da acidez das peneiras moleculares SBA-15 e Al-

SBA-15 aplicadas na reação do biodiesel de soja. In: 9 Congresso Internacional de Bioenergia, 2014, São Paulo. 9 Congresso Internacional de Bioenergia, 2014.

LIMA, E. G. ; RODRIGUES, J. J. ; **MARINHO, J. C.** ; BARBOSA, A. S. ; RODRIGUES, M. G. F. . Síntese e caracterização de catalisadores do tipo (Co/SBA-15 e Co/VD) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja. In: 9 Congresso Internacional de Bioenergia, 2014. 9 Congresso Internacional de Bioenergia, 2014.

RODRIGUES, J. J. ; LIMA, E. G. ; **MARINHO, J. C.** ; RODRIGUES, M. G. F. . Obtenção do biodiesel utilizando óleo de soja e catalisadores Co/SBA-15 e Mo/SBA-15: Influência do suporte e do método de preparação. In: 17 Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado. 17 Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013.

#### **Resumos expandidos publicados em anais de congressos**

**MARINHO, J. C.**; SANTOS, E. R. F. ; RODRIGUES, J. J. ; RODRIGUES, M. G. F. Síntese da Membrana (Al-SBA-15/ZSM-5/ $\alpha$ -ALUMINA). In: IX Ibero-American congress on membrane science and technology, 2014, Santander. IX Ibero-American congress on membrane science and technology, 2014.

**MARINHO, J. C.**; RODRIGUES, J. J. ; SANTOS, E. R. F. ; RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR AL-SBA-15 E DO COMPÓSITO AL-SBA-15/ZSM-5. In: 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado. 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013.

#### **Resumos publicados em anais de congressos**

RODRIGUES, J. J. ; LIMA, L. A. ; **MARINHO, J. C.** ; LIMA, E. G. ; RODRIGUES, M. G. F. . Al supported catalysts on SBA-15 for the synthesis of bio-diesel. In: 11th European Congress on Catalysis, 2013, Lyon. 11th European Congress on Catalysis, 2013.



## RESUMO

O trabalho teve como objetivo preparar peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al de 10, 25, 50, 75 e 100 e utilizá-las na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel. Os catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10) foram selecionados e testados na reação para produzir éster etílico, monoglicérides, diglicérides e glicerol. O método hidrotérmico, em condições estáticas, foi utilizado para sintetizar a peneira molecular SBA-15. A peneira mesoporosa Al-SBA-15 foi preparada por método de síntese direta na SBA-15, e a fonte de alumina utilizada foi a Pseudobohemita (AlOOH). Todas as amostras foram caracterizadas quanto à sua estrutura e textura por DRX e Adsorção física de N<sub>2</sub>. Além disso, foram caracterizadas por TG/ATD, MEV, FTIR. A acidez gerada a partir da incorporação do alumínio na estrutura da SBA-15 foi avaliada por TPD-NH<sub>3</sub>. A reação de transesterificação do óleo de soja foi conduzida em reator batelada, sem agitação, durante diferentes tempos de reação, 6, 12, 24 e 48 horas a 200 °C, utilizando uma relação óleo/álcool etílico 12:1 e 5% de catalisador (SBA-15 e Al-SBA-15 (10)). Os produtos da reação foram caracterizados por Viscosidade Cinemática e Cromatografia Gasosa. O sucesso das sínteses das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 foram evidenciadas por todas as técnicas utilizadas. Todos os materiais foram obtidos com alto grau de ordenação hexagonal evidenciado por DRX, mostraram aspectos do tipo vermicular com aparência de colares entrelaçados, visualizados por MEV e apresentaram isotermas com perfil do tipo IV, características de materiais mesoporosos. O resultado da viscosidade cinemática obtido para SBA-15 com 48 horas de reação (6,49 mm<sup>2</sup>/s) está próximo da faixa de valores obtido pela norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e os padrões internacionais de biodiesel ASTM D6751-02 e EN 14214. E o valor da viscosidade cinemática para a Al-SBA-15 (10) com 48 horas de reação (10,43 mm<sup>2</sup>/s) está fora da faixa das normas. Os catalisadores selecionados (SBA-15 e Al-SBA-15 (10)) foram submetidos à reação de transesterificação do óleo de soja com etanol e o catalisador Al-SBA-15 (10) foi mais eficiente que o catalisador SBA-15. O valor da conversão para o catalisador Al-SBA-15 (10) foi de 96,50%.

**Palavras-chaves:** SBA-15, Al-SBA-15, etanol, óleo de soja, Biodiesel.

## ABSTRACT

The present study aimed to prepare mesoporous molecular sieves SBA-15 and Al-SBA-15 with Si/Al ratios of 10, 25, 50, 75 and 100 and use them in the transesterification of soybean oil with ethanol for production biodiesel. The catalysts SBA-15 and Al-SBA-15 (Si/Al=10) were selected and tested on reaction to produce ethyl ester, monoglycerides, diglycerides and glycerol. The hydrothermal method under static conditions, was used to synthesize the molecular sieve SBA-15. The mesoporous sieve Al-SBA-15 was prepared by direct synthesis method in SBA-15, and the alumina source used was pseudoboehmite (AlOOH). All samples were characterized in concerning to its structure and texture by XRD and N<sub>2</sub> physical adsorption. Moreover, they were characterized by TG/DTA, SEM, FTIR. The acidity generated from aluminum incorporation into the structure of SBA-15 was evaluated by TPD-NH<sub>3</sub>. The transesterification reaction of soybean oil was carried out in a batch reactor, without stirring, for reaction times of 6, 12, 24 and 48 hours at 200 °C using a 12:1 oil/ethanol relation and 5% of the catalyst (SBA-15 e Al-SBA-15 (10)). The reaction products were characterized by Kinematic Viscosity and Gas Chromatography. The success of the synthesis of molecular sieves SBA-15 and Al-SBA-15 were observed for all the techniques used. All the materials were obtained with a high hexagonal ordering degree, demonstrated by XRD, showed aspects of vermicular type with intertwined necklace appearance, visualized by SEM and showed isotherm with type IV profile, which is a characteristics of mesoporous material. The result of the kinematic viscosity obtained for SBA-15 with 48 hours of reaction (6.49 mm<sup>2</sup>/s) is close to the range of values obtained by the National Petroleum standard, Natural Gas and Biofuels (ANP) and the international standards of biodiesel ASTM D6751-02 and EN 14214. And the value of kinematic viscosity for Al-SBA-15 (10) with 48 hours of reaction (10.43 mm<sup>2</sup>/s) is out of the standards range. The selected catalysts (SBA-15 and Al-SBA-15 (10)) was subjected to transesterification reaction of soybean oil with ethanol and the Al-SBA-15 (10) catalyst was more efficient than the SBA-15. The conversion value for the Al-SBA-15 catalyst (10) was 96.50%.

**Keywords:** SBA-15, Al-SBA-15, ethanol, soybean oil, Biodiesel.

## SUMÁRIO

### Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

<b>1.0</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	Geral.....	19
1.1.2	Específicos.....	19

### Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

<b>2.0</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
2.1	BIODIESEL.....	20
2.1.1	Motivações para a produção de biodiesel.....	22
2.1.2	Síntese do biodiesel.....	23
2.2	CATÁLISE HETEROGENEA.....	26
2.2.1	Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15.....	29
2.2.2	Peneira Molecular Mesoporosa Al-SBA-15.....	35
2.2.3	Importância da peneira molecular Al-SBA-15 na reação de transesterificação.....	42

### Capítulo 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

<b>3.0</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES (SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al = 10, 25, 50, 75 e 100).....	46
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	52
3.3	AVALIAÇÃO CATALÍTICA: Reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel.....	53
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS BODIESEIS (Viscosidade cinemática).....	56

### Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

<b>4.0</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	57
4.1.1	Difração de Raios X.....	57
4.1.2	Adsorção Física de Nitrogênio.....	62
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	67
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	69
4.1.5	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	74
4.1.6	Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	77
4.2	AVALIAÇÃO CATALÍTICA (Cromatografia Gasosa): Reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel.....	80
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS BODIESEIS (Viscosidade Cinemática)....	82
<b>5.0</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>6.0</b>	<b>PROPOSTAS FUTURAS.....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Reação de esterificação.....	23
<b>Figura 2:</b>	Reação de transesterificação.....	24
<b>Figura 3:</b>	Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.....	28
<b>Figura 4:</b>	Estrutura unidimensional da SBA-15, mostrando sistema hexagonal de mesoporos interligados por microporos.....	30
<b>Figura 5:</b>	Representação esquemática do sítio de Bönsted.....	36
<b>Figura 6:</b>	Representação das estruturas: (A) neutra, para a SBA-15 (B) após introdução do alumínio Al-SBA-15.....	36
<b>Figura 7:</b>	Diagrama geral da metodologia da síntese das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al= 10, 25, 50, 75 e 100) e da síntese de biodiesel.....	46
<b>Figura 8:</b>	Diagrama da metodologia da síntese da peneira molecular SBA-15.....	49
<b>Figura 9:</b>	Diagrama da metodologia da síntese da peneira molecular Al-SBA-15.....	51
<b>Figura 10:</b>	Sistema reacional para transesterificação do óleo de soja com etanol para produção de biodiesel em reator batelada sem agitação.....	54
<b>Figura 11:</b>	Purificação do biodiesel.....	55
<b>Figura 12:</b>	Viscosímetro.....	56
<b>Figura 13:</b>	Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais.....	59
<b>Figura 14:</b>	Difratograma de Raios X das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e (f) Al-SBA-15 (100) calcinadas.....	59
<b>Figura 15:</b>	Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso do tipo SBA-15 antes e depois da calcinação. Onde $d(100)$ = distancia interplanar no plano (100), $e$ = espessura da parede de sílica e $a_0$ = parâmetro mesoporoso.....	62

<b>Figura 16:</b>	Distribuição de tamanho de poros das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e (f) Al-SBA-15 (100).....	65
<b>Figura 17:</b>	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e (f) Al-SBA-15 (100).....	66
<b>Figura 18:</b>	Micrografia das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e (f) Al-SBA-15 (100).....	68
<b>Figura 19:</b>	Espectros na região do infravermelho das peneiras moleculares: (a) SBA-15 sintetizada, (b) SBA-15 calcinada, (c) Al-SBA-15 (10) sintetizada, (d) Al-SBA-15 (10) calcinada, (e) Al-SBA-15 (25) sintetizada, (f) Al-SBA-15 (25) calcinada, (g) Al-SBA-15 (50) sintetizada, (h) Al-SBA-15 (50) calcinada, (i) Al-SBA-15 (75) sintetizada, (j) Al-SBA-15 (75) calcinada, (k) Al-SBA-15 (100) sintetizada, (l) Al-SBA-15 (100) calcinada.....	70
<b>Figura 20:</b>	Ampliação dos espectros na região do infravermelho das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al= 10, 25, 50, 75 e 100) calcinadas.....	73
<b>Figura 21:</b>	Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), Al-SBA-15 (50), Al-SBA-15 (75) e Al-SBA-15 (100).....	75
<b>Figura 22:</b>	Perfis de dessorção termoprogramada de amônia das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e Al-SBA-15 (100).....	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Técnicas de Caracterização.....	52
<b>Tabela 2:</b> Propriedades texturas da peneira molecular Al-SBA-15 com diversas razões (10, 25, 50, 75 e 100).....	63
<b>Tabela 3:</b> Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 com diversas razões (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100).....	74
<b>Tabela 4:</b> Variações de perda de massa e suas respectivas faixas de temperatura das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100).....	77
<b>Tabela 5:</b> Atividade catalítica das amostras (SBA-15 e Al-SBA-15 (10) na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol a 200°C utilizando um reator batelada, sem agitação.....	81
<b>Tabela 6:</b> Viscosidade cinemática (VC) do óleo de soja e do produto oriundo da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol.....	83

## LISTA DE SIGLAS

A <sub>ext</sub>	Área externa
Ag	Prata
Al	Alumínio
AlOOH	Óxido hidróxido de alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Alumínio
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise Térmica Diferencial (ATD)
a <sub>0</sub>	Parâmetro de rede
BDDT	Braunauer Deming Deming Teller
BET	Brunauer Emmett Teller
BJH	Barrett Joyner Halenda
C	Carbono
CCA	Cinza da casca de arroz
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CG	Cromatografia Gasosa
Co	Cobalto
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
C5 <sup>+</sup>	Hidrocarbonetos
D	Distancia interplanar
DRX	Difratometria de Raios X
Dp	Diâmetro de poro
DTG	Derivada Termogravimétrica
E	Espessura da Parede
EDS	Energia Dispersiva de Raios X
EM	Norma Européia
Fe	Ferro
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
FRX-ED	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
H	Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
HDS	Hidrodessulfurização
Hkl	Índice de Miller
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub>	Hidrogênio (Gasoso)
ICP	Plasma por Acoplamento Indutivo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais



LabSMaC	Laboratório de Síntese e Caracterizações Cerâmicos
LQB	Laboratório de Química e Biomassa
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MCM	Mesoporous Composition of Matter
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Ni	Níquel
NH <sub>3</sub>	Amônia
N <sub>2</sub>	Nitrogênio (Gasoso)
PEO	Poli (óxido de etileno)
pH	Potencial de Hidrogênio
PPO	poli(óxido de propileno)
P123	Copolímero tribloco Pluronic
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Ru	Rutênio
Rpm	Rotas por minutos
SBA	Santa Bárbara Amorphous
S <sub>BET</sub>	Área Superficial Específica
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silício
Si	Silício
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Termogravimetria
TMOS	Tetrametilortossilicato
TPD	Dessorção termoprogramada
TPR	Redução à temperatura programada
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
VC	Viscosidade Cinemática
V <sub>micro</sub>	Volume de Microporo
V <sub>p</sub>	Volume de Poro
WO <sub>3</sub>	Óxido de Tungstênio
W <sub>2</sub> C	Carboneto de Tungstênio

## Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

### 1.0 INTRODUÇÃO

O consumo de energia tem crescido desde a revolução industrial até os dias atuais. Esse consumo em função do desenvolvimento das indústrias produtoras de bens e combustíveis para atender o transporte e as necessidades residenciais. A economia e o crescimento industrial, hoje, são baseados nos recursos naturais (petróleo) e esta fonte está se tornando escassa e é altamente poluente, por este motivo, novas fontes de energia renováveis estão sendo buscadas.

A utilização de combustíveis renováveis é, portanto, cada vez mais atraente. Para atender a esta preocupação da escassez de combustíveis fósseis, é também crucial encontrar uma nova fonte de energia que possa ser sustentável e que atenda as exigências ambientais. Muitas tentativas têm sido desenvolvidas e uma delas, particularmente, tem atraído à atenção dos cientistas e industriais, que são os biocombustíveis (MA e HANNA, 1999).

O biodiesel é um combustível não tóxico e biodegradável. Existem vários métodos de produção do biodiesel, mas o principal é a transesterificação dos óleos vegetais (triglicerídeos) com álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (FEYZI e KHAJAVI, 2014). A rota pode ser homogênea ou heterogênea. A rota homogênea tem muitas desvantagens e pode-se destacar a separação do catalisador. Portanto, a rota heterogênea é mais interessante, uma vez que os catalisadores podem ser facilmente removíveis, reutilizados e não são corrosivos. A transesterificação de triglicerídeos pode ocorrer via catálise ácida ou básica (LEUNG *et al.*, 2010).

Os catalisadores heterogêneos vêm sendo alvo de diversos estudos (WANG, 2014; XIE 2013; SANKARANARAYANAN, 2011) de pesquisadores por possuírem facilidade de separação do catalisador no meio reacional, possibilitando o reaproveitamento do catalisador e diminuição dos problemas de corrosão, para produzir ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (RAMACHANDRAN *et al.*, 2013).

É interessante combinar as características de acidez e porosidade do catalisador na transesterificação do óleo de soja com álcool para produção do biodiesel. Do exposto acima, a peneira molecular SBA-15 com a incorporação de alumínio é um bom candidato para catalisador de transesterificação ácida.

A peneira molecular SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso, caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente, estabilidade térmica mais elevada, elevado grau de ordenação estrutural, com área superficial elevada de 500-1000 m<sup>2</sup>/g, espessura de paredes e diâmetros de poros maiores que os poros característicos da estrutura MCM-41 (MEYNEN, 2009).

O seu sistema de mesoporos altamente ordenada é caracterizado por tamanho de poros largos. A última característica faz com que o material termicamente estável, permita que os reagentes possam se difundir facilmente dentro dos poros do catalisador (MAYANOVIC *et al*, 2014). Além disso, graças a possibilidade de substituir isomorficamente átomos de silício por átomos de alumínio numa ampla faixa de relação Si/Al, a acidez dos catalisadores pode ser ajustada de acordo com a necessidade da reação.

Dessa forma, a utilização de peneiras moleculares mesoporosas como catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais tem se mostrado promissora. Na síntese da peneira molecular SBA-15, a inovação foi aumentar o tempo de dissolução do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 de 4 para 6 horas. Este trabalho visa o estudo da síntese da peneira molecular SBA-15 e incorporação do alumínio por síntese direta para serem avaliados na transesterificação do óleo de soja com etanol visando à produção do biodiesel, com tempos de reação de 6, 12, 24 e 48 horas, utilizando um reator batelada, sem agitação. Na literatura, não existem trabalhos sobre a transesterificação do óleo de soja com o etanol, utilizando reator batelada sem agitação, o que demonstra a inovação deste trabalho.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Geral

Este trabalho visa desenvolver catalisadores heterogêneos ácidos do tipo SBA-15 e Al-SBA-15 e avaliar na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel com reator batelada sem agitação.

### 1.1.2 Específicos

Visando atingir o objetivo geral, pode-se destacar os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar a peneira molecular mesoporosa SBA-15, utilizando a síntese hidrotérmica, modificando o tempo de dissolução do copolímero tribloco Pluronic P123 de 4 horas para 6 horas, e posterior caracterização.

- Modificar a peneira molecular mesoporosa SBA-15 pela incorporação do alumínio utilizando o método “in situ” nas razões molares teóricas Si/Al em 10, 25, 50, 75, 100 e avaliar possíveis modificações nas suas propriedades estruturais e texturais.

- Avaliar a acidez de todas as amostras (peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15) utilizando a técnica TPD-NH<sub>3</sub>.

- Avaliar o desempenho dos catalisadores (SBA-15 e Al-SBA-15 (10)) na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel em reator batelada, sem agitação a 200 °C.

## Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo tem por finalidade apresentar fundamentos teóricos disponíveis na literatura sobre Al-SBA-15 e suas características favoráveis como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja.

#### 2.1 BIODIESEL

Devido à crise energética, bem como crises ambientais, causada pelos combustíveis fósseis, uma crescente preocupação com o meio ambiente motivou cientistas a buscarem alternativas que diminuíssem os danos causados pela poluição ao meio ambiente (HUANG *et al.* 2010 e LEUNG *et al.*, 2010). Para resolver este problema, foi proposta a utilização do biodiesel como alternativa ao diesel de petróleo, pois este reduz emissão de gases poluentes (DIAS *et al.*, 2008). Esta fonte de energia tem vantagens, pois é um combustível bio-renovável, não-toxico e biodegradável. Uma desvantagem do biodiesel é a sensibilidade a degradação por oxidação afetando a qualidade do mesmo (JAIN e SHARMA, 2011; DWIVEDI e SHARMA, 2015).

A utilização de combustíveis que reduzissem a poluição é uma alternativa promissora para diminuição do efeito estufa. Os combustíveis fósseis são recursos que poluem o meio ambiente. Os combustíveis renováveis são ambientalmente benignos e sustentáveis. Os biocombustíveis derivados de óleos vegetais são alternativas em substituição a combustíveis fósseis e também pode-se dizer que é um combustível livre de enxofre. Além disso, o biodiesel é um combustível livre de enxofre, pois tem 99% das emissões de SO<sub>x</sub> menor do que o combustível diesel (GOYAL *et al.*, 2008; MA e HANNA, 1999; RANGANATHAN *et al.*, 2008).

Diversos fatores influenciam para a substituição do diesel pelo biodiesel, dentre eles estão às questões ambientais, econômicas e sociais. Biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis. Através dessas fontes é possível produzir biocombustíveis, como álcool, etanol, bio-óleo e biodiesel, podendo ser definido como um produto útil para geração de energia (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

Uma das propriedades para analisar a qualidade do biodiesel está relacionada com o índice de acidez, densidade, viscosidade, entre outros, perfis estes que estão estabelecidos como parâmetros pela agência nacional do petróleo (ANP). Devido às características que possuam semelhança aos combustíveis fósseis, estudos enfatizam novas transformações de óleos e gorduras em derivados com propriedades semelhantes aos combustíveis fósseis (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

O biodiesel pode ser produzido por óleos vegetais classificados como óleo comestíveis e não comestíveis. Óleos comestíveis para o biodiesel incluem o óleo de colza, soja, canola, girassol, amendoim, óleo de palma e óleos vegetais não comestíveis incluem pinhão manso, polanga, pongamia, etc. Não é favorável sintetizar biodiesel utilizando matérias primas que competem com a indústria alimentícia. No entanto, o óleo de soja possui característica favorável para a reação de biodiesel como alta pureza e baixa viscosidade comparada a outros óleos, o que torna um óleo favorável a maiores conversões de biodiesel (GUI *et al.*, 2008; PINZI *et al.*, 2009).

O biodiesel é uma mistura de ésteres de alquilo de ácido graxo e pode ser utilizado em motores diesel convencionais, que necessitam de quase nenhuma modificação. A síntese do biodiesel é derivada de processos químicos como a reação de transesterificação e esterificação. A transesterificação é uma reação baseado em utilizar óleo vegetal e outros ácidos graxos como matéria prima. A reação de transesterificação é um método comum utilizado para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais (MARCHETTI *et al.*, 2007; FUKUDA *et al.*, 2001). É um processo químico de mudança de triacilglicéridos com álcoois produzindo éster e glicerol na presença de catalisador. Normalmente essa reação é catalisada por catalisadores ácidos e básicos por rota homogênea. No entanto, esses catalisadores possuem desvantagens como o aumento do custo da produção por este catalisador não ser reutilizável, e possuir reações paralelas como a reação de saponificação.

A síntese de biodiesel por rota homogênea tem vantagens em relação às condições reacionais, pois a conversão em ésteres é obtida em temperaturas brandas, baixo tempo de reação e altas conversões (DOSSIN *et al.*, 2006). No

entanto, obtém desvantagens, pois ocorre à formação de sabão, difícil separação do catalisador com o meio reacional, utiliza grande quantidade de água na purificação, entre outros, aumentando conseqüentemente o custo global na produção do biodiesel (CANAKCI e SANLI, 2008; DI SERIO *et al.*, 2008).

Uma alternativa para minimizar o processo de purificação é a utilização de catalisador heterogêneo, pois este resulta em processos de separação mais simples e pode ser reutilizado na síntese. As desvantagens de catalisador sólido são cinética lenta, conversões incompletas, condições severas, vitalícia limitada e os custos elevados (BANAVALIL *et al.*, 2009). No entanto, a utilização de catalisadores heterogêneos torna-se necessário para evitar gargalos existentes na rota homogênea.

### 2.1.1 Motivações para a produção de biodiesel

O uso de combustíveis fósseis promoveu as mudanças climáticas ocasionando o desenvolvimento de recursos alternativos que possam substituir esses combustíveis fósseis. Neste cenário, o uso de fontes renováveis se torna extremamente importante. A utilização da biomassa é uma fonte alternativa de energia acessível (QUESSADA *et al.*, 2010).

A utilização do biodiesel possui diversas vantagens, dentre elas: A utilização desse combustível não contém óxidos de enxofre (principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias), expansão da demanda por produtos agrícolas gera oportunidades de emprego e renda para a população rural e a produção agrícola que origina as matérias primas para o biodiesel capta dióxido de carbono (78%) da atmosfera durante o período de crescimento, sendo que apenas parte desse dióxido de carbono é liberada durante o processo de combustão nos motores, ajudando a controlar o “efeito estufa”, causador do aquecimento global do planeta (LIMA, 2005)

Dentre as biomassas encontram-se os óleos vegetais e gorduras animais. No Brasil, a produção de biodiesel é administrada pelo uso de óleos vegetais, onde o óleo de soja exibe sua maioria com uma média de 78,06% ao

mês, precedido do óleo de algodão com 3,29% ao mês (PEREIRA, 2010). Os triglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos de ácidos graxos (Carbono: Insaturação): esteárico (C:I 18:0), linolênico (C:I 18:3), palmítico (C:I 16:0), oleico (C:I 18:1) e linoleico (C:I 18:2) (CANDEIA, 2008).

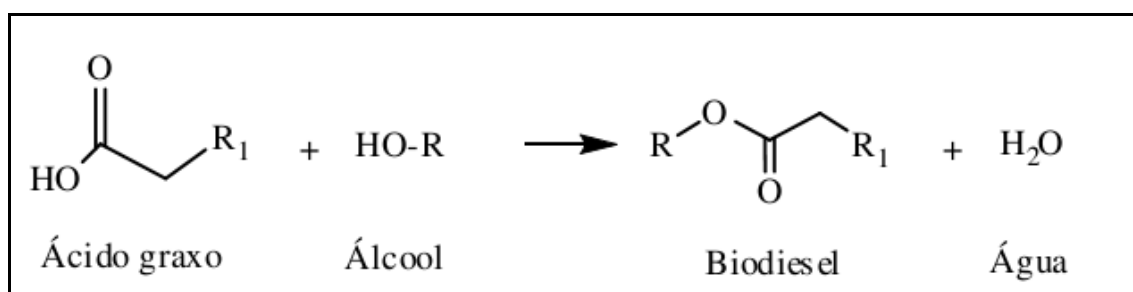
### 2.1.2 Síntese do biodiesel

O biodiesel é sintetizado principalmente utilizando a reação de esterificação ou transesterificação a partir da matéria-prima (óleo vegetal ou gordura animal) com monoálcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (básico ou ácido) (MENEGETTI *et al.*, 2013).

Esterificação consiste na formação de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido formando água como subproduto (Figura 1). Normalmente a reação de esterificação utiliza como catalisadores os minerais ácidos, tais como: ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico. Estes ácidos são líquidos perigosos e corrosivos, no intuito de substituir estes ácidos, pesquisadores desenvolveram catalisadores ácidos sólidos (zeólitas, argilas, peneiras moleculares, etc.) (BHANGE *et al.*, 2011).

A diferença entre as reações de esterificação e transesterificação, reside na qualidade da fonte lipídica a ser utilizada.

**Figura 1:** Reação de esterificação.

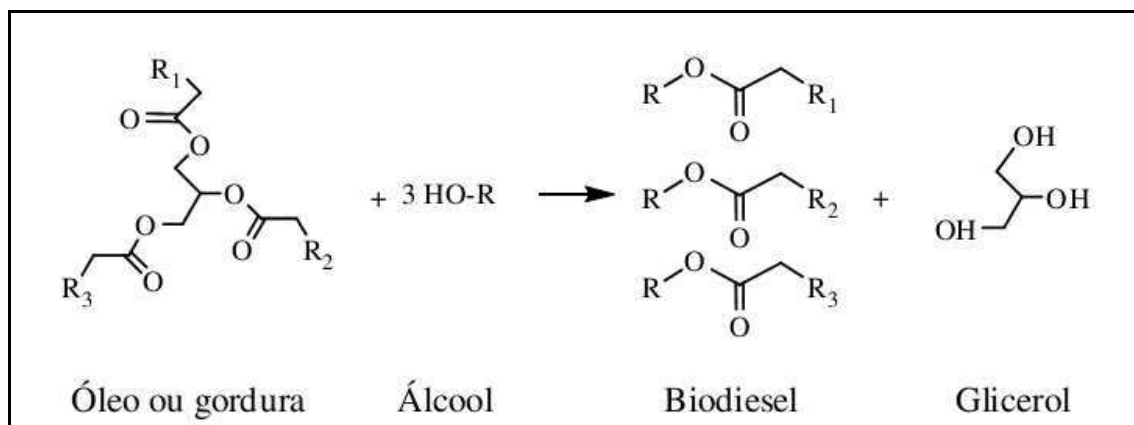


**Fonte:** SIVA, 2011.



Transesterificação é a reação química que ocorre entre um triglicerídeo e um álcool, produzindo o éster (biodiesel) e a glicerina (substância muito empregada em indústrias farmacêuticas e de cosméticos) (Figura 2). Essa reação ocorre a partir de óleos vegetais ou gordura animal (triglicerídeos) produzindo propriedades semelhantes ao diesel de petróleo. A reação de transesterificação consiste na quebra das moléculas do triglicerídeo, primeiramente com a formação em diglicerídeo e depois em monoglicerídeo promovendo a formação de 3 mols de éster (ZHANG *et al.*, 2003). Esta reação pode ser influenciada através de 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 da reação.

**Figura 2:** Reação de transesterificação.



**Fonte:** SILVA, 2011.

A síntese do biodiesel depende da qualidade e do tipo de óleos vegetais. A composição química do óleo vegetal influencia como um parâmetro no processo de conversão. A maioria dos óleos vegetais possui em cerca de 90 a 98% de triglicerídeo (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; HELWANI *et al.*, 2009).

As composições químicas dos óleos vegetais variam com o cultivo e as condições geográficas (VIJAY *et al.*, 2006; AKBAR *et al.*, 2009). O biodiesel possui a desvantagem de se degradar no prazo de 21 dias, em contato com o ar úmido (LEUNG *et al.*, 2006).

O óleo vegetal por possuir uma alta viscosidade, é necessário o ajuste de modo a eliminar qualquer problema no motor e é comparado ao diesel fóssil

pelo número de cetano. O tipo de matéria-prima e o álcool utilizado na reação do biodiesel afetam a qualidade e o custo de produção. Normalmente é utilizado o metanol e o etanol na reação de transesterificação. No entanto, álcool de cadeia maior, deriva em um biodiesel com viscosidade maior. O excesso de álcool é normalmente utilizado para assegurar a conversão total da gordura ou óleo para os seus ésteres (ENDALEW *et al.*, 2011).

Catalisadores heterogêneos podem ser utilizados na reação de transesterificação ou esterificação, esses catalisadores podem ser do tipo ácido ou básico. A seleção de um catalisador heterogêneo depende da sua atividade catalítica, custo e disponibilidade, bem como do tipo de matéria-prima e as condições de funcionamento (HELWANI *et al.*, 2009).

A utilização de matéria prima com alto índice de ácidos graxos necessita de critérios na seleção de catalisadores, pois a utilização desta matéria prima necessita de catalisadores ácidos para obter maiores rendimentos. Por causa do elevado teor de ácidos graxos livres e água, o processo de transesterificação catalisada por ácido é preferível para a produção de biodiesel. Principalmente, os catalisadores inorgânicos são empregados devido ao seu baixo preço, disponibilidade, estabilidade, durabilidade e facilidade de regeneração (ENDALEW *et al.*, 2011).

O rendimento em ésteres depende do tipo de catalisador utilizado, razão óleo: álcool, temperatura de reação, tempo de reação e de impurezas do óleo vegetal (LEE *et al.*, 2009; MEHER *et al.*, 2006).

O mecanismo da reação é importante para entendermos como se procede a reação e conseqüentemente selecionar catalisadores eficazes na síntese de biodiesel. O mecanismo de catálise heterogênea segue semelhantemente ao princípio da catálise homogênea de ambas as rotas, básica ou ácida (DI SERIO *et al.*, 2008).

A reação básica homogênea se detém em criar alcóxido nucleofílico a partir do álcool para atacar a parte eletrofílica do grupo carbonila dos triglicerídeos (SCHUCHARDTA *et al.*, 1998). Em catálise ácida homogênea, o grupo carbonila em triglicerídeos é protonado pelo catalisador ácido e o álcool ataca o carbono protonado para criar um intermediário tetraédrico.

A reação de transesterificação via ácida, consiste em três reações reversíveis consecutivas (LOTERO *et al.*, 2005; RATTANAPHRA *et al.*, 2010). O átomo de carbono do grupo carbonila do triglicerídeo torna-se mais eletrofílico pelo catalisador e mais susceptível de ser atacado pelo álcool. Este processo é mais lento do que o mecanismo básico. Em catalisadores ácidos sólidos, triacilglicérido é adsorvido sobre a superfície do catalisador por protonação do carbono no grupo carbonila que será atacada por álcool na fase líquida (KULKARNI *et al.*, 2006). A concentração dos sítios catalíticos na superfície do catalisador determina a cinética da reação.

Ambas as reações ácidas e básicas podem ser promovidas por sítios catalíticos de Bronsted ou de Lewis. Como catálise homogênea, características ácidas e básicas de catalisadores heterogêneos são propriedades importantes para a transesterificação de triglicerídeos. A catálise heterogênea de adsorção e dessorção dos reagentes têm que possuir sítios ativos na superfície do catalisador sólido evidenciando uma reação mais rápida (SILVA, 2011).

## 2.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Catalisadores heterogêneos possuem excelentes propriedades catalíticas que os tornam adequados para a produção de biodiesel. A utilização destes catalisadores, não só faz com que o processo de transesterificação econômico e ambientalmente correto, mas também elimina os resíduos do meio ambiente. Também vale a pena mencionar que os ácidos sólidos favorecem esterificação e transesterificação em reações simultâneas e possuem uma grande importância para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo com altos teores de ácido graxos livres. Desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos mais eficazes torna o custo da produção de biodiesel mais promissora (DOSSIN *et al.*, 2006).

Catalisadores heterogêneos podem ser do tipo básicos ou ácidos. A matéria prima depende da seleção desse catalisador, condições de operação, a atividade do catalisador, custo e disponibilidade (HELWANI *et al.*, 2009). Sólidos ácidos fornecem reações de esterificação e transesterificação simultaneamente. Os Sólidos ácidos tem a vantagem de utilizar matéria prima

com elevado teor de ácidos graxos, presente em óleos residuais e óleos não comestíveis.

Catalisadores heterogêneos inorgânicos são usados principalmente porque são estáveis a temperaturas e pressões elevadas, têm uma durabilidade mais longa, e são fáceis de ser regenerados. As desvantagens destes catalisadores são porque operam em condições severas, como alta pressão e temperatura (ENDALEW *et al.*, 2011).

Os catalisadores ácidos sólidos têm sido os catalisadores heterogêneos mais comuns usados em indústrias petroquímicas especialmente para a reação orgânica. Atividade e seletividade do catalisador podem depender da forma como estas propriedades estão sintonizadas. Algumas reações orgânicas requerem ácidos de Brønsted ou Lewis ou ambos os tipos de sítios ácidos juntos (HATTORI, 2001; HATTORI, 2004).

O tamanho de poro do catalisador em suporte é muito importante para atingir a seletividade requerida em reações orgânicas. Isto é devido ao fato de que as moléculas orgânicas são principalmente grandes em tamanho e o tamanho de poro é uma questão importante na criação de catalisador altamente seletivo (CLARK, 2002; WILSON e CLARK, 2000).

Catalisadores ácidos sólidos na reação de transesterificação têm taxa de reação lenta. Na concepção de um catalisador ácido sólido para a transesterificação de óleos vegetais, a superfície hidrofóbica tem vantagens em promover a adsorção de espécies hidrofóbicas oleosas sobre a superfície do catalisador e evitar a desativação do catalisador por subprodutos polares, tais como glicerol e água (ENDALEW *et al.*, 2011).

Os materiais porosos são de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas também pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados. McBain (1932) introduziu o termo “peneira molecular” para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar grupos de moléculas em função do seu diâmetro cinético inferior ou superior aos diâmetros dos poros das zeólitas. Esta propriedade também definida como seletividade de forma, foi então tida como a base da arquitetura

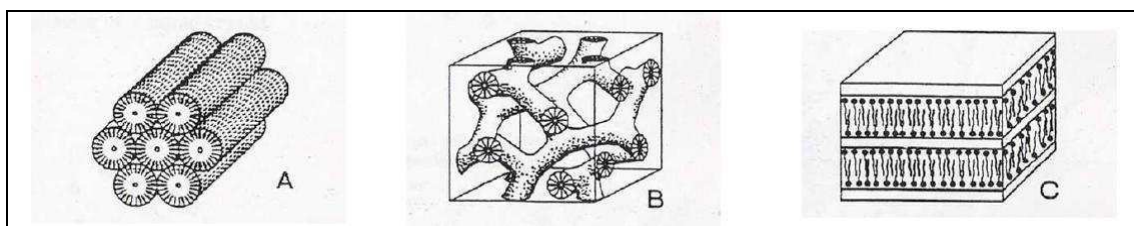
de novos tipos de matérias zeolíticas. De acordo com a definição da IUPAC (ROUQUEROL *et al.*, 1994), os materiais porosos são divididos em três classes:

- ◆ Microporosos ( $dp \leq 2 \text{ nm}$ )
- ◆ Mesoporosos ( $2 < dp < 50 \text{ nm}$ )
- ◆ Macroporosos ( $dp \geq 50 \text{ nm}$ )

Peneiras moleculares são definidas como sólidos porosos que possuem capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas, em suas estruturas cristalinas. As peneiras moleculares têm sido foco de pesquisas devido a seu enorme potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas como catalisadores heterogêneos, membranas para reator catalítico, dispositivo eletrônico, isolante, entre outros (HWANG *et al.*, 2003). Em 1992, ocorreu um grande avanço na preparação de materiais porosos, quando a Mobil Research and Development Corporation descreveu a síntese dos materiais mesoestruturados, denominados de família M41S que consiste na síntese de uma série de silicatos mesoporos. Os principais sólidos porosos desta família são: a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal; a MCM-48 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo presente (RODRIGUES, 2011).

A Figura 3 ilustra um esquema representativo das estruturas desses materiais.

**Figura 3:** Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.



**Fonte:** Rodrigues, 2011.

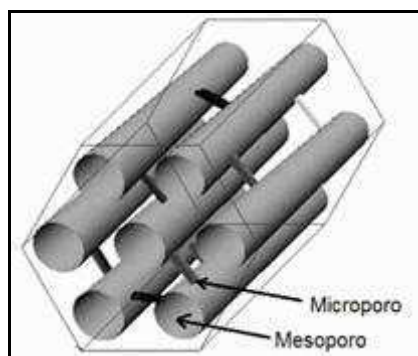
Os materiais mesoporosos representam uma nova classe de sólidos que possuem tamanhos de poros uniformes (1,5 e 40 nm), ampla área superficial (até  $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e estruturas que podem ser modificadas de diversas formas. Estes materiais são de grande interesse na indústria química, principalmente para a catálise (CORMA *et al.* 1995).

Sólidos ácidos são materiais que catalisam reações orgânicas. São seletivos por seu diâmetro de poros e se limitam em processar moléculas maiores. Para se obter um material que seja seletivo a grandes moléculas é necessário uma estrutura do tipo mesoporosa que seja utilizada como catalizador. As peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 são estruturas inorgânicas mesoporosas. No entanto, estes materiais não possuem acidez na sua estrutura e precisam de um heteroátomo para gerar acidez. Geralmente utiliza-se alumínio em substituição isomórfica em peneiras moleculares mesoporosas gerando acidez de bronsted (KUMARAM *et al.*, 2008).

### 2.2.1 Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15

No final dos anos 90, um novo material mesoporoso foi sintetizado por pesquisadores da Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, Estados Unidos (VARTULI *et al.*, 1994) – Este material possui diâmetro de poros entre 2 e 30 nm, altas áreas superficiais, largas espessuras de paredes e maior estabilidade térmica. Esse material foi chamado de SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous) utilizando como direcionador o copolímero tribloco Pluronic P123 não iônico como agente direcionador de estrutura. A estrutura da SBA-15 é mostrada na Figura 4. Devido aos seus poros mais largos, foi possível a utilização desses materiais em processos com moléculas maiores (COUTINHO, 2006).

**Figura 4:** Estrutura unidimensional da SBA-15, mostrando sistema hexagonal de mesoporos interligados por microporos.



**Fonte:** CORIOLANO *et al.*, 2015.

SBA-15 é sintetizada a partir da utilização de copolímeros PEO-PPO-PEO como a estrutura orgânica direcionadora. Blocos de PEO são hidrófilos, enquanto que blocos de PPO são hidrofóbicos, assim, a formação direta de micelas cilíndricas com os blocos de PEO pode ser alcançada na solução aquosa. A sílica aquosa localiza-se dentro das regiões hidrofílicas e preferencialmente associada com os blocos de PEO. A remoção do polímero resulta na forma de um sólido mesoporoso devido ao arranjo hexagonal de agregados de polímero cilíndricos e também microporosidade gerados por segmentos PEO (RYOO *et al.*, 2000; IMPEROR-CLERC *et al.*, 2000).

O processo para obtenção do sólido SBA-15 envolve a dissolução de polímero em solução ácida, a adição de uma fonte de sílica, a qual é tipicamente tetraetilortossilicato (TEOS), ou tetrametilortossilicato (TMOS), ou silicato de sódio. A solução misturada é envelhecida a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura ambiente, durante 20 a 24 horas e aquece-se entre 80 até 100 ° C pode ser em um forno convencional ou num forno de micro-ondas durante um período de tempo apropriado. O sólido precipitado é centrifugado, lavado e seco. Finalmente, o polímero orgânico é removido por calcinação (por exemplo, 550 ° C durante 24 horas); por extração utilizando um solvente (TIAN *et al.*, 2002).

Devido às propriedades estruturais interessantes da SBA-15 e suas diversas aplicações; existe um interesse crescente para investigar as propriedades estruturais desse material.

Dentro deste contexto, o grupo de estudo do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) investigou a peneira molecular SBA-15 em diversas aplicações, detalhadas a seguir.

Nogueira (2012) estudou a preparação da peneira molecular mesoporosa SBA-15, utilizando síntese hidrotérmica com aquecimento por energia convencional, e caracterizou utilizando diversas técnicas. Além disso, desenvolveu catalisadores bifuncionais via impregnação úmida, com diferentes teores de ferro (10, 15 e 20%) na peneira molecular SBA-15. As amostras (SBA-15) foram sintetizadas em condições ácidas, utilizando Pluronic copolímero tribloco direcionador da estrutura e ortossilicato de tetraetila como fonte de sílica. A preparação da SBA-15 partiu-se de hidrogel com a seguinte composição molar: 1,0 TEOS: 0017 P123: 8,14 HCl: 168 H<sub>2</sub>O. A deposição do ferro sobre o suporte SBA-15 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1Mol/L de Nitrato de Ferro. Os materiais resultantes foram caracterizados por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Difração de raios X (DRX), Adsorção Física de N<sub>2</sub>, Análise Térmica Diferencial (ATD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Através do DRX verificou-se a formação da estrutura mesoporosa. Os padrões de difração mostraram que o processo de impregnação e calcinação não alterou de forma significativa a estrutura do suporte, SBA-15. As análises de FRX-ED comprovaram a presença de ferro na estrutura. Observou-se que a adição do ferro à peneira molecular SBA-15 promoveu uma diminuição na área superficial específica. Verificou-se que após a calcinação todo o direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 foi removido indicando que o processo de calcinação foi eficiente. A partir das imagens obtidas por MEV foi possível observar que os catalisadores da série Fe/SBA-15 foram constituídos por estruturas do tipo fibras, além de comprovar a presença do ferro por EDS acoplado ao MEV. As imagens obtidas por MET mostraram a presença de partículas de ferro na forma de metal bem dispersa para os catalisadores.



Paula (2014) sintetizou a peneira molecular SBA-15 variando alguns parâmetros, tais como: Temperatura de envelhecimento, agitação de envelhecimento, composição reacional, tempo de envelhecimento e tempo de tratamento hidrotérmico. Além disso, preparou o catalisador Co/SBA-15 via impregnação úmida. A SBA-15 foi sintetizada a partir do método de síntese hidrotérmica, utilizando uma mistura reacional com composição molar: 1,0 SiO<sub>2</sub>: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H<sub>2</sub>O. Os reagentes utilizados foram tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco Pluronic P123 como agente direcionador de estrutura sob agitação e temperatura de 35 °C durante 24 horas. O material obtido (pH próximo a 1), foi submetido a tratamento hidrotérmico a 100 °C, em autoclave, durante 48 horas. O produto da síntese foi filtrado, seco e posteriormente calcinado a 600 °C por 7 horas. A partir da rota de síntese convencional os parâmetros de síntese desejados foram alterados. A deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15 foi realizada, sobre o suporte de maior área superficial, por meio de impregnação úmida utilizando-se uma solução aquosa de 0,1mol/L de Nitrato de Cobalto. Após o processo de impregnação o material obtido foi submetido à calcinação sob atmosfera de nitrogênio e ar sintético. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e adsorção física de N<sub>2</sub>. Os padrões de DRX apresentados comprovaram a formação da estrutura da SBA-15. As micrografias revelaram a forte influência dos parâmetros de síntese sobre as morfologias da SBA-15. Após a impregnação, os resultados de FRX-ED evidenciaram a presença de cobalto sobre o suporte SBA-15. Os resultados de DRX e adsorção física de N<sub>2</sub> do catalisador mostraram que não ocorreram mudanças significativas na estrutura da SBA-15 após o processo de impregnação. Os resultados obtidos revelaram que todos os parâmetros estudados influenciam diretamente nas propriedades texturais da SBA-15.

Rodrigues (2011) desenvolveu peneiras moleculares a partir de fontes alternativas (cinza da casca de arroz e cinza do bagaço da cana-de-açúcar) e utilizou como suporte para catalisadores de Cobalto destinados à síntese de

Fischer-Tropsch. E ainda investigou a introdução de rutênio como promotor. Preparou a SBA-15 a partir de um gel com composição molar: 1,0 Fonte de Sílica: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H<sub>2</sub>O. Os catalisadores foram preparados pelo processo de impregnação úmida utilizando solução de 0,1 Mol/L de Nitrato de cobalto hexahidratado. Na sequência foi incorporado o promotor rutênio usando solução aquosa de 0,1Mol/L de Cloreto de Rutênio. As amostras de SBA-15 foram caracterizadas por DRX, FRX-ED, TG/ATD, MEV e adsorção física de N<sub>2</sub>. A reação de Fischer-Tropsch foi conduzida à 240 °C, pressão de 20 bar utilizando uma relação molar H<sub>2</sub>/CO = 1, em um reator leito de lama durante um tempo de reação de 8 horas. A fonte de sílica apresentou influência na obtenção da peneira molecular mesoporosa SBA-15. As análises de difração de raios X mostraram a obtenção da SBA-15 utilizando fonte alternativa, mais especificamente as cinzas da casca de arroz. As áreas superficiais específicas diminuíram e os volumes de poro variaram, devido ao bloqueio dos poros pelo cobalto e pelo promotor rutênio, entretanto a estrutura da peneira molecular SBA-15 não foi alterada. As curvas geradas pela TG/DTG apresentaram uma perda elevada de matéria orgânica equivalente à eliminação do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123.

Rodrigues (2015) desenvolveu peneiras moleculares (SBA-15) utilizando fontes de sílica convencional (TEOS) e alternativa (cinza da casca de arroz), utilizou como suportes para catalisadores de Cobalto destinados à síntese de Fischer-Tropsch, e também, investigou o efeito da introdução de rutênio como promotor na reação acima mencionada. Preparou-se a SBA-15 a partir de um gel com composição molar: 1,0 Fonte de Sílica: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H<sub>2</sub>O. Os catalisadores foram preparados pelo processo de impregnação úmida utilizando solução de 0,1 Mol/L de Nitrato de cobalto hexahidratado. Na sequência, foi incorporado o promotor rutênio usando solução aquosa de 0,1mol/L de Cloreto de Rutênio. As amostras foram caracterizadas por DRX, FRX-ED, TG/ATD, MEV, MET, TPR e adsorção física de N<sub>2</sub>. A reação de Fischer-Tropsch foi conduzida em reator leito de lama durante 6 horas de reação a 240°C e pressão de 20 bar, utilizando uma relação molar H<sub>2</sub>/CO = 1. A obtenção da SBA-15 utilizando fontes de sílica convencional e alternativa

pôde ser confirmada pelos difratogramas, com destaque para a SBA-15 obtida com a fonte alternativa cinza da casca de arroz, resíduo agrícola produzido em larga escala e que praticamente não tem aplicação comercial. Os difratogramas dos catalisadores na faixa angular de 0-8° mostraram que após a impregnação dos metais e calcinação, não ocorreram modificações na estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos, observando-se os picos principais da fase do SBA-15. As análises de adsorção física de N<sub>2</sub> das peneiras moleculares SBA-15 (CCA) e SBA-15 (TEOS) mostram isotermas com perfil do tipo IV e histerese H1, características de materiais mesoporosos. As análises térmicas das peneiras moleculares SBA-15 (TEOS) e SBA-15 (CCA) indicaram a eliminação do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 no processo de calcinação. As áreas superficiais específicas dos catalisadores diminuíram e o volume de poro variou, devido ao bloqueio parcial dos poros pelo cobalto e pelo promotor rutênio, mas a estrutura da peneira molecular SBA-15 não foi alterada. Os perfis de TPR dos catalisadores das séries Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15 permitiram verificar a presença de picos distintos que pode ser causado pela redução dos óxidos de cobalto. A MET mostrou espécies de cobalto na forma esférica com tamanho de 20 nm, e após a co-impregnação com rutênio, houve uma melhor dispersão dessas espécies de cobalto resultando em partículas menores com tamanho médio de 10 nm. Os resultados obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch pelos catalisadores, apresentaram altas seletividades a hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup> de alto valor agregado, bem como, verificou-se que a co-impregnação do promotor rutênio no catalisador Co/SBA-15, favoreceu o aumento da seletividade para hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup> e diminuiu a seletividade para metano, com destaque para o desempenho do catalisador 20%Co/0,5%Ru/SBA-15 preparado com as cinzas da casca de arroz.

Lima (2011) sintetizou catalisadores contendo 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto suportado na peneira molecular SBA-15, para a verificação do efeito da estrutura no desempenho na Síntese de Fischer-Tropsch. Os catalisadores obtidos foram calcinados a 450 °C, durante 4 horas, e caracterizados por DRX, FRX-ED, Adsorção Física de N<sub>2</sub> e MEV. A análise de FRX-ED indicou a presença de óxido de cobalto. Os padrões de difração mostraram que os

processos de impregnação e calcinação não causaram mudanças na estrutura mesoporosa do suporte. Os resultados de adsorção física de N<sub>2</sub> das amostras revelaram a presença de mesoporos. As reações de hidrogenação do CO para a produção de hidrocarbonetos (Síntese de Fischer-Tropsch) foi realizada em um reator de leito de lama (PARR, modelo 4571) com sistema de agitação magnética e volume nominal de 500 mL. Os resultados obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch pelos catalisadores apresentaram altas seletividades a hidrocarbonetos (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) de alto valor agregado.

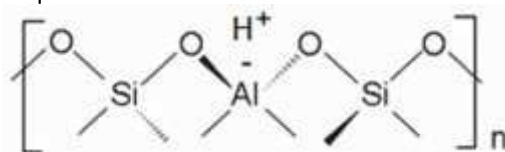
### 2.2.2 Peneira Molecular Mesoporosa Al-SBA-15

A sílica pura SBA-15 apresenta baixa atividade catalítica devido à inexistência de sítios ativos de heteroátomo. É de grande importância à introdução de um heteroátomo nos mesoporos desta peneira molecular, especialmente metais que podem aumentar a sua acidez, o que também melhora a estabilidade térmica e hidrotérmica de uma peneira molecular, quando ele é incorporado (GÓMEZ-CAZALILLA *et al.*, 2009).

No estudo realizado por Barbosa (2009) utilizando a peneira molecular Al-MCM-41 relatou que a incorporação de heteroátomos, principalmente o alumínio, dentro das paredes da peneira molecular altera tanto a ordem estrutural quanto a estabilidade hidrotérmica, o qual proporciona uma melhor atividade catalítica. O grande interesse no nosso estudo é a síntese da peneira molecular Al-SBA-15 através da à incorporação do alumínio dentro das paredes da SBA-15, gerando sítios ativos, processos nos quais podem ser executados em meio aquoso.

Quando um heteroátomo trivalente (M<sup>+3</sup>), como o alumínio na Al-SBA-15 (Figura 5), é incorporado isomorficamente numa posição do silício, é gerada uma densidade de carga negativa em torno do mesmo, fazendo-se necessário um cátion de compensação extraestrutural. Quando um próton é utilizado como contraíon surge à acidez de Brønsted. Este sítio ácido pode ser representado como um grupo hidroxila em ponte ligando o alumínio e o silício (PEREIRA, 2010).

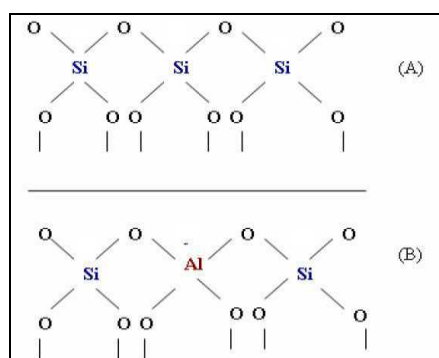
**Figura 5:** Representação esquemática do sítio de Brønsted.



**Fonte:** Coriolano *et al.*, 2015.

A presença dos grupos hidroxilas associados a um metal tetracoordenado como, por exemplo, o alumínio, favorece a acidez de Brønsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos, já que estes geralmente possuem estrutura neutra, como verifica-se na Figura 6 (Adaptado GONÇALVES, 2006).

**Figura 6:** Representação das estruturas: (A) neutra, para a SBA-15 (B) após introdução do alumínio Al- SBA-15.



**Fonte:** Adaptado Barbosa, 2009.

A incorporação de alumínio na estrutura hexagonal da SBA-15 pode ser realizada utilizando diferentes reagentes como: aluminato de sódio, isopropóxido de alumínio, sulfato de alumínio e pseudoboemita. Dentre essas fontes, nessa pesquisa foi utilizada a pseudoboemita, promovendo a compensação da carga negativa do alumínio com  $H^+$  na estrutura (acidez de Brønsted), resultando num aumento das características ácidas do material (CORMA, 1997).

Um fator importante a ser determinado é a razão observada entre silício e alumínio (Si/Al) na estrutura. Essa razão pode variar e permite inferir se o alumínio está coordenado tetraedricamente (dentro da estrutura hexagonal) ou octaedricamente (fora da estrutura) (LUAN *et al.*, 1995). Portanto, quanto

menor a razão mais alumínios tetraédricos serão gerados, proporcionando a preparação de materiais que podem promover a seletividade de moléculas dentro dos mesoporos (MOKAYA, 2000).

Uma das limitações encontradas na síntese da Al-SBA-15 ocorre durante a etapa de calcinação. Devido às altas temperaturas, ocorre a hidrólise do alumínio estrutural pelo vapor de água gerado a partir da combustão do direcionador; desta forma, após o processo de eliminação do direcionador, observa-se uma diminuição do alumínio tetraédrico (BARBOSA, 2009). Outra limitação na incorporação do alumínio a SBA-15 se dá porque o aumento da quantidade de alumínio provoca uma diminuição na resolução do difratograma de raios X, (uma das caracterizações utilizadas para os materiais mesoporosos), indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação à encontrada na estrutura da SBA-15 (CASTRO, 2009; MELO, 2000).

A incorporação do alumínio tem sido relatada como uma necessidade de se obter acidez em materiais porosos. A preparação do material pode se dar por diversos métodos, dentre eles destacam-se a incorporação “in situ” através da substituição isomórfica e pós-síntese. A inserção do heteroátomo na estrutura do material pode bloquear os poros parcialmente, reduzindo conseqüentemente a área superficial específica do material, volume de poros e diâmetro de poros (SZCZODROWSKI *et al.*, 2009; BHANGE *et al.*, 2011).

Diversos autores sintetizaram a peneira molecular Al-SBA-15 para varias aplicações, dentre eles podemos citar:

Alvares *et al.* (2016) incorporou alumínio no suporte SBA-15 em razões molares de Si/Al que variaram de 10 e 2. Os materiais mesoporosos foram impregnados utilizando uma solução de tungstênio de amônio e posteriormente foram destinados à calcinação sob fluxo de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  para obtenção de  $\text{WO}_3$  e  $\text{W}_2\text{C}$  suportados sobre Al-SBA-15 e SBA-15. Os materiais resultantes foram caracterizados por DRX, adsorção física de  $\text{N}_2$ , RMN e MET. Os resultados das caracterizações revelaram que não houve alteração na estrutura das peneiras mesoporosas após o processo de impregnação e mostraram que a introdução do alumínio na SBA-15 melhorou a dispersão do  $\text{WO}_3$  e  $\text{W}_2\text{C}$  e alterou as temperaturas de redução dos óxidos de tungstênio.

Zhang *et al.* (2015) avaliou o efeito da razão molar Si/Al sobre o suporte mesoporoso Al-SBA-15 e o desempenho catalítico do catalisador Ag/Al-SBA-15 na oxidação de monóxido de carbono preferencial em gases H<sub>2</sub>. A peneira molecular Al-SBA-15 foi sintetizada utilizando o método “in situ” e posteriormente impregnou nanopartículas de prata sobre o suporte Al-SBA-15 usando o método de impregnação simples. Uma série de suportes Al-SBA-15 e catalisadores Ag/Al-SBA-15 com diferentes razões molares Si/Al foram preparados e caracterizados por ICP, DRX, adsorção física de N<sub>2</sub>, RMN, FTIR de piridina, MET e TPR. Os resultados indicaram que a adição de uma pequena quantidade de alumínio com razão molar Si/Al de 200 foi benéfica para a formação de partículas de prata altamente dispersas, melhorando, conseqüentemente, a atividade catalítica.

Kumaran *et al.* (2008) sintetizou Al-SBA-15 de diferentes razões molares Si/Al que variaram na faixa de 11,4-78,4. Os materiais calcinados foram analisados por DRX, adsorção física de nitrogênio e RMN. Os materiais foram avaliados cataliticamente no craqueamento de cumeno. As propriedades ácidas foram avaliadas pela reação de craqueamento do cumeno em função da razão Si/Al. Os resultados revelaram que a variação da acidez e a atividade foi observada em função da razão Si/Al.

Klimova *et al.* (2008) preparou peneiras moleculares Al-SBA-15 com diferentes razões molares Si/Al (50, 30, 20 e 10) através do método de “in situ”, usando cloreto de alumínio como fonte de alumina. Posteriormente foram preparados os catalisadores de Mo/Al-SBA-15 e Ni/Mo/Al-SBA-15 e empregados na reação de 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e hidrodessulfurização (HDS). Os sólidos sintetizados foram caracterizados por DRX, adsorção física de N<sub>2</sub>, FTIR, RMN e redução à temperatura programada (TPR). Verificou-se que a introdução de alumínio teve uma pequena influência sobre a estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15 levando o material silicoalumino amorfo a ter acidez de Brönsted moderada. A atividade catalítica dos catalisadores de Mo/Al-SBA-15 e Ni/Mo/Al-SBA-15 aumentou com a incorporação de alumínio, atingindo seu máximo para a razão molar Si/Al de

20. A alta atividade do catalisador Ni/Mo/Al-SBA-15 foi atribuída a uma boa dispersão de Ni e Mo e pelo seu carácter bifuncional.

Bhange *et al.* (2011) sintetizou Al-SBA-15 sob condições ácidas que levaram à substituição isomorfa de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e indicaram a formação de ligações Si-O-Al. O material foi caracterizado por DRX, adsorção física de  $\text{N}_2$ , MET e RMN. Os resultados evidenciaram que a incorporação do alumínio não alterou a estrutura da peneira molecular e revelaram que uma grande proporção do alumínio foi inserida em posições tetraédricas, onde os íons  $\text{Al}^{3+}$  puderam assumir a coordenação tetraédrica e ser parte da estrutura da parede hexagonal da Al-SBA-15. Nesse estudo, foi examinada a eficácia de Al-SBA-15, tal como um catalisador ácido para a esterificação de ácido acético e na benzilação do anisol. Uma elevada atividade da Al-SBA-15 para a esterificação foi obtida para amostra com razão molar Si/Al de 20, enquanto na benzilação do anisol, o melhor resultado foi alcançado com razão molar de 5.

Lin *et al.* (2011) sintetizou Al-SBA-15 e verificou a influência de alguns parâmetros de síntese, tais como: razão molar Si/Al, razão molar P123/Si e temperatura de envelhecimento. Os materiais resultantes foram caracterizados por DRX, adsorção física de  $\text{N}_2$ , MET e RMN. Os resultados mostraram que as propriedades texturais da Al-SBA-15, puderam ser modificadas, ajustando simplesmente os parâmetros de síntese. Os resultados de RMN comprovaram que o alumínio foi introduzido na estrutura da parede, onde ficam localizados os sítios. O aumento da temperatura de envelhecimento causou alargamento dos mesoporos.

Kumaran *et al.* (2006) sintetizou SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes razões molares Si/Al (10-40) por meio de procedimentos bem conhecidos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX e RMN. Os resultados mostraram que a distribuição de tamanhos de poros aumentou à medida que aumentou a quantidade de alumínio na estrutura e confirmou que o alumínio ficou em posições tetraédricas. Os catalisadores Mo/Al-SBA-15, Co/Mo/Al-SBA-15 e Ni/Mo/Al-SBA-15 foram preparados, caracterizados por DRX e TPR e testados cataliticamente na hidrodessulfurização (HDS) do tiofeno e



hidrogenação de ciclohexeno. E os resultados mostraram que as atividades catalíticas foram significativamente influenciadas pelo teor de alumínio.

Lindo *et al.*(2010) sintetizou uma serie de catalisadores de Niquel suportados em Al-SBA-15 com razões Si/Al que variaram de 20-240 para testá-los na reforma a vapor de etanol. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, TPR-H<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub>, MET e RMN. Verificou-se que a incorporação de átomos de alumínio na estrutura da SBA-15 para formar a Al-SBA-15 foi responsável pela formação dos sítios ácidos no catalisador. No que diz respeito à reforma a vapor de etanol, catalisadores com maior teor de alumínio apresentaram melhor conversão de etanol ao longo do tempo. No entanto, catalisadores Ni/Al-SBA-15 produziram grandes quantidades de etileno e coque e apresentaram baixa seletividade a hidrogênio quando comparados aos catalisadores Ni/SBA-15.

Liang *et al.* (2007) sintetizou as peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 a partir do método de síntese hidrotérmica e posteriormente preparou os catalisadores Mn/SBA-15 e Mn/Al-SBA-15 para aplicação na redução de óxido nítrico por NH<sub>3</sub>. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de DRX, adsorção física de N<sub>2</sub>, MET e FTIR. Os resultados mostraram que a Al-SBA-15 sintetizada possuiu mesoporos organizados hexagonalmente assim como a Si-SBA-15, porém apresentava área de superficial específica maior e acidez forte de Lewis. Devido à forte acidez de Lewis, o catalisador Mn/Al-SBA-15 apresentou melhor atividade do que Mn/Si-SBA-15 na redução catalítica seletiva de óxido nítrico por NH<sub>3</sub>.

Dragoi *et al.* (2008) sintetizou materiais mesoporosos SBA-15 e Al-SBA-15 com várias proporções molares Si/Al e investigou a sua capacidade para ser usado como adsorventes de despoluição do ar ou água residual contaminada. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de DRX, adsorção física de N<sub>2</sub> e RMN.

Ungureanu *et al.* (2012) preparou Al-SBA-15, com razão molar Si/Al variando de 130-5,2, com o objetivo de avaliar o efeito da incorporação de alumínio sobre as suas propriedades estruturais e testar os catalisadores nas reações de terc-butilação de fenol e isomerização do óxido de estireno. Os

materiais sintetizados foram caracterizados por DRX, ICP, adsorção física de N<sub>2</sub>, MET, RMN e FTIR. Verificou-se que a incorporação de alumínio em SBA-15 teve um efeito positivo sobre as características estruturais e texturais de catalisadores, bem como sobre o número de sítios de ácido de Bronsted e de Lewis, ao passo que não se observou qualquer efeito sobre a distribuição relativa de sítios ácidos de acordo com a sua natureza ou força. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que a incorporação progressiva de alumínio resultou em velocidades de reação mais elevadas na alquilação do fenol, bem como isomerização do óxido de estireno, fornecendo indícios de que o número de sítios ácidos controlou a atividade catalítica de Al-SBA-15. Por outro lado, a incorporação de alumínio não teve efeito sobre a seletividade para os produtos de reação, indicando que os níveis de seletividade são controlados pela distribuição relativa dos sítios ácidos.

Li *et al.* (2010) investigou a estabilidade hidrotérmica do Al-SBA-15 sob vapor de alta temperatura (600-800°C). Os resultados da caracterização indicaram claramente que a incorporação de uma pequena quantidade de alumínio na estrutura do material levou à formação de uma grande quantidade de microporos e alta temperatura de calcinação pode melhorar significativamente a estabilidade hidrotérmica do material. A Al-SBA-15 apresentou estabilidade térmica quando calcinada a 600 °C por mais de 12 horas. No entanto, à medida que a razão Si/Al diminuiu de 30 a 10 ocorreu colapso da estrutura sob o vapor a 800 °C e à medida que o teor de alumínio nas amostras diminuiu, o material passou a suportar vapor durante 6 horas a 800°C. Isso é devido à presença de grande quantidade de microporos e a formação de ligações "Si-O-Al" mais estáveis na superfície das estruturas. Ao elevar a temperatura de calcinação a 800° C, o grau de polimerização foi reforçado, e pode suportar o tratamento com vapor de 800°C durante mais de 12 h. Além disso, observou-se que os aluminossilicatos mesoporosos (Al-SBA-15) foram mais estáveis do que a sílica SBA-15.

Dragoi *et al.* (2009) sintetizou Al-SBA-15, com diferentes razões molares de Si/Al, usando o método de síntese direta, com o copolímero tribloco Pluronic P123 como direcionador. Os sólidos porosos foram caracterizados através das

técnicas de DRX e RMN. Os resultados revelaram que baixas razões Si/Al levaram à formação de um material com maior acidez devido à incorporação do alumínio na estrutura da parede da Al-SBA-15. A microcalorimetria também foi usada para testar as propriedades de adsorção desses materiais mesoporosos com poluentes, tais como metil etil cetona, acetonitrilo e propionaldeído (em fase gasosa) e de nicotina (em fase aquosa). A cetona foi melhor retida em comparação com as outras duas moléculas. No que diz respeito nicotina, a sua adsorção foi fortemente influenciado pelo teor de alumínio nos sólidos; quanto maior for a quantidade de alumínio, menor a adsorção de nicotina.

Koekkoek *et al.* (2012) estudou a relação entre a dispersão do alumínio e a acidez de Bronsted apresentada pelo material Al/SBA-15, a partir de um método de síntese isenta de água. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de adsorção física de N<sub>2</sub>, MET, RMN e espectroscopia. Os resultados mostraram que para baixos teores de Al (Si/Al > 10), leva a um material com alumínio bem disperso na estrutura com mesoporos bem ordenadas. Para maiores teores de alumínio, a ordem decresceu ou foi completamente perdida. Em geral, isto levou à aglomeração de espécies de alumínio na superfície. Embora na maioria dos casos, uma parte dos átomos de alumínio exibe coordenação tetraédrica indicando a sua elevada capacidade de dispersão e de interação com a sílica, a acidez de Bronsted destes materiais é muito baixa.

### 2.2.3 Importância da peneira molecular Al-SBA-15 na reação de transesterificação

A peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 pode ser aplicada como um catalisador para o processo de biodiesel, uma vez que tem um tamanho de poro grande e elevada estabilidade térmica e hidrotérmica. Além disso, seus mesoporos são ordenados em forma hexagonal e estrutura unidirecional, o que pode facilitar a difusão molecular (YOU, 2014).

A acidez de Brønsted nas sílicas também pode ser significativamente incrementada pela substituição isomórfica dos átomos de silício, que possuem

carga formal +4, por cátions trivalentes, como alumínio, gerando uma carga negativa para cada átomo substituído. Cada carga negativa residual da rede é neutralizada na superfície do sólido por outros cátions, usualmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos, chamados de “cátions de compensação” (MORENO, 2009).

As sílicas mesoporosas são consideradas como uma classe promissora de materiais para a catálise e separação. No entanto, causado pelo caráter amorfo de suas paredes, elas não oferecem a mesma acidez conforme encontrada nas zeólitas. Apesar disso, estudos tem mostrado que a sílica mesoporosa dopada com alumínio exibe forte acidez de Brønsted e é uma alternativa para a catálise ácida (KOEKKOEK *et al.*, 2012).

A peneira molecular mesoporosa SBA-15 tem sido utilizada em diversas aplicações. Segundo (CORMA, 1997), os poros grandes da SBA-15 combinados com a acidez das paredes contendo alumínio tornam o material um bom catalisador para a síntese de biodiesel.

A literatura é escassa, mas alguns autores estudaram a reação de transesterificação utilizando a peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 com diversas razões Si/Al, dentre eles, pode-se destacar 3 artigos:

1) Meloni *et al.*, (2016) estudaram a síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 utilizando o método de síntese direta com uma variação no valor da razão Si/Al entre 3 e 73, utilizando como fonte de alumínio o nitrato de alumínio. Todos os catalisadores foram caracterizados quanto à sua composição, ICP, RMN, Difração de raios X e Adsorção física de N<sub>2</sub>. O biodiesel foi sintetizado utilizando um reator batelada (PARR 4843) com agitação de 400 rpm, temperatura e pressão controlada de 4 MPa. A síntese foi realizada utilizando óleo de soja e pinhão manso como matéria-prima, metanol com valores de razões 1:12 e 1:30, 6,5 % de catalisador (Al-SBA-15) com valores de temperatura variando entre 70 °C e 250 °C, durante 24 horas. No caso do óleo de soja, o catalisador com o melhor desempenho foi Al-SBA-15 com valor de razão Si/Al igual a 3 nas condições de reação: 90% de ésteres em 180 °C, tempo de reação 24 horas, 1:12 de óleo/metanol. No caso do óleo de pinhão, os três catalisadores apresentaram desempenhos similares (100%

de ésteres metílicos nas condições reacionais descritas anteriormente) mesmo que os catalisadores tenham apresentado diferenças notáveis na distribuição de força dos sítios ácidos.

2) Liang *et al.*, (2013) estudaram a síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al utilizando o método de síntese direta. A fonte de alumínio utilizada foi o isopropóxido de alumínio. As peneiras moleculares mesoporosas Al-SBA-15 (Si/Al = 10, 30 e 50) foram impregnadas com sódio. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, FTIR, MET e Adsorção física de N<sub>2</sub>. O biodiesel foi sintetizado utilizando um reator de vidro equipado com agitador magnético (agitação de 600 rpm) e condensador com resfriamento de água. As condições reacionais foram as seguintes: óleo de canola como matéria-prima, metanol (6:1) e 1% de catalisador durante 6 horas a 65 °C. Os autores chegaram à conclusão que os rendimentos de ésteres metílicos aumentaram significativamente quando a razão Si/Al diminuiu. A incorporação do alumínio na peneira molecular mesoporosa SBA-15 acelerou significativamente a reação de transesterificação, isto significa que a acidez dos catalisadores influencia fortemente a atividade catalítica de transesterificação.

3) Jiménez-Morales *et al.*, (2011) sintetizaram peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 com três razões Si/Al, 10, 20 e 30 e incorporaram o alumínio utilizando o método pós-síntese. A fonte de alumínio utilizada foi o Cloreto de alumínio. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, adsorção física de N<sub>2</sub> e FTIR. As condições da reação para produção do biodiesel foram reator tipo PARR (agitação de 600 rpm), óleo de girassol como matéria-prima, álcool metílico (1:12) e catalisador Al-SBA-15 durante 6 horas sob temperatura de 200 °C. O melhor desempenho foi com o catalisador com razão Si/Al igual a 20, onde apresentou a maior conversão de ésteres e maior área superficial específica e formação de sítios ácidos de Lewis promovido pelo tratamento térmico. Os autores relatam que os catalisadores apresentaram propriedades ácidas interessantes devido à incorporação de íons de alumínio nas paredes, onde formam ligações Si-O-Al. A acidez total destes sólidos depende sobre a concentração de alumínio e do tratamento térmico. Após calcinação a 550 °C,

os sítios ácidos restantes são de Lewis, que são capazes de produzir a transesterificação do óleo de girassol. Todos os catalisadores ativados a 550 °C tiveram rendimentos superiores a 80%.

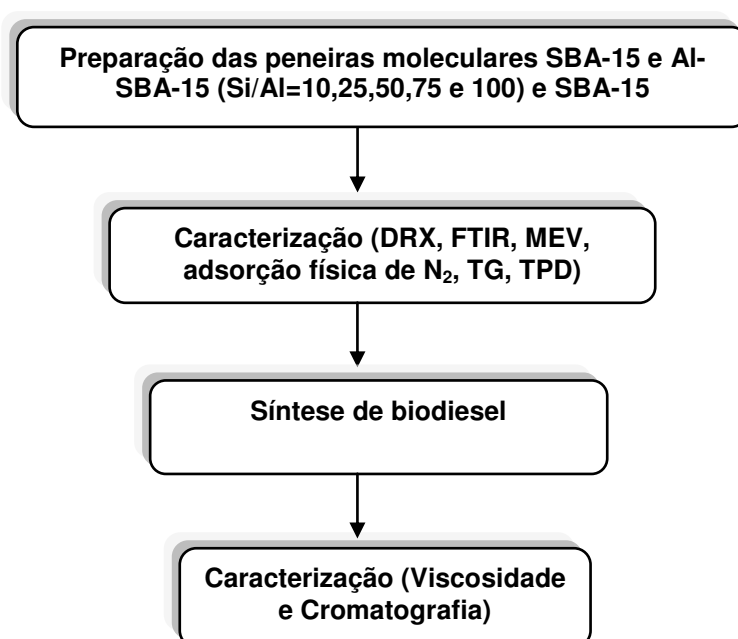
## Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Este capítulo está dividido em 2 etapas, onde na primeira etapa (ETAPA 1) está apresentada a preparação dos catalisadores (SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100)) e na segunda etapa (ETAPA 2) está apresentada a síntese do biodiesel utilizando um reator batelada com pressão autógena (Figura 7).

**Figura 7:** Diagrama geral da metodologia da síntese das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al= 10, 25, 50, 75 e 100) e da síntese de biodiesel.



#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES (SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al = 10, 25, 50, 75 e 100))

## MATERIAIS

Para a síntese da peneira molecular SBA-15 foram utilizados os seguintes reagentes:

- Pluronic P123 (poli (óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) – Aldrich (Direcionador)
- Ácido clorídrico 37% (HCl) – Aldrich (Meio Ácido)
- Água deionizada (Solvente)
- Tetraetilortosilicato (TEOS) – Aldrich (Fonte de silício).
- Pseudobohemita (AlOOH)

## PROCEDIMENTO

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada partindo do direcionador que é o copolímero tribloco Pluronic P123, ácido clorídrico 37% (HCl), água deionizada, tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica, e utilizando o método hidrotérmico proposto por Zhao *et al.* (1998). Estes reagentes foram misturados, respectivamente, para obter um hidrogel reativo com composição molar: 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H<sub>2</sub>O. Para a preparação de 1 grama de SBA-15, em base seca, foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: Sílica: 5,3358 g; P123: 2,4535 g; HCl: 11,86034 mL e água deionizada: 79,7080 g.

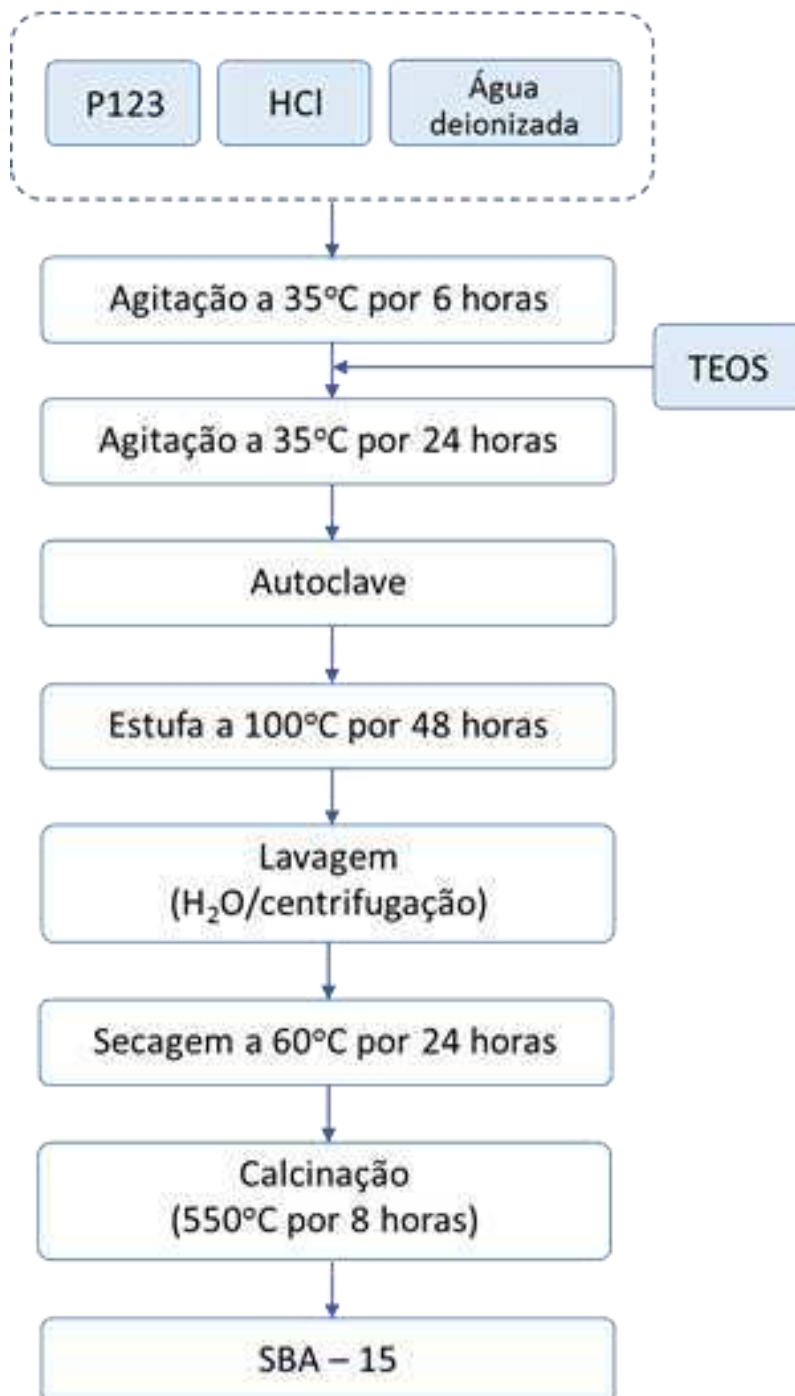
A síntese iniciou-se com a dissolução do direcionado copolímero tribloco Pluronic P123 em um meio fortemente ácido, em seguida adicionou-se água deionizada, sob agitação e aquecimento a 35 °C, permanecendo por 6 horas para total dissolução do pluronic P123. A esta solução foi adicionado o tetraetilortosilicato sob agitação a 35 °C. E permaneceu sob envelhecimento por 24 horas, em um Becker coberto com papel filme. A mistura final foi levada a estufa para tratamento hidrotérmico a 100 °C durante 48 horas, em cadinho de teflon envolvido em uma autoclave de aço inoxidável. Concluída esta etapa o material obtido, com pH próximo de 1, foi filtrado a vácuo e lavado com água



deionizada. O produto obtido foi colocado em estufa a 60 °C por 24 horas para a secagem.

Após esse processo o material obtido foi calcinado para total remoção do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 dos poros da peneira molecular mesoporosa, em uma mufla, a temperatura de 550 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por 8 horas. Na Figura 8 está apresentado um diagrama geral para a síntese da SBA-15.

**Figura 8:** Diagrama da metodologia da síntese da peneira molecular SBA-15.



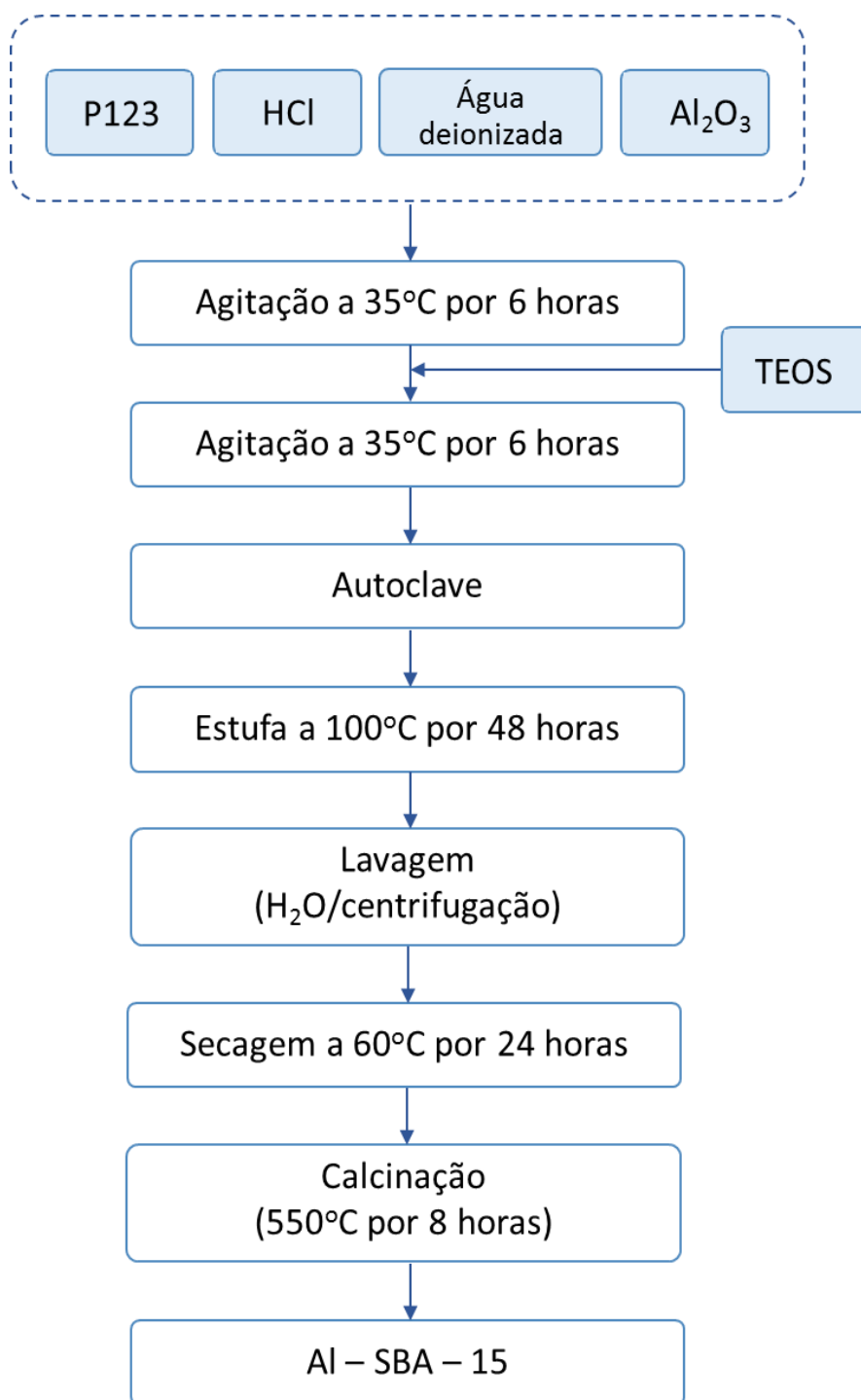
Para a síntese da peneira molecular Al-SBA-15 foram utilizados os reagentes descritos na síntese SBA-15. Com base no procedimento experimental adaptado do trabalho de Zhao *et al.* (1998) foi realizada a preparação da peneira molecular SBA-15, acrescentando pseudoboemita (AlOOH) (Cedida pelo Cenpes/Petrobras) como fonte de alumínio na síntese das peneiras moleculares Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100).

Após esse processo o material obtido foi calcinado para total remoção do P123 dos poros das peneiras moleculares mesoporosas, em uma mufla, a temperatura de 550 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por 8 horas.

Na Figura 9 está apresentado o diagrama da metodologia utilizada para síntese da peneira molecular Al-SBA-15.

Os materiais obtidos foram denominados Al-SBA-15 (10), Al-SBA-15 (25), Al-SBA-15 (50), Al-SBA-15 (75) e Al-SBA-15 (100).

**Figura 9:** Diagrama da metodologia da síntese da peneira molecular Al-SBA-15.



### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Na Tabela 1 estão detalhadas todas as técnicas, metodologias adotadas e equipamentos adotados para a caracterização dos materiais preparados.

**Tabela 1:** Técnicas de Caracterização.

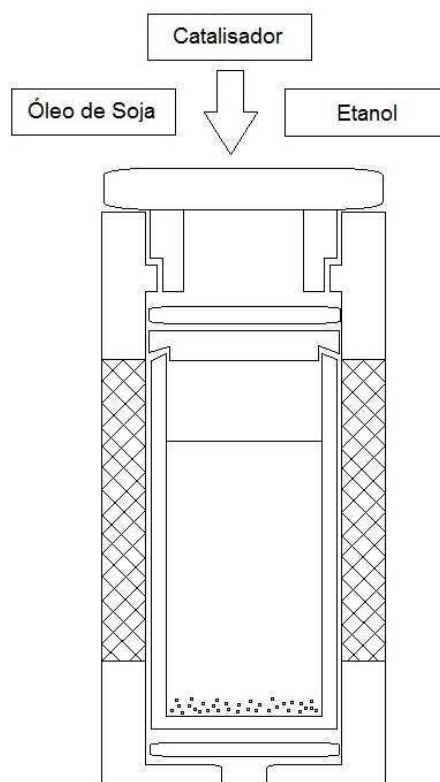
<b>Análise</b>	<b>Equipamentos</b>	<b>Parâmetros/Observações</b>
<b>Difração de Raios X (DRX)</b>	Equipamento Shimadzu modelo XRD-6000	Foi utilizado radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,010 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 1 <sup>o</sup> por minuto, com ângulo 2 $\theta$ variando de acordo com a amostra.
<b>Adsorção Física de N<sub>2</sub></b>	Equipamento de Área superficial ASAP 2020 (Micromeritics)	As análises das propriedades texturais foram determinadas mediante a adsorção física de N <sub>2</sub> a 77 K, usando os métodos de BET e T-Plot.
<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	Microscópio eletrônico de varredura, TESCAN, modelo VEGA3	Foi utilizado ouro no recobrimento da amostra. Foi utilizada a micrografia com aumento 5000x.
<b>Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</b>	Espectrofotômetro Bomem, modelo MB-102 séries FT-IR	As amostras foram caracterizados através pelo método do pó, numa região de 4000-600 cm <sup>-1</sup> .

<p><b>Termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/ATD)</b></p>	<p>Termobalança DTG-60H, Shimadzu</p>	<p>As amostras foram caracterizadas com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura entre 30 e 800 °C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL/min. Foram utilizados cadinhos de alumina.</p>
<p><b>Dessorção termogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)</b></p>	<p>Reator de quartzo</p>	<p>As amostras foram caracterizadas em um reator de quartzo, taxa 10 °C/min, 800 °C, fluxo de Hélio (30 mL/min).</p>

### 3.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA (Reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel)

A Reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel foi baseada na metodologia de Rodrigues *et al.*, (2015). Os catalisadores preparados SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al (10, 25, 50, 75 e 100) foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja (síntese do biodiesel). A reação foi realizada em um reator batelada (polifluoretano encamisado por uma autoclave de aço inoxidável de 70 mL, com as seguintes dimensões: 59 mm de diâmetro e 115 mm de altura, sem agitação, pressão autógena e temperatura ajustável pela estufa). As condições reacionais utilizadas foram: temperatura de reação de 200 °C, tempo de reação de 6 horas, 12 horas, 24 horas e 48 horas, razão molar óleo de soja/etanol 1:12 com 5% de catalisador relacionado a massa do óleo de soja usado. Na Figura 10 está apresentado o sistema reacional para a transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel.

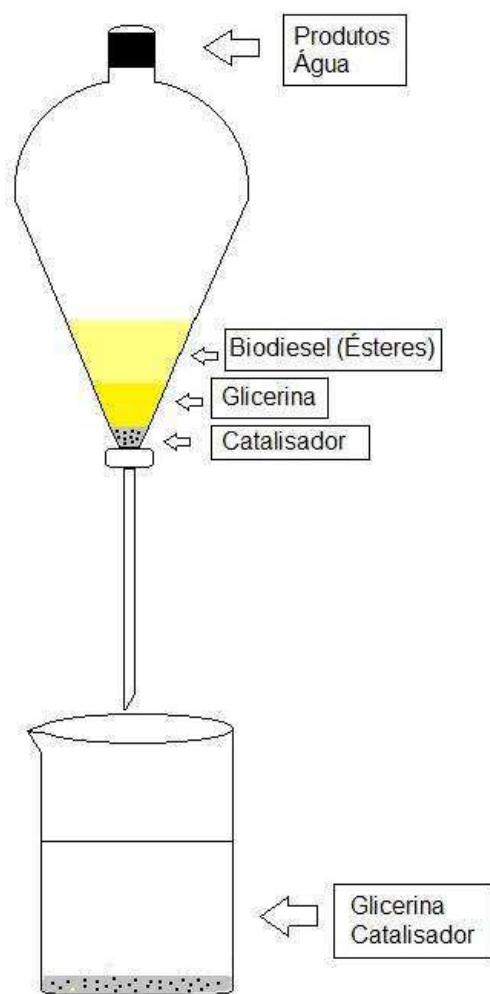
**Figura 10:** Sistema reacional para transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel em reator batelada, sem agitação.



**Fonte:** o autor.

Após o término do tempo reacional, os biodieseis foram levados ao processo de purificação (Figura 11). Cada amostra foi retirada do reator, resfriada e em seguida colocada em um funil de separação onde retirou-se a fase mais pesada (catalisador + glicerina) encaminhando para lavagem com água deionizada em um funil de separação para a remoção do catalisador que estava misturado com o biodiesel (Figura 11). Em seguida, a mistura sobrenadante foi centrifugada, transferida para um béquer e levada para a estufa a 110 °C passando 1 hora para a completa remoção da água. Depois foi armazenada em vidro âmbar sem umidade e luminosidade para ser submetida às análises de viscosidade e cromatográficas.

**Figura 11:** Purificação do biodiesel.



**Fonte:** o autor.

Para análise dos produtos obtidos da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (éster etílico e glicerídeos) foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa.

Para esta análise foi empregado um instrumento VARIAN 450 GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 100 °C, volume de amostra de 1 µL. Foi utilizado uma coluna capilar apolar VF-1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura. As análises foram realizadas no Laboratório de



Síntese e Caracterizações de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BODIESEIS (Viscosidade cinemática)

A viscosidade cinemática foi obtida em um viscosímetro capilar CANNON FENSKE 520 20/200 (Figura 12). Para realização desta análise, foi ajustado um banho com temperatura controlada 40 °C, usando-se água como fluido refrigerante. As análises de viscosidade cinemática foram realizadas no Laboratório de Química e Biomassa (LQB) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

**Figura 12:** Viscosímetro



**Fonte:** Própria.

## Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 foram sintetizadas via tratamento hidrotérmico, conforme descrito na seção 3.0 e foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Adsorção física de N<sub>2</sub>, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD) e Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>). Os biodieseis foram sintetizados utilizando um reator batelada com pressão autógena e caracterizados por viscosidade cinemática e cromatografia gasosa.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 Difração de Raios X

Nesta parte da tese, amostras de SBA-15 pura e Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al foram sintetizadas, o alumínio foi incorporado na estrutura mesoporosa da SBA-15 usando o método de síntese direta com o copolímero tribloco Pluronic P123 como direcionador.

Considerando que o arranjo dos átomos nos materiais mesoporosos não é cristalino, o único elemento de ordem estrutural é a disposição periódica dos canais paralelos, a que as reflexões são observadas nos difratogramas são atribuídas (FENELONOV *et al.*, 1999). Dessa forma, reflexões em ângulos de espalhamento maiores não são observadas. Então, a técnica de difração de raios X a baixo ângulo foi utilizada para investigar estas estruturas mesoporosas com dimensões da ordem de 2 a 10 nm. Esta técnica quando aplicada a materiais mesoporosos fornece as dimensões médias da unidade de repetição da estrutura.

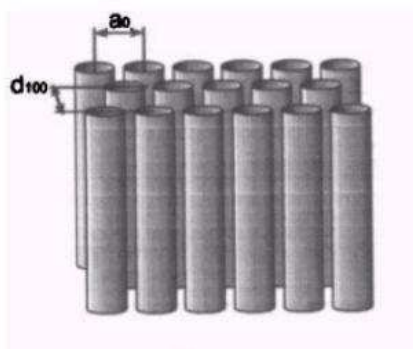
O difratograma da amostra SBA-15 é apresentado na Figura 14a. É possível verificar um perfil de difração típico característico da rede altamente ordenada, contendo três picos, em baixo ângulo, dentre eles um pico principal

em torno de  $2\theta$  igual a  $0,82^\circ$ . Três sinais de difração correspondentes aos planos com índices de Miller (hkl) de (100), (110) e (200) foram observados. O primeiro pico apresenta uma elevada intensidade e os outros dois com menores intensidades. Isto está em concordância com a literatura (ZHAO *et al.*, 1998; MEYNEN *et al.*, 2009, GHAMPSON *et al.*, 2010, ZHOLOBENKO *et al.*, 2008, RODRIGUES *et al.*, 2013).

Este comportamento do difratograma (Figura 14a) reflete a dissolução do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 em ácido clorídrico concentrado, e depois a adição da água deionizada, sob agitação magnética e aquecimento a  $35^\circ\text{C}$  são formadas as interações copolímero/solvente, permanecendo por 6 horas para total dissolução do copolímero tribloco Pluronic P123. Após a adição da fonte de sílica (TEOS) originam-se interações sílica/solvente para em seguida formar as interações sílica/copolímero. O hidrogel obtido quando submetido ao processo de envelhecimento por 24 h, sob agitação, pode resultar dependendo das condições da solução (neste caso específico temperatura de  $35^\circ\text{C}$ , pH com valor igual a 1) em uma fase siloxana pela condensação das espécies de sílica sobre as micelas direcionadoras do copolímero, e assim, o hidrogel pode ser submetido a um tratamento hidrotérmico (neste caso, Temperatura igual a  $100^\circ\text{C}$  e tempo de 48 horas), para que aumente a espessura da parede de sílica, formando a peneira molecular mesoporosa SBA-15 (RODRIGUES *et al.*, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2014; PAULA, 2014; RODRIGUES, 2015).

A estrutura dos materiais mesoporosos é apresentada esquematicamente na Figura 13. A estrutura interna dos blocos mesoporosos é constituída de um arranjo hexagonal de cilindros mesoporosos e são caracterizadas por valores de espaçamento interplanar  $d_{100}$  e parâmetro de célula unitária hexagonal  $a_0$ .

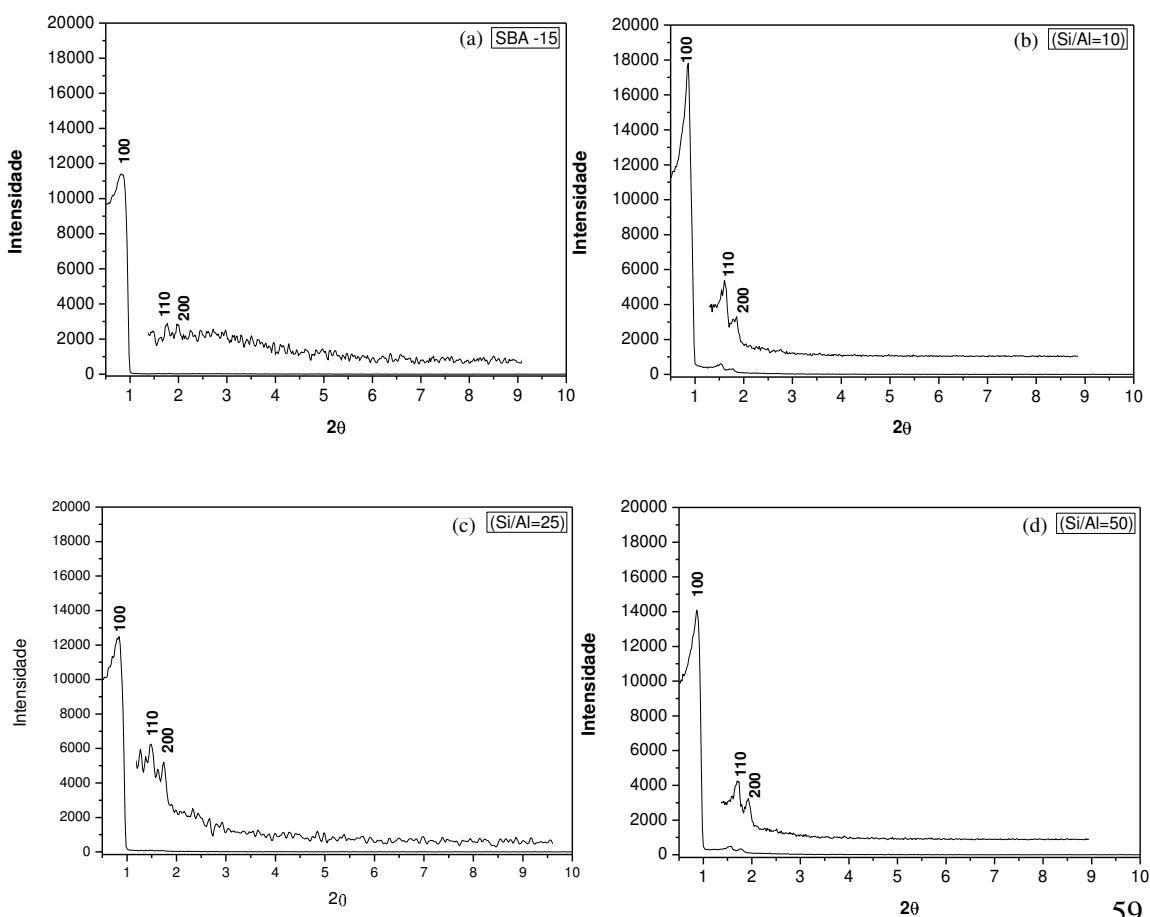
**Figura 13:** Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais.

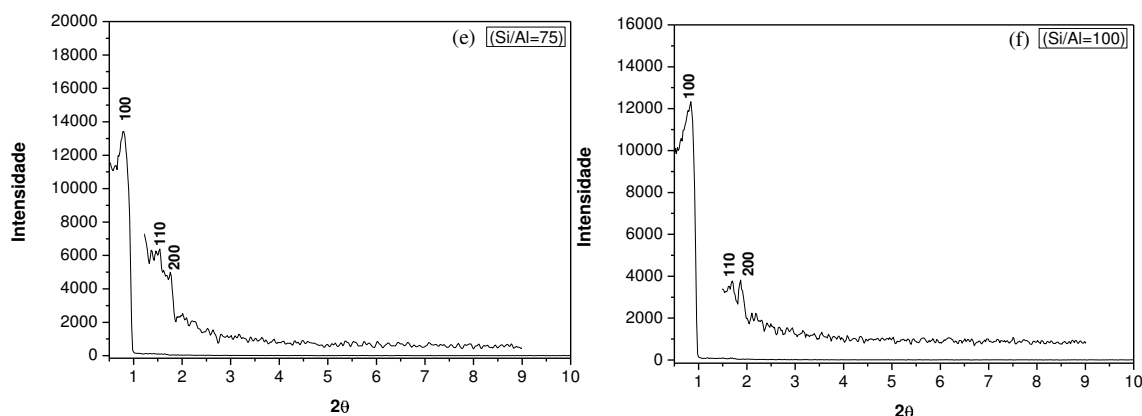


**Fonte:** Fenelonov *et al.*, 1999.

Os difratogramas das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 calcinadas com diferentes razões (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100) estão apresentados na Figura 14.

**Figura 14:** Difratograma de Raios X das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e (f) Al-SBA-15 (100) calcinadas.





Nas figuras 14 (b, c, d, e, f) pode ser visto que o padrão bem resolvido semelhante ao da peneira molecular mesoporosa SBA-15 pode ser observado com os picos que podem ser indexados com reflexões (100), (110) e (200). Também pode ser visto que a reflexão (100) torna-se mais intensa e as reflexões (110) e (200) tornam-se proeminentes com o aumento do conteúdo de alumínio.

Os padrões de difração bem resolvidos indicam que as amostras (peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 (razão Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100)) preservam os padrões característicos de uma mesoestrutura hexagonal, mesmo depois da introdução do alumínio.

Na verdade, o aumento de intensidade das linhas indica que a ordem hexagonal é aumentada com o teor de alumínio nas amostras (peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 (razão Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100)).

Os parâmetros de célula unitária ( $a_0$ ) foram calculados e estão apresentados na Tabela 2. Portanto, a introdução do alumínio na peneira molecular mesoporosa SBA-15 aumenta o parâmetro de rede ( $a_0$ ). Pode-se também notar que a distância interplanar ( $d$ ) não mostrou qualquer aumento significativo com aumento do teor de alumínio.

Alguns autores da literatura concordam que a introdução inicial de alumínio na estrutura da peneira mesoporosa SBA-15 aumenta o espaçamento ( $d$ ). Por exemplo, Grieken *et al.* (2009) e Dragoi *et al.* (2009), relataram que o espaçamento ( $d$ ) aumenta com o aumento do teor de alumínio e resultados similares foram relatados por Legrand (1998). No entanto, há relatos

conflitantes sobre a variação do espaçamento (d) com o aumento do teor de Al. Wu *et al.*, (2004) relatou que o espaçamento (d) diminuiu de 106 para 99 Å quando a razão Si/Al variou de 80 a 10, entretanto, a tendência mudou quando a razão Si/Al diminuiu de 10 a 2. No entanto, há relatos conflitantes sobre a variação do espaçamento (d) com o aumento do teor de alumínio.

Valores de espaçamento interplanar (d) podem ser obtidos a partir da equação:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

Os parâmetros de célula unitária para a rede hexagonal ( $a_0$ ) podem ser obtidos a partir de:

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

Este parâmetro é representado pela distancia entre dois centros mais próximos dos mesoporos cilíndricos. Ele reflete a periodicidade do sistema e pode ser expresso como:

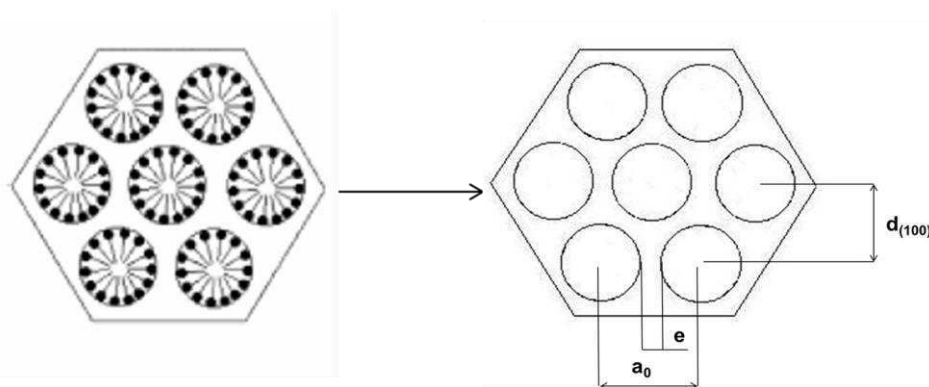
$$a_0 = D_p + e \quad (3)$$

Onde (e) é a espessura da parede de poros e ( $D_p$ ) é o diâmetro dos poros.

Por exemplo, a intensidade do pico (100) reflete um espaçamento interplanar (d) de 10,27 nm para a amostra SBA-15 correspondendo a um parâmetro de célula unitária  $a_0$  relativamente grande, de 11,86 nm.

A Figura 15 apresenta o diagrama do arranjo da peneira molecular mesoporosa SBA-15 antes e depois da calcinação.

**Figura 15:** Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso do tipo SBA-15 antes e depois da calcinação. Onde  $d_{(100)}$  = distância interplanar no plano (100),  $e$  = espessura da parede de sílica e  $a_0$  = parâmetro mesoporoso.



**Fonte:** Adaptado Coutinho (2006).

#### 4.1.2 Adsorção Física de Nitrogênio

A caracterização correta das propriedades texturais de materiais porosos é muito útil para verificar o sucesso do processo de síntese (MARSH e REINOSO, 2006). Além disso, o conhecimento exato dos poros (microporos, mesoporos e macroporos) será útil para compreender o comportamento de um novo material numa aplicação futura. Geralmente, a caracterização textural de sólidos porosos é realizada usando moléculas sonda ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.). Dentre eles, adsorção de  $\text{N}_2$  a baixa temperatura ( $-196^\circ\text{C}$ ) é a mais amplamente utilizada (SING, 1998).

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos pelas medidas de adsorção de  $\text{N}_2$ , tais como Área Superficial Específica ( $S_{\text{BET}}$ ), Área externa ( $A_{\text{ext}}$ ) volume de poros ( $V_p$ ), volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ), diâmetro de poros ( $D_p$ ) e espessura da parede ( $e$ ). Além destes resultados, os valores dos parâmetros de célula unitária ( $a_0$ ) e espaçamento interplanar obtidos a partir das análises de DRX.

**Tabela 2:** Propriedades texturas da peneira molecular Al-SBA-15 com diversas razões (10, 25, 50, 75 e 100).

Amostra	2 $\theta$	Hkl	d(hkl) (Å)	a <sub>0</sub> (nm)	D <sub>p</sub> (nm)	e (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)
<b>SBA-15</b>	0,8600	100	102,72	11,86	6,63	5,23	1,06	0,046	814	695
	1,5931	110	55,45							
	1,7955	200	49,20							
<b>Al-SBA-15 (10)</b>	0,8000	100	110,46	12,75	6,39	6,36	0,92	0,045	689	577
	1,3426	110	65,79							
	1,6200	200	54,53							
<b>Al-SBA-15 (25)</b>	0,8400	100	105,16	12,14	6,85	5,29	1,15	0,040	799	696
	1,4800	110	59,69							
	1,7200	200	51,36							
<b>Al-SBA-15 (50)</b>	0,8082	100	109,30	12,62	6,44	6,18	1,07	0,033	787	701
	1,3800	110	64,01							
	1,6200	200	54,53							
<b>Al-SBA-15 (75)</b>	0,8200	100	107,73	12,43	6,70	5,73	1,07	0,034	773	665
	1,4200	110	62,21							
	1,6400	200	53,86							
<b>Al-SBA-15 (100)</b>	0,8329	100	106,06	12,24	6,54	5,70	1,12	0,026	794	707
	1,5200	110	58,12							
	1,6800	200	52,58							

Os valores de Áreas Superficiais Específicas (S<sub>BET</sub>) encontrados para as amostras calcinadas foram na faixa de 689 a 814 m<sup>2</sup>/g, enquanto os valores dos volumes de poros variam entre 0,92 e 1,15 cm<sup>3</sup>/g. E se apresentam de comum acordo com valores obtidos na literatura (VINU *et al.*, 2005; ESWARAMOORTHY e DALAI, 2006; KLIMOVA *et al.*, 2008).

Além disso, essas amostras exibem valores de área externa media entre 577 m<sup>2</sup>/g e 707 m<sup>2</sup>/g, isto é, aproximadamente 85% da área superficial específica podem ser atribuídas à Área Superficial Externa.

Pode-se observar que a incorporação do alumínio conduz apenas a uma suave diminuição da Área Superficial Específica (S<sub>BET</sub>) comparando com a peneira molecular mesoporosa SBA-15. Esta diminuição torna-se mais significativa com o aumento do teor de alumínio e pode ser atribuído ao aumento na densidade da amostra após a incorporação do alumínio na peneira



mesoporosa SBA-15 como exemplo, a peneira Al-SBA-15 (Si/Al=10) com Área Superficial Específica de 689 m<sup>2</sup>/g, diminuiu 15%.

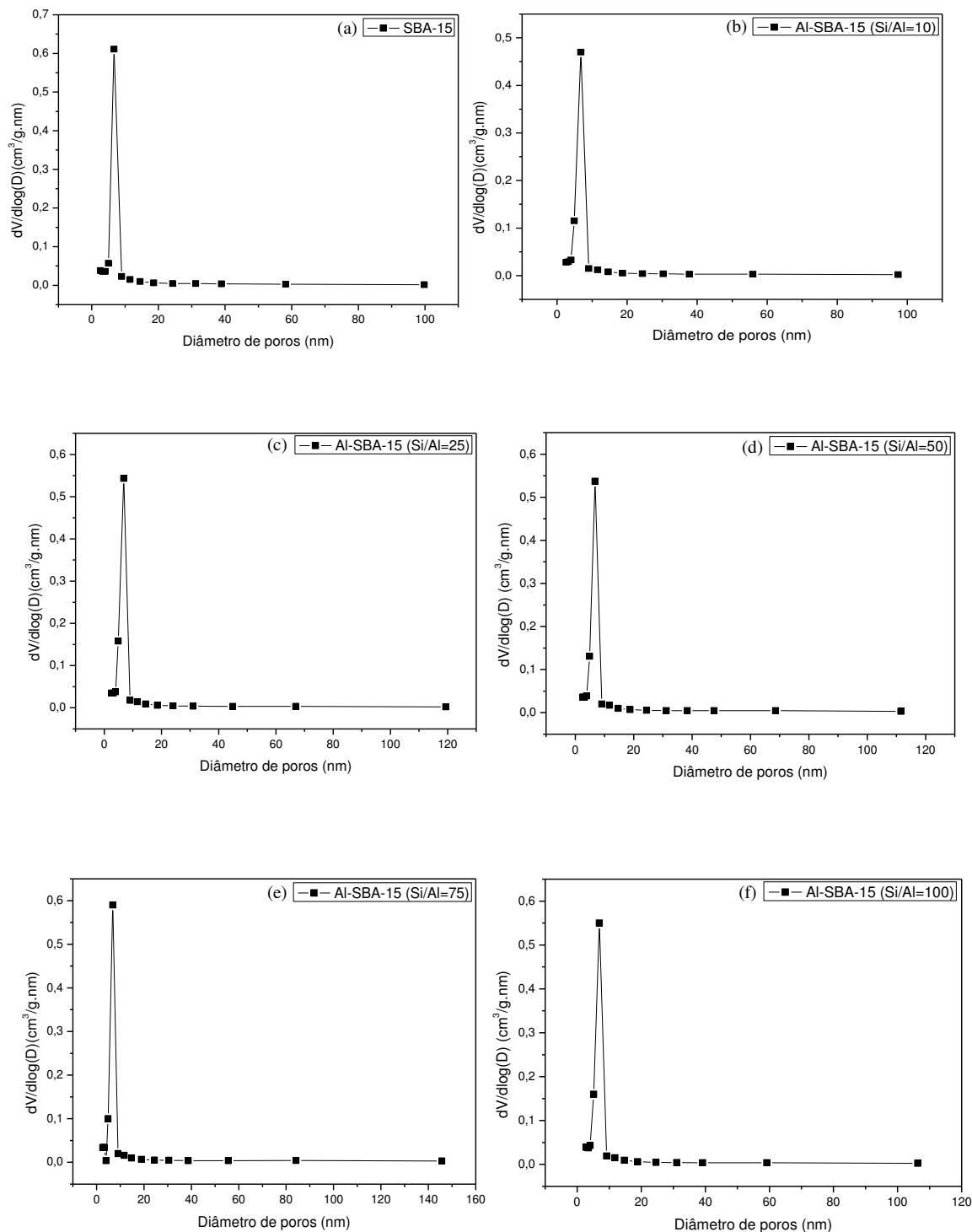
Alvarez *et al.* (2016) sintetizou Al-SBA-15, através da síntese direta, dissolvendo o copolímero tribloco Pluronic P123 em solução de HCl 2 mol/L. Após dissolução, adicionou-se TEOS sobre gotejamento. A mistura foi mantida por 4 horas em agitação e adicionado o nitrato de alumínio como fonte de alumínio para obter a razão Si/Al=2 e 10. A mistura foi mantida em agitação durante 4 horas, em seguida, transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestido a teflon, 100 °C durante 48 horas. Nos resultados observou-se que as peneiras moleculares Al-SBA-15 (Si/Al= 2, 10) mantiveram a estrutura semelhante da SBA-15 após a inserção do alumínio. Com a introdução do alumínio foi observado que a Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ) diminuiu e o parâmetro de rede ( $a_0$ ) aumentou, concordando com os resultados deste trabalho.

Entretanto, a espessura da parede ( $e$ ) melhorou a estrutura na peneira molecular mesoporosa SBA-15 após a incorporação do alumínio.

Os valores médios das espessuras de parede de sílica ( $e$ ) na faixa de 5,23 a 6,36 nm foram estimados através da diferença entre o parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) e o respectivo diâmetro médio de poros ( $d_p$ ). Estes valores são próximos aos dados obtidos em trabalhos na literatura (ZHAO *et al.*, 1998 e CASSIERS *et al.*, 2002).

Os gráficos de distribuição de tamanhos de poros obtidos pelo método BJH para as amostras são apresentados na Figura 16 (a, b, c, d, e, f).

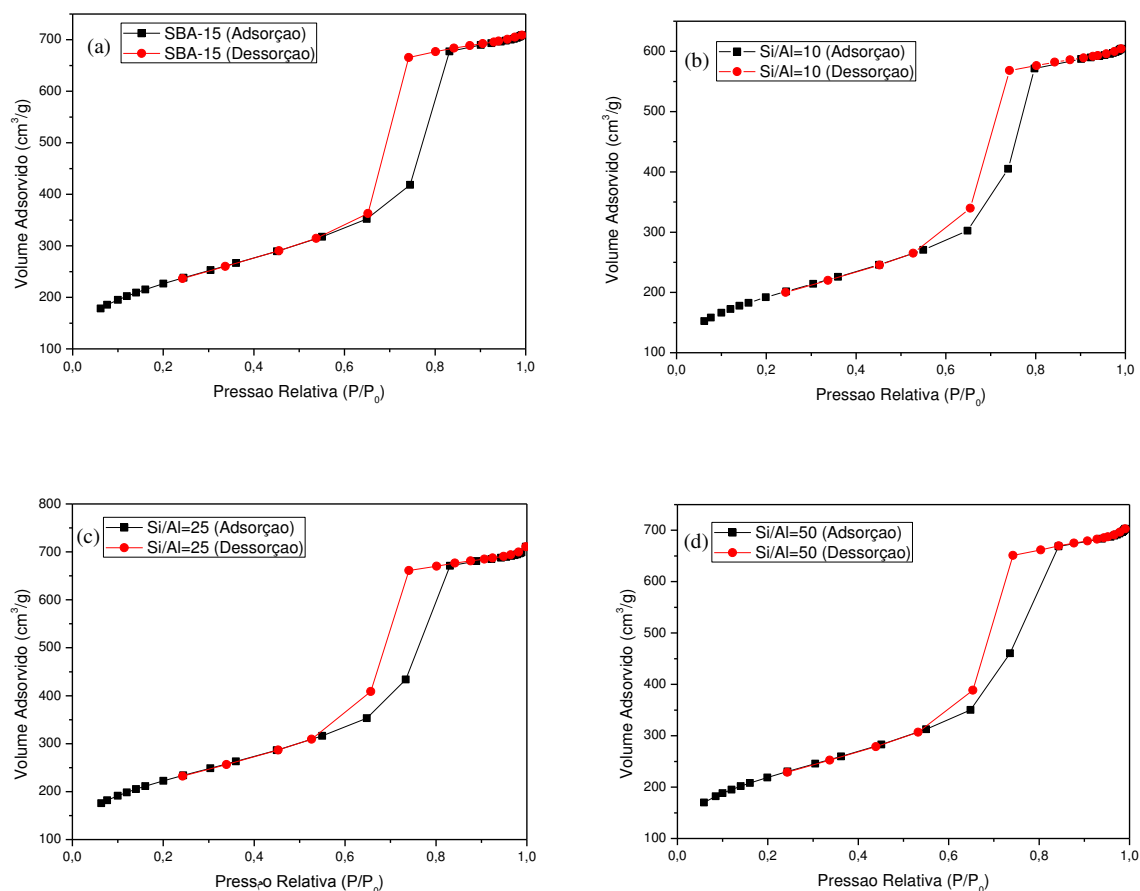
**Figura 16:** Distribuição de tamanho de poros das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e (f) Al-SBA-15 (100).

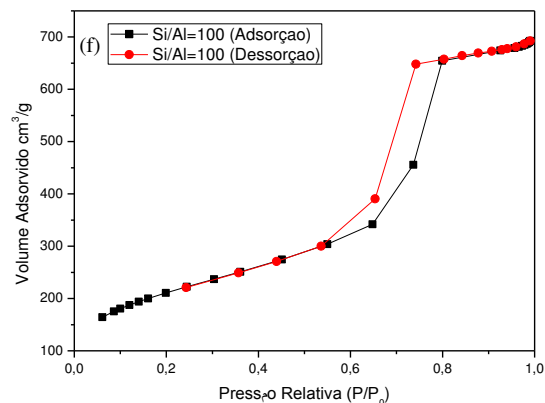
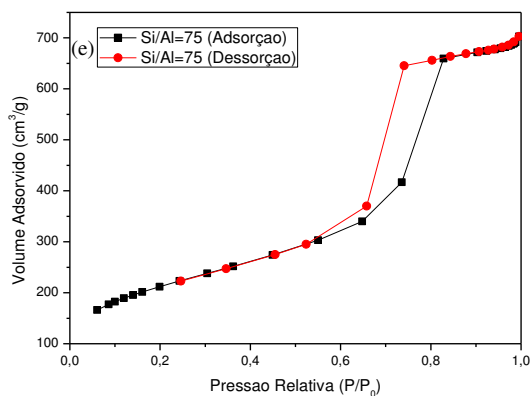


Em todas as amostras (SBA-15 e Al-SBA-15) identifica-se uma distribuição de tamanho de poros muito estreita, centrada em um valor de diâmetro de poros, característica típica dos materiais mesoporos com arranjo estrutural bem ordenado. E também são coerentes com os valores de diâmetro de poro apresentados na Tabela 2. Esta característica torna os materiais aqui sintetizados muito importantes (MELONI *et al.*, 2016) para aplicação no biodiesel.

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> das amostras calcinadas SBA-15, Al-SBA-15 (10), Al-SBA-15 (25), Al-SBA-15 (50), Al-SBA-15 (75) e Al-SBA-15 (100) são apresentadas na Figura 17 (a, b, c, d, e, f).

**Figura 17:** Isotermas de adsorção- dessorção de N<sub>2</sub> da peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e (f) Al-SBA-15 (100).





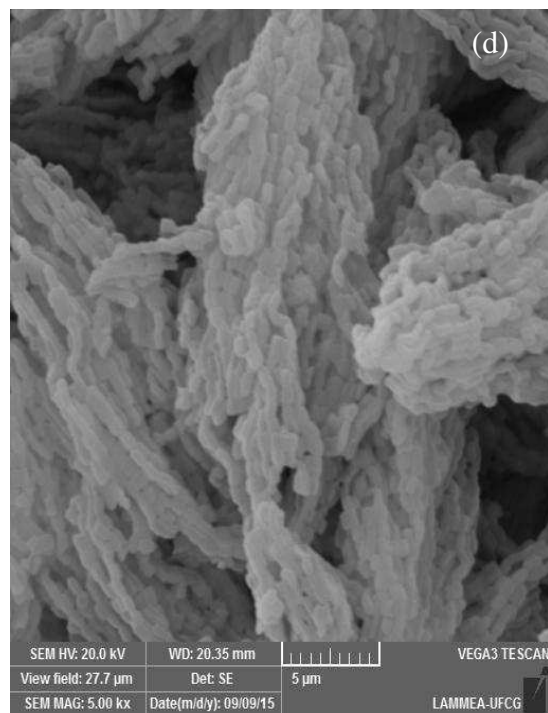
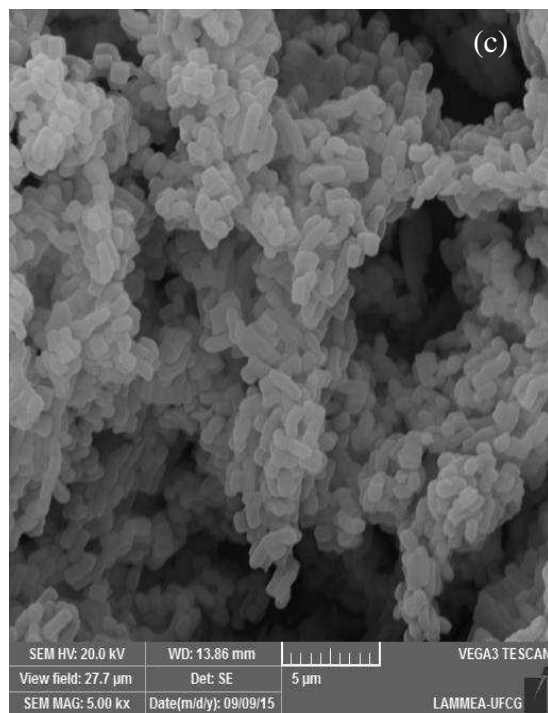
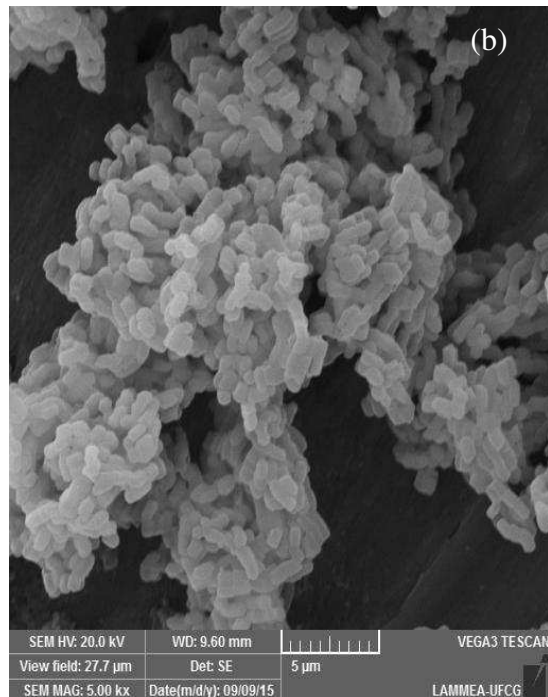
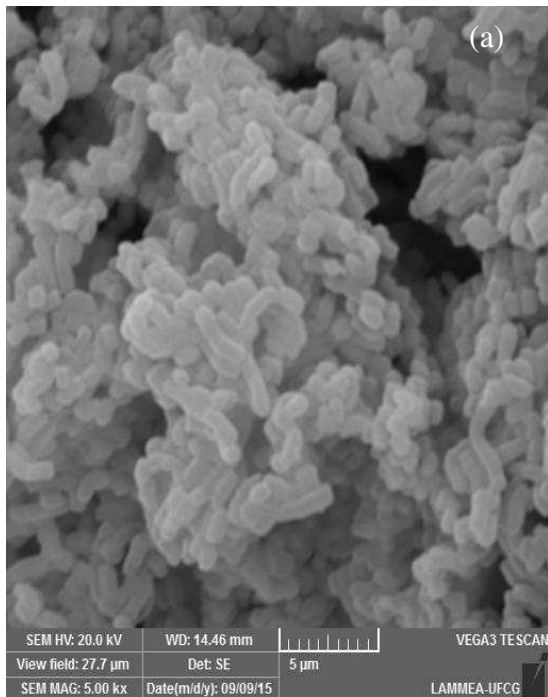
As análises das isotermas indicam que todas as amostras são sólidos predominantemente mesoporosos. Em todos os casos, as isotermas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos de acordo com a classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller) e exibem histerese do tipo H1, segundo a IUPAC. Essas características são relacionadas aos materiais com poros de seção transversal constante (cilíndrico ou hexagonal, por exemplo). A posição  $P/P_0$  de inflexão entre 0,6 e 0,8 confirma esta característica estrutural de poros (SCHMIDT *et al.*, 1995; SUVANTO e PAKKANEM, 2000; AMGARTEN, 2006).

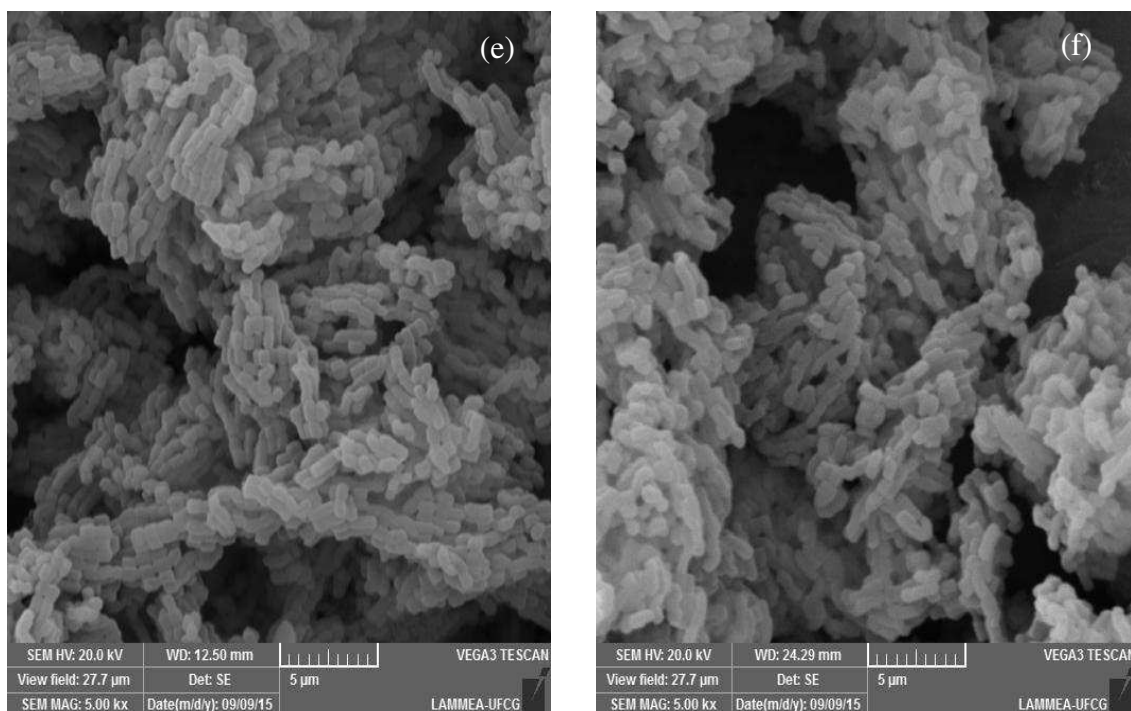
Os resultados de adsorção de  $N_2$  revelam que estes materiais possuem um tamanho médio de poros que variam entre 6,44 nm a 6,85 nm para as amostras. Esse tamanho aproximado de poros é menor do que o parâmetro de célula  $a_0$ , apresentado anteriormente na Tabela 2 porque o último ( $a_0$ ) inclui a espessura ( $e$ ) da parede de poro, de acordo com o esquema da Figura 15. Dessa forma, é possível estimar a espessura da parede de poros ( $e$ ) pela diferença entre o parâmetro de célula ( $a_0$ ) e o tamanho do poro ( $D_p$ ) obtido da análise de adsorção de nitrogênio, utilizando a equação 3.

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura para os materiais mesoporosos SBA-15 e Al-SBA-15 em diversas razões (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100) podem ser observados por meio da Figura 18 (a, b, c, d, e, f), nesta ordem, com ampliação de 5000x.

**Figura 18:** Micrografia das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), (d) Al-SBA-15 (50), (e) Al-SBA-15 (75) e (f) Al-SBA-15 (100).





As peneiras moleculares mesoporosas Al-SBA-15 (Figura 18 b, c, d, e, f) apresentam uma morfologia semelhante a peneira molecular mesoporosa SBA-15 (Figura 18a). As partículas apresentam fibras de sílica com dimensões micrométricas. São formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas. Em todos os casos foram observadas fibras não uniformes, dando o aspecto de “colares entrelaçados”, estruturas similares as encontradas na literatura (CHAO *et al.*, 2002; KATIYAR *et al.*, 2006), indicando ser essa a fase correspondente a SBA-15.

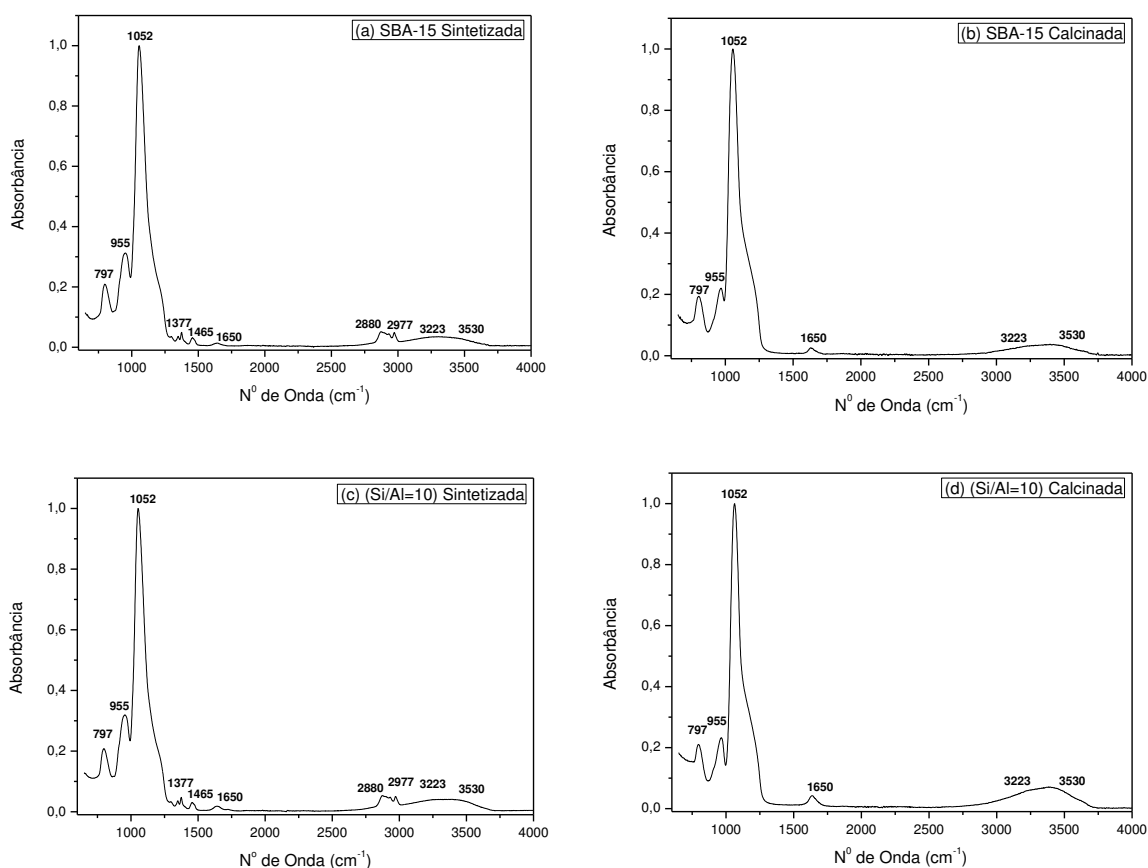
#### 4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

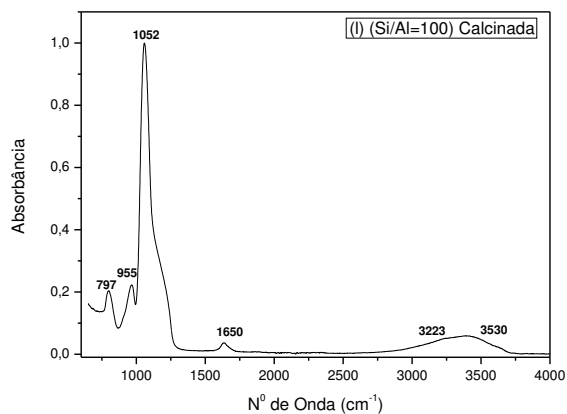
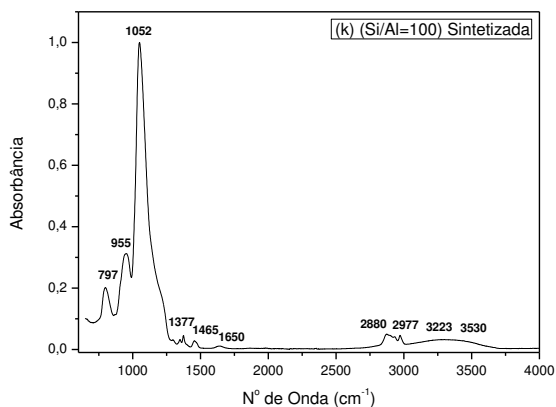
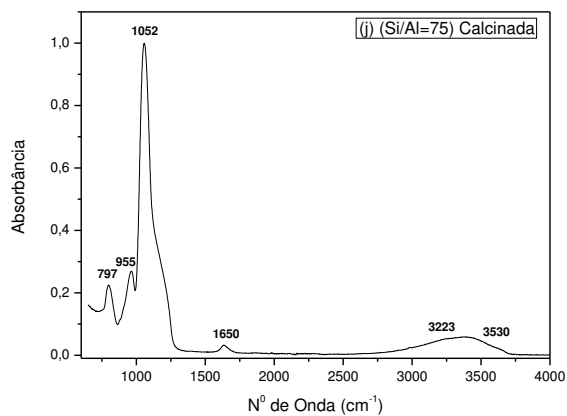
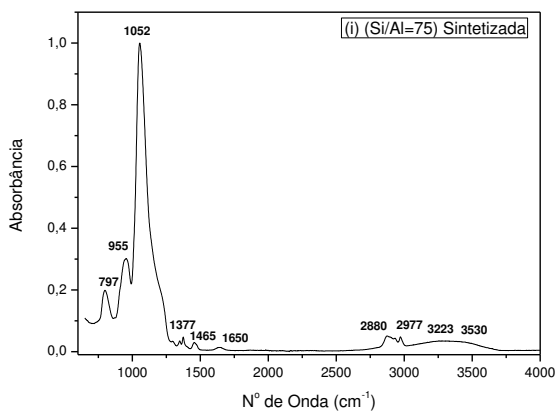
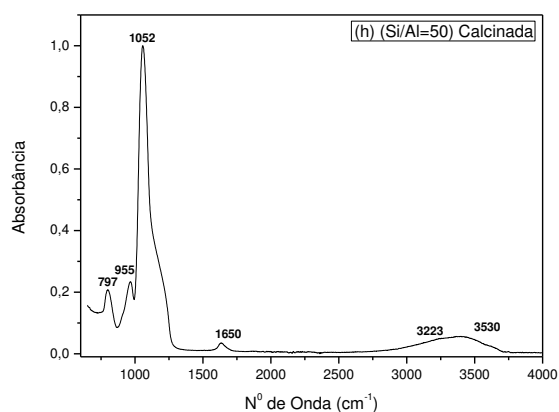
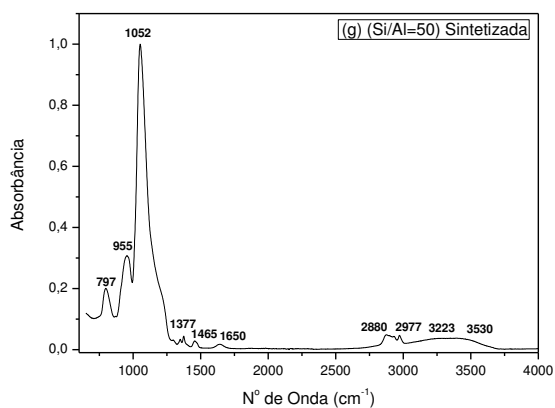
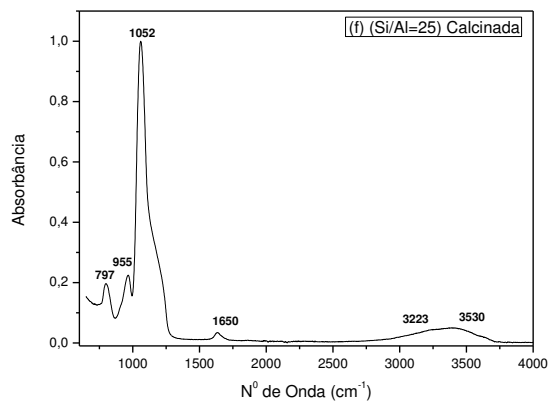
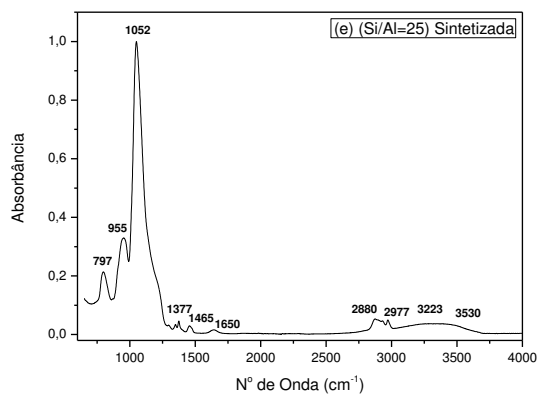
Analisando os espectros de infravermelho na faixa de  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  para as amostras sintetizadas e calcinadas (SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al (10, 25, 50, 75 e 100), verifica-se que em todas as amostras estudadas os espectros de infravermelho apresentam bandas de absorção referentes as vibrações fundamentais da rede da sílica em torno de 797, 955, 1052, 1377, 1465, 1650, 2880-2977, 3323-3530  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos grupos

funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 e inorgânicas presentes na estrutura das amostras SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al e verificou-se a eficiência do processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento das bandas referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 contido nos poros das amostras sintetizadas.

Na Figura 19 (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l) nessa ordem estão apresentados os espectros das bandas de absorção das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100) sintetizadas e calcinadas.

**Figura 19:** Espectros na região do infravermelho das peneiras moleculares: (a) SBA-15 sintetizada, (b) SBA-15 calcinada, (c) Al-SBA-15 (10) sintetizada, (d) Al-SBA-15 (10) calcinada, (e) Al-SBA-15 (25) sintetizada, (f) Al-SBA-15 (25) calcinada, (g) Al-SBA-15 (50) sintetizada, (h) Al-SBA-15 (50) calcinada, (i) Al-SBA-15 (75) sintetizada, (j) Al-SBA-15 (75) calcinada, (k) Al-SBA-15 (100) sintetizada, (l) Al-SBA-15 (100) calcinada.







Nas peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 (Figuras 18 a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l) sintetizadas e calcinadas, observa-se, a banda 797  $\text{cm}^{-1}$  relativa ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si. A banda em 955  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a vibração angular Si-OH dos grupos silanois existentes na estrutura do material. A banda em 1052  $\text{cm}^{-1}$  é correspondente ao estiramento assimétrico Si-O-Si. A banda 1650  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a água adsorvida. A banda na região 3223-3530  $\text{cm}^{-1}$  relaciona-se a vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa (WANG *et al.*, 2006).

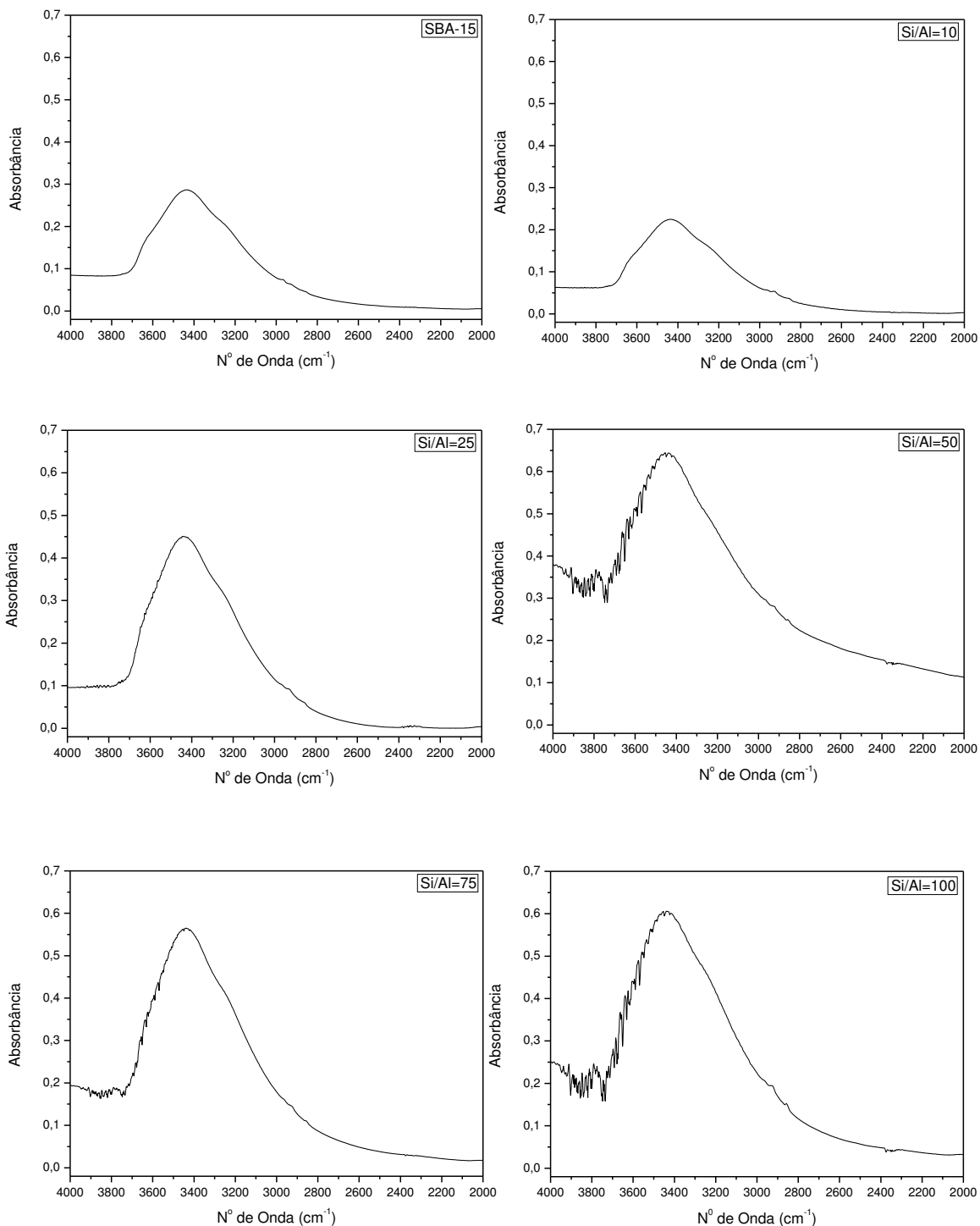
Analisando a Figura 19 (a, c, e, g, i, k) sintetizadas, pode-se observar a presença de bandas de absorção referentes à vibrações de molécula orgânica direcionadora copolímero tribloco Pluronic P123, em 2880-2977  $\text{cm}^{-1}$  devido a estiramentos entre a ligação C-H dos grupos  $\text{CH}_2$ , em 1465  $\text{cm}^{-1}$  referente às deformações da ligação  $-(\text{CH}_2)_n$  de cadeia e 1377  $\text{cm}^{-1}$  referente às deformações da ligação C-O-C do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 (VINU *et al.*, 2005).

Após a etapa de calcinação foi observado que as bandas referentes aos grupos funcionais orgânicos do direcionador copolímero tribloco P123 desapareceram nas Figuras 19 (b, d, f, h, j, l). Este fato indica que a etapa de calcinação foi obtida com êxito devido ao desaparecimento da banda característica do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123.

Análises de difração de raios X e análise termogravimétrica comprovaram o sucesso na etapa de calcinação promovido pela fase estrutural e pela resistência a perda de massa dos materiais.

Na Figura 20 estão apresentadas as ampliações (2000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) dos espectros na região do infravermelho das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al= 10, 25, 50, 75 e 100) calcinadas.

**Figura 20:** Ampliação dos espectros na região do infravermelho das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al= 10, 25, 50, 75 e 100) calcinadas.



Análises obtidas com a técnica de espectroscopia na região do infravermelho mostram que na região da hidroxila (3223-3530 cm<sup>-1</sup>) ocorre uma

diminuição dos grupos silanóis com a incorporação do alumínio para a peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 (Si/Al=10) (Figura 19). Uma intensa linha de grupos Si-OH em  $3438\text{ cm}^{-1}$  é devido aos grupos silanóis, e uma larga absorção em  $2823\text{-}3749\text{ cm}^{-1}$ , é devido à ligação do hidrogênio dos grupos silanóis (Figura 20). Os sítios ácidos de Brønsted são ligações do grupo hidroxila e uma banda em torno de  $3438\text{ cm}^{-1}$  é devido a Al-O-H. E, esta banda também é responsável pela acidez de Brønsted, como observado nas zeólitas (SHAH *et al.*, 2004).

Na Tabela 3, estão apresentadas as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições com base na literatura (COUTINHO, 2006) para as amostras.

**Tabela 3:** Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 com diversas razões (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100).

Numero de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Amostra	Ligações
797	Todas	Si-O-Si (simétrico)
955	Todas	Si-OH
1052	Todas	Si-O-Si (assimétrico)
1377	Todas	C-O-C (P123)
1465	Todas	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
1650	Todas	Água adsorvida
2880-2977	Todas	C-H
3223-3530	Todas	O-H

Analisando todos os espectros por meio da Tabela 3, foi possível verificar que todas as amostras (peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 com diversas razões Si/Al (10, 25, 50, 75, 100)) possuem perfis de bandas similares.

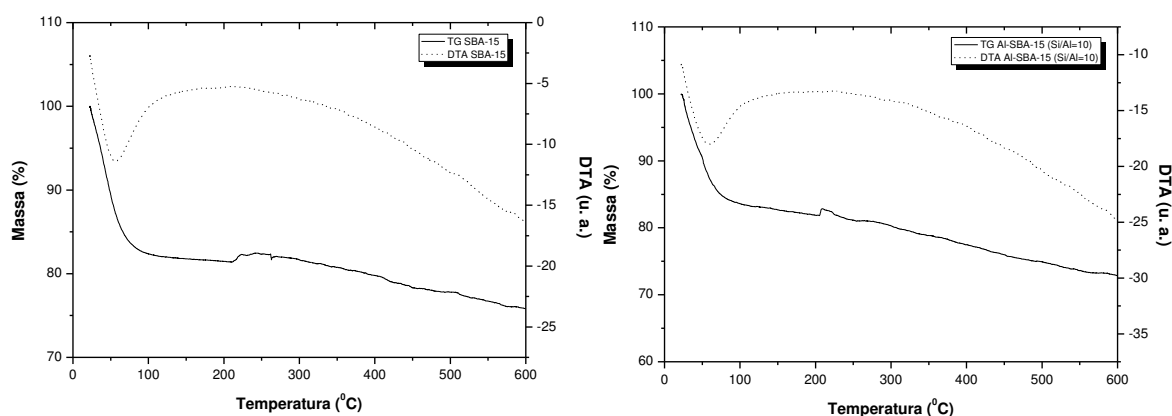
#### 4.1.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

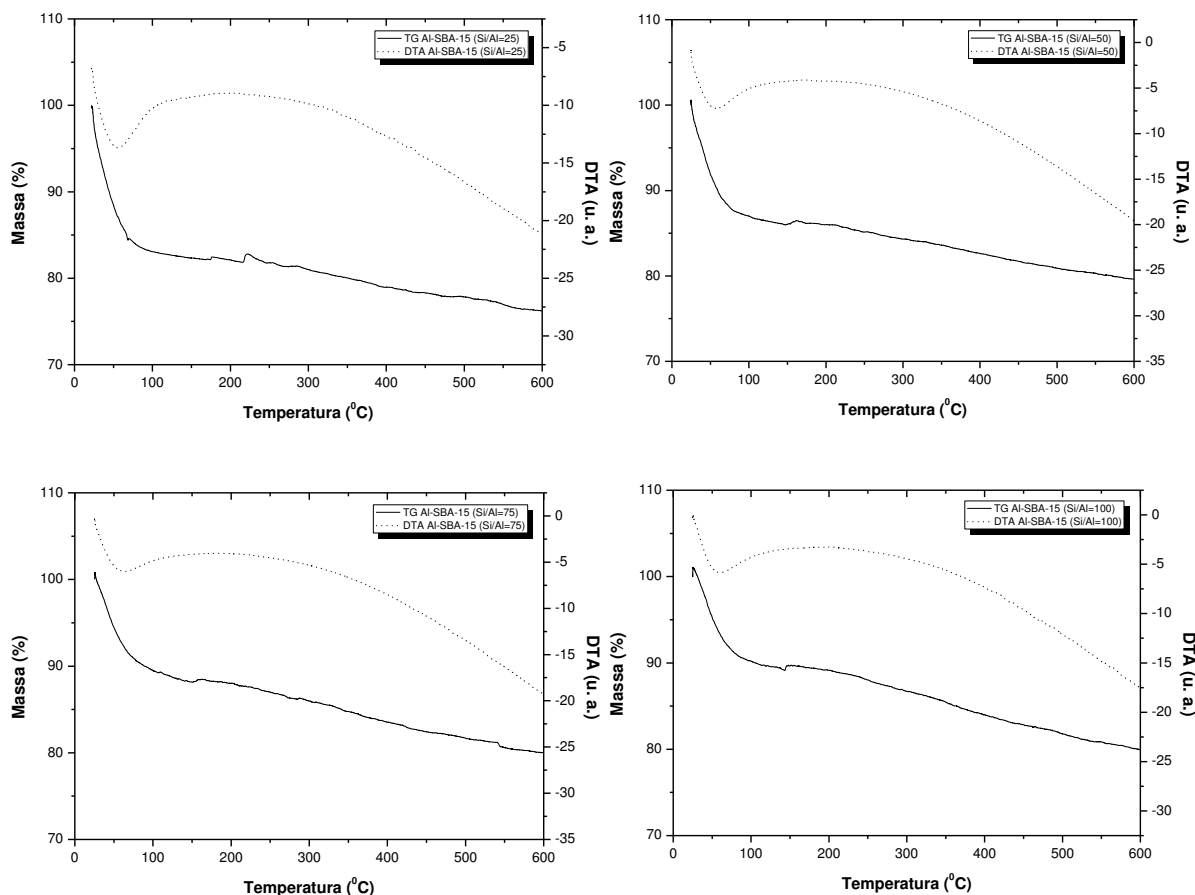
As curvas termogravimétricas (TG/DTG) para as peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes razões (Si/Al = 10, 25, 50, 75 e 100) calcinadas apresentam tipicamente três perdas de massa na temperatura inferior a 510 °C, em conformidade com a Figura 21 (a, b, c, d, e, f), respectivamente.

Fundamentado na literatura (RODRIGUES, 2015), as perdas de massa das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15, apresentam três eventos, descritos como segue:

- O pico endotérmico ocorrido entre 30-130 °C corresponde a dessorção de água fisiossorbida (fisicamente adsorvida) nos poros das peneiras moleculares.
- Entre 130-370 °C se elimina o direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 residual.
- No intervalo que compreende 350 e 510 °C acontece à remoção residual do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123 e liberação de água intersticial, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis (COUTINHO, 2006; BÉRUBE E KALIAGUINE, 2008; SHAH E RAMASWAMY, 2008).

**Figura 21:** Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais das peneiras moleculares calcinadas (a) SBA-15, (b) Al-SBA-15 (10), (c) Al-SBA-15 (25), Al-SBA-15 (50), Al-SBA-15 (75) e Al-SBA-15 (100).





Os intervalos de temperatura e as porcentagens da perda de massa das amostras estudadas são apresentados na Tabela 4.

É possível apreciar, ao examinar a Tabela 4, que as peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 com diversas razões (Si/Al = 10, 25, 50, 75 e 100) apresentaram três eventos de perda de massa:

- (I) Entre 30 e 130 °C, com perda de massa de 18%, 17%, 18%, 14%, 12%, 11%, respectivamente.
- (II) No intervalo de 130 a 370 °C, com perda de massa de 2,0%, 5,0%, 3,0%, 3,0%, 4,0%, 5,0%, respectivamente.
- (III) Entre 370 e 510 °C, com perda de massa de 3,0%, 4,0%, 2,0%, 3,0%, 3,0% e 3,0%, respectivamente.

As perdas de massas totais foram de 23%, 26%, 23%, 20%, 19% e 19% para as amostras. Essas perdas de massa estão relacionadas à dessorção da

água fisicamente adsorvida, a remoção do direcionador (copolímero tribloco Pluronic P123) e a liberação da água intersticial proveniente dos grupos silanóis (RODRIGUES, 2015; MIRJI *et al.*, 2006).

**Tabela 4:** Variações de perda de massa e suas respectivas faixas de temperatura das peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10, 25, 50, 75 e 100).

Material	Perda total (%)						Perda total (%)
	(I)		(II)		(III)		
	T(°C)	m (%)	T(°C)	m (%)	T(°C)	m (%)	
SBA-15	30-130	18	130-370	2	370-510	3	23
Al-SBA-15 (10)	30-130	17	130-370	5	370-510	4	26
Al-SBA-15 (25)	30-130	18	130-370	3	370-510	2	23
Al-SBA-15 (50)	30-130	14	130-370	3	370-510	3	20
Al-SBA-15 (75)	30-130	12	130-370	4	370-510	3	19
Al-SBA-15 (100)	30-130	11	130-370	5	370-510	3	19

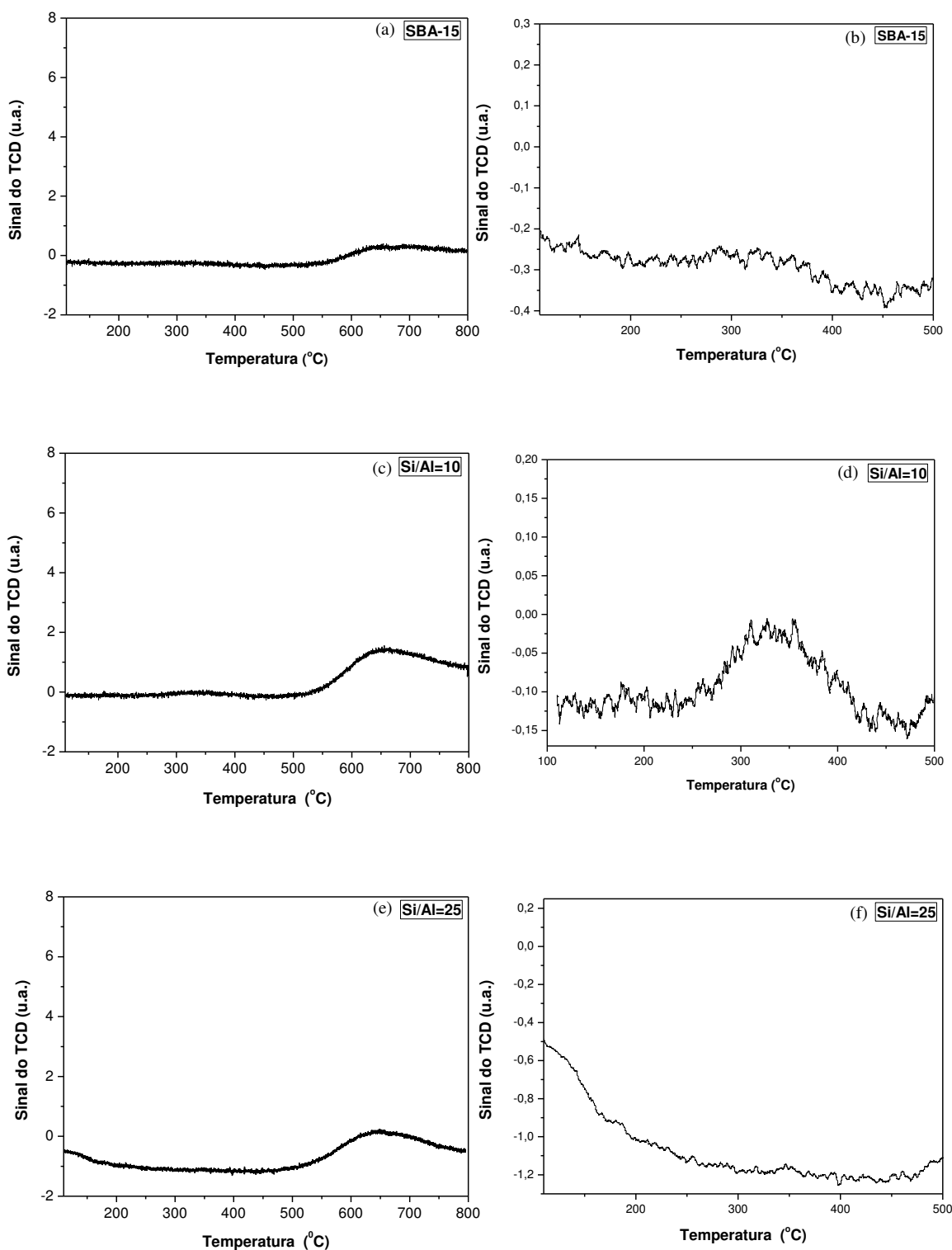
#### 4.1.6 Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)

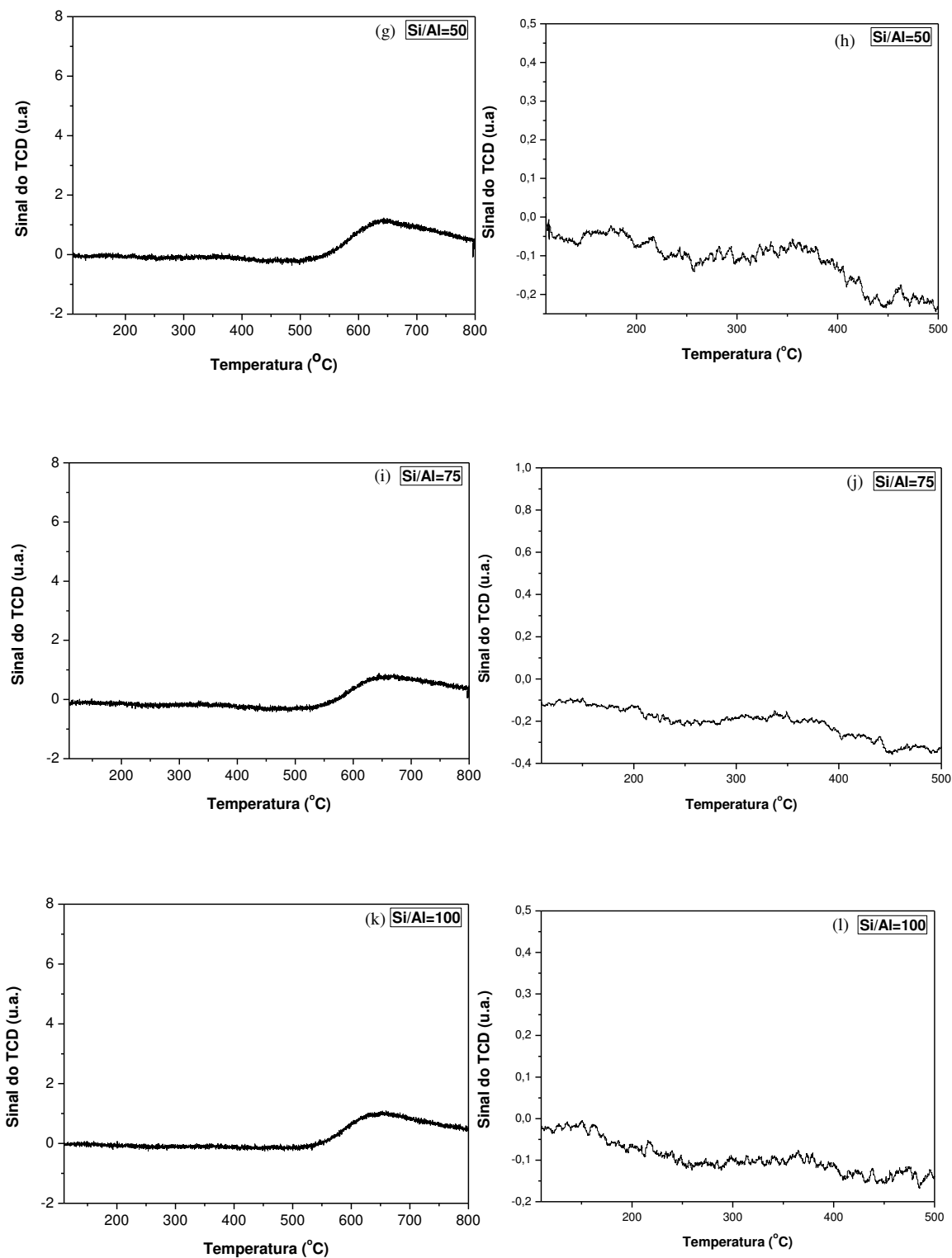
A acidez das amostras preparadas foi avaliada por meio da dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>), a qual permite a obtenção de informações importantes, como o número total de sítios ácidos e a distribuição relativa de forças dos mesmos (GUINET e RIBEIRO, 2004).

As curvas de TPD-NH<sub>3</sub> das amostras são mostradas na Figura 22. Nas curvas de TPD-NH<sub>3</sub> foram notados em um pico, que é assinalado como sítios ácidos fracos, médios ou fortes, dependendo da faixa de temperatura.

Na Figura 22 estão apresentados os perfis de dessorção de amônia em função da temperatura (110 a 800°C) e as ampliações (110 a 500 °C) para todas as amostras (SBA-15 e Al-SBA-15 com diversas razões Si/Al).

**Figura 22:** Perfis de dessorção termoprogramada de amônia das peneiras moleculares (a) SBA-15, (b) SBA-15 (ampliação), (c) Al-SBA-15 (10), (d) Al-SBA-15 (10) (ampliação), (e) Al-SBA-15 (25), (f) Al-SBA-15 (25) (ampliação), (g) Al-SBA-15 (50), (h) Al-SBA-15 (50) (ampliação), (i) Al-SBA-15 (75), (j) Al-SBA-15 (75) (ampliação), (k) Al-SBA-15 (100), (l) Al-SBA-15 (100) (ampliação).





Observa-se, o perfil de TPD-NH<sub>3</sub> da amostra SBA-15 (Figura 22a), que o pico a 640°C (alta temperatura) é atribuído ao desprendimento da água,



provavelmente desidroxilação, o que reforça a idéia de que a SBA-15 sem substituição do alumínio apresentou rompimento da ligação dos grupos silanóis. Verifica-se, ainda o perfil de TPD-NH<sub>3</sub> da amostra SBA-15 (Figura 22b), a ampliação na faixa de temperatura de 110 a 500 °C, uma fraca acidez.

Analisando o perfil de TPD-NH<sub>3</sub> da amostra Al-SBA-15 (10) identifica-se um pico na faixa de 250 °C a 450 °C, que está relacionado aos sítios ácidos médios e fortes (SEO *et al.*, 2015).

As demais amostras Al-SBA-15 (25, 50, 75, 100) se existe algum pico é muito pequeno e se existir pode ser atribuído a sítios fracos. Muito provavelmente este comportamento é atribuído a alta razão Si/Al.

#### 4.2 - AVALIAÇÃO CATALÍTICA (Cromatografia Gasosa): Reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel

Para calcular a conversão do óleo de soja (triglicerídeos) em teores de ésteres etílico foram analisadas por cromatografia gasosa apenas os produtos obtidos utilizando as peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 (10) como catalisadores. A peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 (10) foi selecionada dentre as amostras Al-SBA-15 (10, 25, 50, 75, 100) pois esta possui a maior quantidade de alumínio introduzida na estrutura e segundo a análise de TPD-NH<sub>3</sub> possui a maior acidez total relativa comparada com as outras amostras.

As condições reacionais utilizadas foram: reator batelada, pressão autógena, sem agitação, razão molar de óleo de soja e álcool etílico (1:12), 5 % de catalisador (SBA-15 ou Al-SBA-15 (10)), temperatura de reação 200 °C e tempos de reação de 6, 12 e 24 horas.

Na Tabela 5, estão apresentados os resultados obtidos, a partir da análise por cromatografia gasosa dos produtos oriundos da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para os catalisadores (SBA-15 e Al-SBA-15 (10)).

**Tabela 5:** Atividade catalítica das amostras (SBA-15 e Al-SBA-15 (10)) na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol a 200°C utilizando um reator batelada, sem agitação.

tempo de reação	Biodiesel	
	SBA-15	Al-SBA-15 (10)
Horas	Conversão (%)	Conversão (%)
6	22,11	33,08
12	32,90	51,93
24	-	96,50

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5, observa-se que os dois catalisadores (SBA-15 e Al-SBA-15 (10)) foram ativos para a conversão do biodiesel.

A literatura com relação ao uso da peneira molecular SBA-15 pura para transesterificação com óleo de soja utilizando o etanol é praticamente inexistente, portanto, é muito difícil fazer uma comparação. Além disso, na literatura utiliza-se bastante o metanol e reator tipo PARR com agitação. No caso, específico deste trabalho, destaca-se o uso de um reator batelada sem agitação e o álcool utilizado foi o etanol.

O reator tipo PARR, com agitação mecânica, condições controladas de temperatura e pressão, é o reator indicado para usar na síntese do biodiesel. Entretanto, na literatura (SILVA, 2011) ficou comprovado que é possível utilizar reator batelada sem agitação (autoclave de aço inoxidável, com capacidade de 70 mL, em condições estáticas) para realizar a síntese do biodiesel.

Um dos trabalhos desenvolvidos por Rodrigues *et al.* (2015), utilizou a peneira molecular SBA-15 pura, nas mesmas condições reacionais utilizadas neste trabalho, exceto o tempo reacional que foi de 4 horas e o reator que tinha uma agitação de 600 rpm. O valor da conversão encontrado foi de 5,01 %, e os autores explicaram este comportamento devido à formação de grupos silanóis (Si-OH) sobre a superfície da sílica (SiO<sub>2</sub>).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5, verifica-se para a peneira molecular Al-SBA-15 (10) que os valores de conversão foram 33,09, 51,93 e 96,50 % para tempos reacionais de 6, 12 e 24 horas. Este comportamento pode ser explicado pela incorporação do alumínio na SBA-15, conforme descrito na seção de Materiais e Métodos. Esta incorporação do alumínio gera acidez no catalisador. A acidez deste catalisador (Al-SBA-15), em particular, foi comprovada pela técnica de TPD-NH<sub>3</sub>, conforme seção 4.1.6 (Figura 22c e d). Onde foi possível observar sítios médios e fortes na peneira molecular Al-SBA-15. Além disso, a medida que o tempo reacional foi aumentado o valor da conversão aumentou, evidenciando a importância deste parâmetro reacional.

As diferenças nas características ácidas refletem sobre a atividade de transesterificação do óleo de soja, a velocidade inicial de transesterificação depende da concentração global dos sítios ácidos. Os resultados demonstraram que o catalisador Al-SBA-15 (10) foi mais eficaz comparado com o SBA-15, pois apresentou a maior conversão independente do tempo de síntese (6, 12 e 24 horas). O melhor desempenho deste catalisador pode ser atribuído a inserção do alumínio na estrutura e conseqüentemente aumento da acidez.

Vale ressaltar que neste trabalho foi utilizado um reator batelada sem agitação, quando na maioria dos trabalhos apresentados na literatura são reatores tipo PARR com agitação e o álcool metanol. Portanto, os resultados encontrados são promissores.

#### 4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS (Viscosidade Cinemática)

A viscosidade cinemática foi determinada pela equação 4, em que (t) é o tempo de escoamento do fluido multiplicado pela constante (k) de acordo com a ASTM e comparadas com as normas internacionais ASTM D6751-02 e EN14214 conforme descrito em Shaj *et al.* (2013a) e Shaj *et al.* (2013b).

$$V = k \times t \quad (4)$$

V= viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )

K= 0,2407  $\text{mm}^2/\text{s}^2$ , constante capilar do viscosímetro.

t= tempo em segundo do escoamento do fluido no capilar

Na Tabela 6, estão apresentados os resultados de viscosidade cinemática do óleo de soja e dos biodieseis obtidos utilizando como catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15 (Si/Al=10) com vários tempos de sínteses (6 horas, 12 horas, 24 horas e 48 horas).

**Tabela 6:** Viscosidade cinemática (VC) do óleo de soja e do produto oriundo da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção do biodiesel.

Tempo de reação (horas)	Biodiesel				
	Óleo de soja	SBA-15		Al-SBA-15 (10)	
	VC ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	VC ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	Redução	VC( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	Redução
	34,3				
6	-	31,6	7,7	30,2	11,8
12	-	20,1	41,4	22,6	34,1
24	-	8,7	74,1	15,5	54,6
48	-	6,5	81,1	10,4	69,6

\*VC: Viscosidade Cinemática

Analisando os dados apresentados na Tabela 6, verifica-se que o valor da viscosidade para o óleo de soja foi de 34,3  $\text{mm}^2/\text{s}$  (40 °C). Este valor está de acordo com dados encontrados na literatura (MACHADO, 2003), 35,0  $\text{mm}^2/\text{s}$ , (40 °C).

Avaliando o valor de viscosidade encontrado para a peneira molecular mesoporosa SBA-15 (Si/Al=10), para um tempo de 6 horas de reação, verifica-se uma redução de 7,7 % em relação ao valor encontrado para o óleo de soja.

O comportamento para a peneira molecular mesoporosa SBA-15 é uma diminuição da viscosidade cinemática com o transcorrer da reação.

Comportamento similar é observado para a peneira molecular Al-SBA-15 (Si/Al = 10).

Comparando o valor de Viscosidade Cinemática obtido para a peneira molecular mesoporosa SBA-15 com 48 horas de reação ( $6,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) com a faixa de valores obtidos pela norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que estabelece o valor da viscosidade cinemática entre  $3,0 - 6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$  e os padrões internacionais de biodiesel ASTM D6751-02 ( $1,9 - 6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) e EN 14214 ( $3,5 - 5,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) conclui-se que este valor está próximo. E o valor da viscosidade cinemática para a peneira molecular Al-SBA-15 (10) com 48 horas de reação ( $10,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) está fora da faixa das normas.

## 5.0 CONCLUSÕES

As peneiras moleculares mesoporosas SBA-15 e Al-SBA-15 com diferentes razões Si/Al de 10, 25, 50, 75 e 100 foram preparadas com sucesso. Os catalisadores SBA-15 e Al-SBA-15 (10) foram selecionados e testados na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produzir biodiesel.

Várias técnicas, tais como DRX, Adsorção física de N<sub>2</sub>, TG/ATD, MEV, FTIR e TPD-NH<sub>3</sub> foram empregadas para a caracterização dos catalisadores sólidos heterogêneos.

A partir das análises de difração de raios X das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 observou-se que os materiais foram obtidos com alto grau de ordenação hexagonal, exibindo nos difratogramas o pico principal de difração, cujos índices são referentes aos planos (100).

As imagens obtidas por MEV para as peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 mostraram aspectos do tipo vermicular com aparência de colares entrelaçados característicos da SBA-15.

As análises da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier comprovaram a eficiência da retirada do direcionador copolímero tribloco Pluronic P123.

As análises de adsorção física de N<sub>2</sub> das peneiras moleculares SBA-15 e Al-SBA-15 mostram isotermas com perfil do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, as quais são características de materiais mesoporosos.

A partir dos resultados obtidos por TPD-NH<sub>3</sub> foi possível demonstrar que o alumínio foi incorporado a SBA-15.

A substituição isomórfica de átomos de silício por átomos de alumínio durante a síntese da peneira molecular SBA-15, na presença da pseudoboemita produziu catalisadores ácidos com alta área específica. Modificando a relação Si/Al (10, 25, 50, 75 e 100), tanto a concentração dos sítios ácidos como a distribuição de força dos sítios são notavelmente modificadas.

O resultado da viscosidade cinemática obtido para SBA-15 com 48 horas de reação ( $6,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) está próximo à faixa de valores obtido pela norma da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e os padrões internacionais de biodiesel ASTM D6751-02 e EN 14214. E o valor da viscosidade cinemática para a Al-SBA-15 (10) com 48 horas de reação ( $10,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) está fora da faixa das normas.

Conclui-se que os dois catalisadores (SBA-15 e Al-SBA-15(10)) foram ativos para a reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, porém o catalisador Al-SBA-15(10) foi mais eficiente, sobretudo para um tempo de reação de 24 horas com valor de conversão de 96,5 %.

## 6.0 PROPOSTAS FUTURAS

Como sugestão para realização de trabalhos futuros sugere-se:

- Reduzir a razão Si/Al para verificar a eficiência de uma maior quantidade de alumínio na estrutura da SBA-15 como catalisador na síntese do biodiesel.
- Utilizar outra fonte de alumínio na substituição isomórfica na peneira molecular mesoporosa SBA-15.
- Utilizar outro tipo de oleaginosa na síntese do biodiesel.



## REFERÊNCIAS

- AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and composition of jatropha curcas oil seed from malaysia and its potential as biodiesel feedstock. *European Journal of Scientific Research*, v. 29, p. 396-403, 2009.
- ALVAREZ, M. G.; CHIMENTAO, R. J.; TICHIT, D.; SANTOS, J. B. O.; DAFINOV. A.; MODESTO-LOPEZ, L. B.; ROSELL-LLOMPART, J.; GÜELL, E.J.; GISPERT-GUIRADO, F.; LLORCA, J.; MEDINA, F. Synthesis of tungsten carbide on Al-SBA-15 mesoporous materials by carburization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 219, p. 19-28, 2016.
- AMGARTEN, D. R. Determinação do Volume Específico de Poros de Sílicas Cromatográficas por Dessorção de Líquidos em Excesso. Dissertação (Mestrado em Química) - UNICAMP, 2006.
- BANAVALIL, R.; HANLON, R. T.; JERABEK, K.; SCHULTZ, A. K. Heterogeneous catalyst and process for the production of biodiesel from high free-fatty acid-containing feedstocks. *Catalysis of Organic Reactions*, p. 279–289, 2009.
- BARBOSA, M. N. Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com diisopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.
- BÉRUBÉ, F.; KALIAGUINE, S. Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 115, p. 469-479, 2008.
- BHANGE, P.; BHANGE, D. S.; PRADHAN, S.; RAMASWAMY, V. Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, v. 400, p. 176–184, 2011.

CANAKCI M, SANLI H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v.35, p.431–441, 2008.

CANDEIA, R. A. Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias. Tese (Doutorado em Química), p. 132, João Pessoa, UFPB, 2008.

CASSIERS, K.; LINSSEN, T.; MATHIEU, M.; BENJELLOUN, M.; SCHRIJNEMAKERS, K.; VAN DER VOORT, P.; COOL, P.; VANSANT, E. F. A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas, *Chemistry of materials*, v. 14, p. 2317-2324, 2002.

CASTRO, K. K. V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e AIMCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. Dissertação (Mestrado em Química), p. 140, Natal-UFRN, 2009.

CHAO, M-C.; LIN, H-P.; SHEU, H-S.; MOU, C-Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15. *Studies in Surface Science e Catalysis*, v. 141, p. 387- 304, 2002.

CLARK, J. H. Solid acids for green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, v. 35, p. 791-797, 2002.

CORIOLOANO, A. C. F.; MELO, P. M. G.; ARAUJO, A. S.; SILVA, C. G. C.; ARAÚJO L. C. L. F. Pirólise de resíduo de petróleo utilizando material mesoporoso do tipo Al-SBA-15. *Revista Eletrônica de Petróleo e Gás*. v. 1, p. 39-48, 2015.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTON, J. B. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. *Journal of Catalysis*, v.153, p.25-31, 1995.

CORMA, A; From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 97, p. 2373, 1997.

COUTINHO, A. C. S. L. S. Hidrodessulfurização do tiofeno sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 contendo cobalto e molibdênio. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 207-217, 2008.

DIAS, J.M.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, v. 87, p. 3572-3578, 2008.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 67, p. 136–148, 2006.

DRAGOI, B.; DUMITRIU, E.; BENNICI, S.; AUROUX, A. Acidic and adsorptive properties of Al modified SBA-15 samples. *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. Proceedings of 4th International FEZA Conference*, 2008.

DRAGOI, B.; DUMITRIU, E.; GUIMON, C.; AUROUX, A. Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 121, p. 7–17, 2009.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. Application of Box-Behnken design in optimization of biodiesel yield from Pongamia oil and its stability analysis. *Fuel*, v. 145, p. 256–262, 2015.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass Bioenergy*, v. 35, p. 3787–3809, 2011.

ESWARAMOORTHY I., DALAI A. K., Synthesis, characterisation and catalytic performance of boron substituted SBA-15 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 93, p. 1-6, 2006.

FENELONOV, V.B.; ROMANNIKOV, V.N.; DEREVYANKIN, A.YU. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 28, p. 57–72, 1999.

FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. *Industrial Crops and Products*, v. 58, p. 298-204, 2014.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.92, p. 405-416, 2001.

GHAMPSON, I. T.; KONG, N. L.; PIER, E.; HURLEY, K. D.; POLLOCK, B. R.; GOUNDIE, B.; WRIGHT, J.; WHEELER, M. C.; MEULENBERG, R. W.; DESISTO, W. J.; FREDERICK, B. G.; AUSTIN, R. N. Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 388, p. 57-67, 2010.

GÓMEZ-CAZALILLA, M.; INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; Al-SBA-15 as a support of catalysts based on chromium sulfide for sulfur removal. *Catalysis Today*, v. 143, p. 137–144, 2009.

GONÇALVES, M. L. Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 – Síntese e estudo de propriedades. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2006.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 504-517, 2008.

GRIEKEN, R. V.; ESCOLA, J. M.; MORENO, J.; RODRIGUEZ, R. Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization, v. 155, p. 442-450, 2009.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. nonedible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, v.33, p.1646-1653, 2008.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 221, 2004.

HATTORI, H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v.222, p. 247-259, 2001.

HATTORI, H. Solid base catalysts: generation, characterization, and catalytic behavior of basic sites. *Journal of the Japan Petroleum Institute*,v.47, p. 67-81, 2004.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid catalysis for transesterification of triglycerides with methanol. *Applied Catalysis A: General*, v.363, p. 1-10, 2009.

HUANG, G., CHEN, F., WEI, D., ZHANG, X., CHEN, G. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Applied Energy*, v. 87, p. 38 – 46, 2010.

HWANG, Y.K.; CHANG, J.S.; KWON, Y.U.; PARK, S.E.; Nanotechnology in Mesostructured Materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 146, p. 101, 2003.

IMPEROR-CLERC, M.; DAVIDSON, P.; DAVIDSON, A. Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, p. 11925-11933, 2000.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Oxidation stability of blends of Jatropha biodiesel with diesel. *Fuel*, v. 90, p. 3014–3020, 2011.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, p. 199–205, 2011.

KATIIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTS, P. G.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, v. 1122, p. 13-20, 2006.

KLIMOVA, T.; REYES, J.; GUTIERREZ, O.; LIZAMA, L. Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio. *Applied Catalysis A: General*, v. 335, p. 159–171, 2008.

KOEKKOEK, A. J. J.; VEEN, J. A. R. V.; GERRTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C.M.M.; HENSEN, E. J. M. Bronsted acidity of Al/SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 151, p. 34–43, 2012.

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

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; SHARMA, L.D.; DHAR, G. M.; RAO, K.S. R. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. *Applied Catalysis A: General*, v. 305, p. 123–129, 2006.

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; GUPTA, J. K.; SHARMA, L. D.; RAO, K. S. R.; DHAR, G. M. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, p. 103–109, 2008.

LEE, D.; PARK, Y.; LEE, K. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catalysis Surveys from Asia*, v.13, p. 63-77, 2009.

LEGRAND, P. *The surface Properties of Silicas*. John Wiley & Sons, p. 494, 1998.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

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

LI, Q.; WU, Z.; TU, B.; PARK, S. S.; HA, C-S.; ZHAO, D. Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 135, p. 95–104, 2010.

LIANG, C.; WEI, M.; TSENG, H.; SHU, E. Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 785–794, 2013.

LIANG, X.; LI, J.; LIN, Q.; SUN, K. Synthesis and characterization of mesoporous Mn/Al-SBA-15 and its catalytic activity for NO reduction with ammonia. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1901–1904, 2007.

LIMA, L. A. Síntese de catalisadores (Co/SBA-15) utilizados na reação de Fischer-Tropsch, *Dissertação*, p. 100, UFCG, 2011.

LIMA, P. C. R. Biodiesel: um novo combustível para o Brasil. *Consultoria Legislativa*, 2005.

LIN, S.; SHI, L.; CARROTT, M.M.L. R.; CARROTT, P.J.M.; ROCHA, J.; LI, M.R.; ZOU, X.D. Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, p. 526–534, 2011.

LINDO, M.; VIZCAINO, A. J.; CALLES, J.A.; CARRERO, A. Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the aluminium content. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 5895 – 5901, 2010.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, p. 5353-5363, 2005.

LUAN, Z.; CHENG, C.F.; ZHOU, W.; J. KLINOWSKI, PHYS, J. Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum. *Journal of physical Chemistry*, v. 99, p. 1018-1024, 1995.

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

MACHADO, P. R. M. Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.1300-1311, 2007.

MARSH, H; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *Activated Carbon*, Elsevier, 2006.

MAYANOVIC, R. A.; YAN, H.; BRANDT, A. D.; WANG, Z.; MANDAL, M.; LANDSKRON, K.; BASSETT, W. A. Mechanical and hydrothermal stability of mesoporous materials at extreme conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 195, p. 161-166, 2014.

MCBAIN, J. W., *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*. Rutledge and Sons, London, 1932.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, p. 248-268, 2006.



MELO, R. A. A. Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41. Tese (Doutorado em Química), UFSCar-SP, 2000.

MELONI, D.; PERRA, D.; MONACI, R.; CUTRUFELLO, M.G.; ROMBI, E.; FERINO, I. Transesterification of Jatropha curcas oil and soybean oil on Al-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 184, p. 163–173, 2016.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. *Revista Virtual Química*, v. 5, p. 63-73, 2013.

MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E. F.; Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 125, p. 170-223, 2009.

MIRJI, S. A.; HALLIGUDI, S. B.; SAWANT, D. P.; PATIL, K. R.; GAIKWAD, A. B.; PRADHAN, S. D. Adsorption of toluene on Si(1 0 0)/SiO<sub>2</sub> substrate and mesoporous SBA-15. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 272, p. 220-226, 2006.

MOKAYA, R. Template-directed stepwise post-synthesis alumination of MCM-41 mesoporous silica. *Chemical Communications*, p. 1541-1542, 2000.

MORENO, E. L. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*, v. 32, p. 538-542, 2009.

NOGUEIRA, A. C. Desenvolvimento de catalisadores (Fe/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch, Monografia, UFCG, 2012.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. S. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. *Química nova na escola*, v. 30, p. 3-8, 2008.

PAULA, G. M. Influência do método de preparação da peneira molecular SBA-15 sobre as propriedades catalíticas na síntese de Fischer-Tropsch, Monografia, p. 59, UFCG, 2014.

PEREIRA, F. A. R. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO ALUMINOSSILICATO MESOESTRUTURADO Al-MCM-41 NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, p. 117, João Pessoa, 2010.

PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; LUQUE, M. D.; DORADO, G.; DORADO, M. P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2325-2341, 2009.

QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F. Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer*, v. 6, p. 10, 2010.

RAMACHANDRAN, K.; SUGANYA, T.; NAGENDRA GANDHI, N.; RENGANATHAN, S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 22, p. 410–418, 2013.

RANGANATHAN, S.V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource Technology*, v.99, p. 3975-3981, 2008.

RATTANAPHRA, D.; HARVEY, A.; SRINOPHAKUN, P. Simultaneous conversion of triglyceride/free fatty acid mixtures into biodiesel using sulfated zirconia. *Topics in Catalysis*, v.53, p. 773-782, 2010.

RODRIGUES, J. J. DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES CO/SBA-15 E Ru/CO/SBA-15 A PARTIR DAS FONTES DE SÍLICA TETRAETILORTOSILICATO (TEOS) E CINZAS DA CASCA DE ARROZ (CCA) DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH. Tese de doutorado, p. 107, UFCG, 2015.

RODRIGUES, J. J. Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch. Dissertação de Mestrado, p. 126, UFCG, 2011.

RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F.A.N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*. v. 468, p.32-37, 2013.

RODRIGUES, J. J. ; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 9, p. 11-18, 2015.

RODRIGUES, J. J.; PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and Characterization of Molecular Sieve SBA-15 and Catalysts Co/SBA-15 and Ru/Co/SBA-15. *Materials Science Forum*, 2014.

ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W. *Characterization of Porous Solids III*, Elsevier, Amsterdam, 1994.

RYOO, R.; KO, C. H.; KRUK, M.; ANTOCHSHUK, V.; JARONIEC, M. Block-Copolymer Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore Micropore Network?. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, p. 11465-11471, 2000.

SANKARANARAYANANA, T.M.; PANDURANGANA, A.; BANUB, M.; SIVASANKERB, S. Transesterification of sunflower oil over MoO<sub>3</sub> supported on alumina. *Applied Catalysis A: General*, v. 409– 410, p. 239– 247, 2011.

SCHMIDT, R.; STOCKER, M.; HANSEN, E.; AKPORIAYE, D.; ELLESTAD, O. H. MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 3, p. 443-448, 1995.

SCHUCHARDTA, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.9, p.199-210, 1998.

SEO, M.-G., LEE, D.-W.; LEE, K.-Y.; DONG, J. M. Pt/Al-SBA-15 catalysts for hydrocracking of C<sub>21</sub>–C<sub>34</sub> n-paraffin mixture into gasoline and diesel fractions. *Fuel*, v. 143, p. 63–71, 2015.

SHAH, P.; RAMASWAMY, V. Thermal stability of mesoporous SBA-15 and SN-SBA-15 molecular sieves an in situ HTXRD study. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 114, p. 270-280, 2008.

SHAH, K. A.; PARIKH, J.K.; MAHERIA, K.C. Use of sulfonic acid-functionalized silica as catalyst for esterification of free fatty acids (FFA) in acid oil for biodiesel production: an optimization study. *Research on Chemical Intermediates*, v. 41, p. 1035-1051. 2013a.

SHAH, K. A.; PARIKH, J. K.; DHOLAKIYA, B. Z.; MAHERIA, K. C. Fatty acid methyl ester production from acid oil using silica sulfuric acid: Process optimization and reaction kinetics. *Chemical Papers*, v. 68, p. 472-483, 2013b.

SHAH, P.; RAMASWAMY, A. V.; LAZAR, K. Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous SBA-15 molecular sieves and catalytic activity in trans-esterification reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 273, p. 239–248, 2004.

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. Tese (Doutorado em engenharia de processos) – Universidade Federal de Campina Grande, p. 140, Campina Grande, 2011.

SING, K. S. W. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 77-78, Issue 3, p. 197-298, 1998.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD. R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p.111-133, 2000.

SUVANTO, S.; PAKKANEN, T. A. Temperature programmed studies of Co on MCM- 41 and SiO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 164, p. 273 – 280, 2000.

SZCZODROWSKI, K.; PRÉLOT, B.; LANTENOIS, S.; DOUILLARD, J.; ZAJAC, J. Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 124, p. 84-93, 2009.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N.A.S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Energy*, v. 104, p. 683–710, 2013.

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

UNGUREANU, A.; DRAGOI, B.; HULEA, V.; CACCIAGUERRA, T.; MELONI, D.; SOLINAS, V.; DUMITRIU, E. Effect of aluminium incorporation by the “pH-adjusting” method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 163, p. 51–64, 2012.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W., Development of a mechanism for M41S materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 84, p. 53, 1994.

VIJAY, P.; KHOSLA, K.S.; KUMAR, D.; GAIROLA, S. Seed oil content variation in *Jatropha curcas* Linn. in different altitudinal ranges and site conditions in H.P. India. *Lyonia*, v. 11, p. 31-34, 2006.

VINU, A.; KUMAR, S.; ARIGA, K.; MURUGESAN, V. Preparation of highly ordered mesoporous AISBA-15 and its application to isopropylation of m-cresol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 235, p. 57–66, 2005.

WANG, X.; CHAN, J.C.C.; TSENG, Y. H.; CHENG, S. Synthesis, characterization and catalytic of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 78, p. 58-65, 2006.

WANG, Y. Y.; WANG,H.; CHUANG,T.; CHEN,B.; LEE. D. Biodiesel produced from catalyzed transesterification of triglycerides using ion-exchanged zeolite Beta and MCM-22. *Energy Procedia*, v. 61, p. 933 – 936, 2014 .

WILSON, K.; CLARK, J .H. Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. *Pure and Applied Chemistry*, v.72, p.1313-1319, 2000.

WU, S.; HAN, Y.; ZOU, Y.; SONG, J.; ZHAO, L.; DI, Y.; LIU, S.; XIAO, F. Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method. *Chemistry Materials*, v. 16, p. 486-492, 2004.

XIE, W.; ZHAO, L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 55–62, 2013.

YOU, E. Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15. *Masters Theses*, p. 141, 2014.

ZHANG, X.; DONG, H.; GU, Z.; WANG, G.; ZUO, Y.; WANG, Y.; CUI, L. Preferential carbon monoxide oxidation on Ag/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the Si/Al ratio. *Chemical Engineering Journal*, v. 269, p. 94–104, 2015.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, vol. 89, p. 1-16, 2003.

ZHAO, D. Y., HUO, Q. S., FENG, J. L., CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica

structures. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPEROR-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I.; Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 142, p. 67-74, 2008.