



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

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES TIPO AI-SBA-15
DESTINADOS À OBTENÇÃO DE BIODIESEL ORIUNDO DO ÓLEO DE SOJA**

Deivid Sousa de Figueiroa

Campina Grande - PB

2012

Deivid Sousa de Figueiroa

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES TIPO AI-SBA-15
DESTINADOS À OBTENÇÃO DE BIODIESEL ORIUNDO DO ÓLEO DE SOJA**

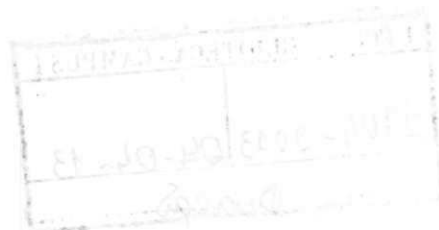
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

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

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maristela Alves da Silva

Campina Grande - PB

2012





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

F475d Figueiroa, Deivid Sousa de.

Desenvolvimento de catalisadores tipo AL – SBA – 15 destinados à obtenção de biodiesel oriundo de óleo de soja / Deivid Sousa de Figueiroa. – Campina Grande, 2012.

92 f. : il.

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

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

Referências.

1. AL – SBA – 15. 2. Biodiesel. 3. Transesterificação.
I. Título.

CDU 66.097(043)

Deivid Sousa de Figueiroa

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES TIPO AI-SBA-15
DESTINADOS À OBTENÇÃO DE BIODIESEL ORIUNDO DO ÓLEO DE
SOJA**

Dissertação Aprovada em: _____/_____/_____


EXAMINADORES



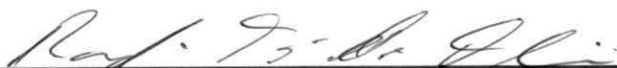
Prof^ª. Dr^ª. Bianca Viana de Sousa
Orientadora (CCT/UAEQ/UFCG)



Prof^ª. Dr^ª. Maristela Alves da Silva
Co-Orientadora (CCT/DQ/UEPB)



Prof^ª. Dr^ª. Alfredina dos Santos Araújo
Examinadora Externa (CCT/UATA/UFCG – Pombal/PB)



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira
Examinador Externo (CCT/DQ/UEPB)



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

Campina Grande - PB

2012

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças:

- ✓ Ao nosso Deus, que me deu forças para atingir mais um objetivo em minha longa caminhada;
- ✓ Aos meus pais, Davino e Maria, pelo constante apoio, amor, incentivo e pela presença indispensável em todos os momentos difíceis ocorridos durante minha vida, pois sem isto não chegaria onde estou;
- ✓ À minha esposa, Emanuella, que presenciou meu cansaço, mau humor, impaciência e mostrou-se compreensiva, companheira, sincera e carinhosa. Ela é meu alicerce;
- ✓ À minha orientadora, professora Bianca Viana, pelos ensinamentos, paciência, por todos os momentos de incerteza, por seu foco, pela sua maneira única de orientar, pelo amadurecimento científico que ela me proporcionou e pela grande amizade que conseguimos construir;
- ✓ À todos os meus amigos do mestrado, em especial à Carlos Eduardo, Germano, José Otávio, Wanessa, Claudia, Lilian e aos colegas do grupo PET, por todos os momentos compartilhados e pelo apoio;
- ✓ À professora Maristela Alves, por todas as suas significativas contribuições ao meu trabalho;
- ✓ Ao Laboratório de Caracterização de Materiais e ao LaBSMAc, ambos pertencentes Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, pelas análises realizadas;
- ✓ Ao LaTecLim da UFPE na pessoa do professor José Geraldo Pacheco filho, pelos testes catalíticos;

✓ Ao CNPq pela bolsa concedida;

✓ Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para elaboração deste trabalho.

RESUMO

Matérias-primas renováveis como óleos vegetais estão tendo destaque no âmbito industrial por oferecerem grande aplicabilidade e não agredirem ao meio ambiente. Esses óleos são encontrados em sementes de diversas plantas e são constituídos principalmente de triglicerídeos. Esses triglicerídeos podem ser convertidos em biodiesel através da reação de transesterificação, que necessita de um catalisador heterogêneo com características ácidas para otimizar sua performance. Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de materiais mesoporosos do tipo Al-SBA-15 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para serem avaliados na produção de biodiesel a partir do óleo de soja utilizando a reação de transesterificação. A peneira molecular Al-SBA-15 foi preparada sob tratamento hidrotérmico a 100 °C por 2 dias, usando a seguinte composição molar dos reagentes: 1,0 SiO_2 :X Al_2O_3 :0,0168 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$: 5,85 HCl: 160 H_2O , onde X é igual a 0,040, 0,028 e 0,020, de acordo com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os materiais obtidos foram calcinados em forno do tipo mufla a 500°C por 6 horas. Os difratogramas confirmaram a presença das estruturas obtidas. Através das micrografias obtidas por MEV verificou-se que o material apresentou morfologia irregular das partículas formadas quando mudou a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. As amostras foram avaliadas na reação de transesterificação sob a temperatura de 200°C por 2h e 3h. O biodiesel produzido foi analisado por cromatografia gasosa.

Palavras-Chave: Al-SBA-15; Biodiesel; Transesterificação.

ABSTRACT

Renewable raw materials such as vegetable oils are highlighted with the industrial sector by offering wide applicability and not harm the environment. These oils are found in seeds of various plants and consist mainly of triglycerides. These triglycerides can be converted to biodiesel via transesterification reaction, which requires an acidic heterogeneous catalyst with features for optimal performance. This work aims at the synthesis and characterization of mesoporous materials of type Al-SBA-15 with different ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ to be used in the production of biodiesel from soybean oil using the transesterification reaction. The molecular sieve Al-SBA-15 was prepared under hydrothermal treatment at 100°C for two days using the following molar composition of the reagents: 1.0 SiO_2 : X Al_2O_3 : 0.0168 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$: 5.85 HCl: 160 H_2O where X is equal to 0.040, 0.028 and 0.020, according to the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. The materials were calcined in muffle-type furnace at 500°C for 6 hours. The diffraction confirmed the presence of the structures obtained. By means of SEM micrographs was found that the material showed an irregular morphology of the particles formed when changing the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. The samples were evaluated in transesterification reactions at temperatures of 200°C for 2 hours. The biodiesel produced was analyzed by gas chromatography.

Key words: Al-SBA-15. Biodiesel. Transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção mundial de biocombustíveis.....	21
Figura 2 – Fluxograma de produção do biodiesel oriundo do óleo de soja.	22
Figura 3 – Matérias-primas para produção de biodiesel em Janeiro de 2012.....	24
Figura 4 – Produção de biodiesel de Janeiro de 2010 à Janeiro de 2012.....	25
Figura 5 – Reações de hidrólise de triglicerídeos e de esterificação de ácidos graxos.	31
Figura 6 – Reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool primário.	32
Figura 7 – Mecanismo de transesterificação por catálise ácida de óleos vegetais. ...	33
Figura 8 – Principais propriedades dos catalisadores heterogêneos.	36
Figura 9 – MCM-41.	40
Figura 10 – Mecanismo de formação do SBA-15.....	42
Figura 11 – Estrutura de Poros da SBA-15.....	43
Figura 12 – Estrutura hexagonal de poros da SBA-15.	43
Figura 13 – Estrutura da Al-SBA-15.....	46
Figura 14 – Fluxograma de síntese da Al-SBA-15.	49
Figura 15 – Fluxograma de calcinação da Al-SBA-15.....	50
Figura 16 – Termograma do óleo de soja em atmosfera de nitrogênio, com razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹	51
Figura 17 – Ajuste do pH em função do tempo - Rota A: (a) Al-SBA-15 48h, (b) Al- SBA-15 24h e (c) Al-SBA-15 24-48h.....	57
Figura 18 – Difratomogramas das amostras: (a) Al-SBA-15 – Rota A e (b) Al-SBA-15 – Rota B.	59
Figura 19 – Difratomogramas das amostras: (a) Al-SBA-15 – 35 e (b) Al-SBA-15 – 50.....	62
Figura 20 – Termograma da peneira molecular Al-SBA-15: (a) 25; (b) 35 e (c) 50. ...	64
Figura 21 – Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras: (a) Al-SBA-15 – Rota A 5000x, (b) Al-SBA-15 – Rota A 10000x; (c) Al-SBA-15 – Rota B 5000x e (d) Al-SBA-15 – Rota B 10000x. Escala: 1 cm – 1µm.....	66
Figura 22 – Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras: (a) Al-SBA-15 – 35 5000x, (b) Al-SBA-15 – 50 5000x.....	69
Figura 23 – DTP da Al-SBA-15 com razões SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25, 35 e 50.....	70

Figura 24 – Curva de conversão (%) dos triglicerídeos utilizando como catalisadores as peneiras moleculares Al-SBA-15 com razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25, 35 e 50.	72
Figura 25 – Seletividade a produtos em função das razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25, 35 e 50) das peneiras moleculares Al-SBA-15 utilizadas como catalisadores. ...	73
Figura 26 – Conversões (%) em ésteres etílicos sobre a peneira molecular com razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35 com tempos de 2h e 3h.	74
Figura 27 – Seletividade (%) sobre a peneira molecular com razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35 com tempo de 120 a 180 min.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais oleaginosas disponíveis no Brasil.....	23
Tabela 2 – Principais ácidos graxos.....	26
Tabela 3 – Condições para a transesterificação etílica do óleo de soja.....	51
Tabela 4 – Resultados de parâmetros cristalográficos obtidos através da Difração de Raios-X das amostras Al-SBA-15 – rota A e Al-SBA-15 – rota B.....	61
Tabela 5 – Resultados de parâmetros cristalográficos obtidos através da Difração de Raios-X das amostras Al-SBA-15 – 35 e Al-SBA-15 – 50.....	63
Tabela 6 – Temperaturas e volumes de NH ₃ das amostras de Al-SBA-15 com razões SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 25, 35 e 50.....	71

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET – Análise de Área Superficial

CG – Cromatografia Gasosa

CMC – Concentração Micelar Crítica

CTGás ER – Centro de Tecnologia de Gás e Energias Renováveis

DRX – Difração de Raio-X

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivativa

FAEE – Ésteres Etilícos de Ácidos Graxos

MCM-41 – Matriz de Composição da Móbil nº41

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

SBA-15 – Santa Bárbara nº 15

TEOS – Tetraetilortosilicato

TMC – Temperatura Micelar Crítica

TPD-NH₃ – Temperatura Programada de Dessorção de Amônia

TG – Análise Termogravimétrica

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

Sumário

1.	Introdução.....	15
1.1	Objetivos	17
1.1.1	Objetivo geral	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
2.	Fundamentação teórica.....	19
2.1	Biocombustíveis	19
2.1.1	Biodiesel.....	21
2.1.2	Óleos vegetais.....	23
2.1.3	Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.....	25
2.1.4	Óleo de algodão	27
2.1.5	Óleo de girassol.....	28
2.1.6	Óleo de mamona	28
2.1.7	Óleo de soja	29
2.2	Tecnologias de produção de biodiesel	30
2.2.1	Craqueamento termocatalítico.....	30
2.2.2	Reação de esterificação	30
2.2.3	Reação de transesterificação	31
2.3	Catálise homogênea	34
2.4	Catálise heterogênea	35
2.4.1	Catalisadores heterogêneos utilizados recentemente para produção de biodiesel	36
2.4.2	Peneiras moleculares utilizadas como catalisadores	38
2.4.3	A peneira molecular SBA-15	40
2.4.3.1	Acidez em peneiras moleculares.....	44
2.4.4	Al-SBA-15.....	45

3.	Materiais e Métodos	48
3.1	Obtenção da Al-SBA-15	48
3.1.1	Síntese da Al-SBA-15.....	48
3.1.2	Processo de calcinação da Al-SBA-15	49
3.2	Obtenção do biodiesel.....	50
3.2.1	Teste catalítico de transesterificação	50
3.3	Técnicas de caracterização do catalisador	52
3.3.1	Difração de raios-X.....	52
3.3.2	Análise térmica	53
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	53
3.3.4	Dessorção à temperatura programada (DTP)	53
3.4	Técnica de caracterização do biodiesel	54
3.4.1	Cromatografia gasosa	54
4.	Resultados e Discussões	57
4.1	Difração de raios-X.....	57
4.2	Análise térmica	64
4.3	Microscopia eletrônica de varredura	66
4.4	Dessorção à temperatura programada (DTP)	70
4.1	Teste catalítico: Reação de Transesterificação	72
5.	Conclusões.....	78
6.	Sugestões.....	81
7.	Referências	83

CAPÍTULO

1

Introdução

1. Introdução

Recentemente, o mundo tem sido confrontado com uma crise energética devido ao risco futuro de esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação ambiental causada por eles. O biodiesel é um dos combustíveis alternativos mais promissores para sanar algumas destas necessidades de consumo energético, além de ser ambientalmente correto. É renovável, biodegradável, não tóxico e tem propriedades muito próximas ao óleo diesel. Além disso, o biodiesel oferece vantagens sobre o desgaste do motor, custo e disponibilidade. Quando queimado, os poluentes produzidos pelo biodiesel são menos prejudiciais à saúde humana. O biodiesel proporciona uma melhor capacidade de lubrificação em comparação com combustíveis a base de petrodiesel. Pode ser produzido a partir de óleos vegetais e de gorduras animais (FAZAL *et al.*, 2011; JANAUN e ELLIS, 2010; BARNWAL e SHARMA, 2005).

Óleos ou gorduras são basicamente constituídos de triglicéridos, que são compostos por cadeias longas de ácidos graxos. Esses triglicéridos têm uma viscosidade elevada e por isso não podem ser usados como combustível. A fim de reduzir a viscosidade, os triglicéridos são convertidos em ésteres por uma reação de transesterificação. Por este meio, três moléculas menores de éster e uma molécula de glicerina são obtidas a partir de uma molécula de gordura ou de óleo. A glicerina é removida como subproduto e os ésteres são conhecidos como biodiesel. Assim como o diesel de petróleo, o biodiesel opera em motores de compressão com pouca ou nenhuma modificação (FAZAL *et al.*, 2011).

A rota tecnológica mais utilizada para produção do biodiesel tem sido a catálise homogênea, que faz uso de substâncias como o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, que são atualmente os catalisadores homogêneos mais utilizados e exigem fontes lipídicas renováveis de baixa acidez para evitar a formação de sabão. Além disso, neste método convencional, a remoção destes catalisadores do produto final, requer uma grande quantidade de água de lavagem (LIMA, 2008; SILVA *et al.*, 2008).

Diante disso, o processo de produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos, começou a ser investigado por não necessitar de uma etapa de neutralização para remoção dos catalisadores, da possibilidade de reutilização do catalisador no processo, além do fato de que ao final do processo de transesterificação do óleo obtém-se uma glicerina de alta pureza (acima de 98%) com aspecto límpido e incolor (LIMA, 2008).

Alguns dos materiais que tem sido extensivamente utilizados como catalisadores heterogêneos são denominados como sólidos inorgânicos micro (diâmetros de poro ≤ 20 Å) e mesoporosos (diâmetros de poro 20-500 Å). A conveniência desses materiais se manifesta em suas estruturas que permitem o acesso de moléculas com determinados diâmetros a extensas superfícies e cavidades internas onde se processam as atividades catalíticas e os processos de adsorção (BECK *et al.*, 1992).

O material mesoporoso SBA-15 é um sólido inorgânico classificado como peneira molecular. A peneira molecular SBA-15 é constituída basicamente de sílica e pode ser sintetizada com o auxílio do direcionador estrutural P-123 (poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)). Esta peneira molecular contém mesoporos conectados por microporos formando arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas, dando-lhe uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica (ALBUQUERQUE, 2008).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de materiais mesoporosos do tipo Al-SBA-15 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para serem avaliados na produção de biodiesel a partir do óleo de soja na promoção da reação de transesterificação.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores do tipo Al-SBA-15 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando o método hidrotérmico;
- Ativar as peneiras moleculares Al-SBA-15 através do processo de calcinação para remoção do direcionador;
- Caracterizar os catalisadores antes e após o processo de calcinação por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Dessorção à Temperatura Programada (DPT);
- Avaliação catalítica das peneiras moleculares do tipo Al-SBA-15 obtidas na promoção da reação de transesterificação utilizando o óleo de soja;
- Caracterização do biodiesel obtido utilizando cromatografia gasosa.

Fundamentação Teórica

2. Fundamentação teórica

2.1 Biocombustíveis

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia mundial. No entanto, previsões de que esse recurso chegue ao fim, somadas às crescentes preocupações com o meio ambiente, têm instigado a busca de fontes de energia renovável (GHASSAN *et al.*, 2003).

O Brasil, apesar de não ser um grande emissor de gases poluentes, vem promovendo medidas condizentes com essa nova conjuntura através do desenvolvimento e da atualização periódica de inventários nacionais sobre o tema (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2002).

A discussão em torno da produção de energia limpa e renovável não é recente, no final do século XIX Rudolph Diesel, inventor do motor de combustão interna (motor diesel), utilizou álcool e óleo de amendoim como combustíveis em seus ensaios (BARUFI *et al.*, 2007).

Estudos a respeito de novas fontes de energia, em especial as renováveis, têm despertado grande interesse, como forma de diminuir as tensões sobre o meio ambiente e sobre as demandas a respeito do petróleo. Uma alternativa, particularmente favorável ao Brasil, está no desenvolvimento dos chamados biocombustíveis, em especial o etanol e o biodiesel, que apresentam aplicações em várias áreas e passaram a ser incentivados como uma oportunidade para atenuar os problemas apontados (RIBEIRO *et al.*, 2008).

O caráter renovável dos biocombustíveis está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas (babaçu, amendoim, soja, mamona, girassol, canola, dendê, pinhão manso, arroz, etc), biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica, como a gordura animal, ao contrário dos derivados de petróleo. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol, derivado de petróleo, como agente transesterificante para produção de biodiesel, por exemplo, sendo esta a matéria-prima abundantemente utilizada na Europa e nos Estados Unidos. Isso significa que a prática adotada no Brasil, isto é, a utilização do etanol, derivado de biomassa,

torna o biodiesel um produto que pode ser considerado como verdadeiramente renovável (ZAGONEL, 2000). Assim, por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, a implementação do biodiesel de natureza etílica no mercado nacional abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de empregos, culminando com a valorização do campo e a promoção do trabalhador rural, favorecendo o desenvolvimento sustentável. Além disso, há ainda as demandas por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, permitindo a integração, quando necessária, entre os pequenos produtores e as grandes empresas (CAMPOS, 2003)

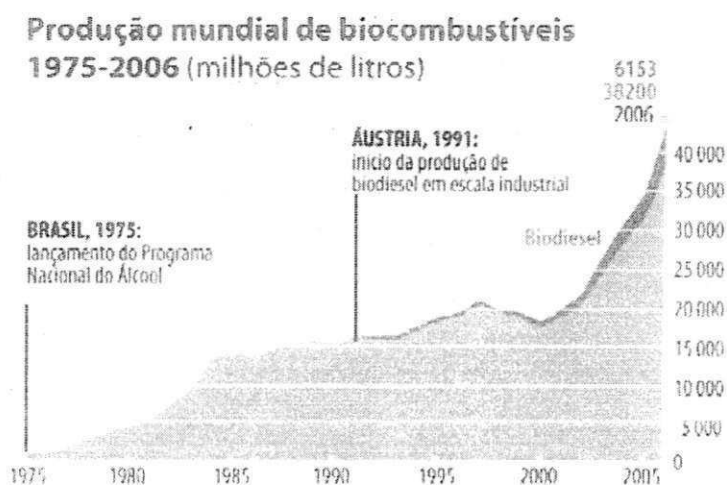
Devido a atual regulamentação governamental, há um aumento constante no uso de produtos ambientalmente corretos, o que decorre da preocupação com o ecossistema. Matérias-primas renováveis, como óleos e gorduras, estão tendo destaque no âmbito industrial, por oferecerem grande aplicabilidade e não agredirem o meio ambiente (LUZ JR. *et al.*, 2010).

Atualmente, o governo brasileiro implementou o uso comercial de biocombustíveis na matriz energética através da lei nº 11.097, de 13/01/2005. Esta lei regulamenta a introdução do biodiesel como combustível, além de prever o uso opcional de blendas (biodiesel/diesel fóssil).

A comercialização opcional teve início com a mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel (B2) no final de 2007. Os percentuais foram aumentando gradativamente, sempre em datas anteriores às previstas em lei, chegando-se à adição obrigatória de 5% (B5) a partir de Janeiro de 2010. Cabe à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) monitorar as misturas, certificando a qualidade da mistura biodiesel/diesel através de análises laboratoriais, evitando que o produto seja adulterado como acontece com a gasolina e o álcool (RESOLUÇÃO ANP nº 15).

A Figura 1 mostra o crescimento na produção mundial de biocombustíveis antes e após o início da produção de biodiesel em escala industrial.

Figura 1 – Produção mundial de biocombustíveis.



Fonte: <http://revistaescola.abril.com.br/geografia/pratica-pedagogica/etanol-biodiesel-510139.shtml>.
Acesso em: 08/04/2012.

Os biocombustíveis podem ser classificados como de primeira ou de segunda geração. A primeira geração diz respeito aos combustíveis derivados de matérias-primas que em sua constituição possuem açúcar, amido e óleo, podendo esses serem convertidos por hidrólise/fermentação e por prensagem/esterificação. A segunda geração refere-se aos produzidos a partir de biomassa lenho-celulósica de plantas herbáceas e perenes, através de tecnologias de hidrólise/fermentação, gaseificação ou pirólise (GOMES, 2010).

2.1.1 Biodiesel

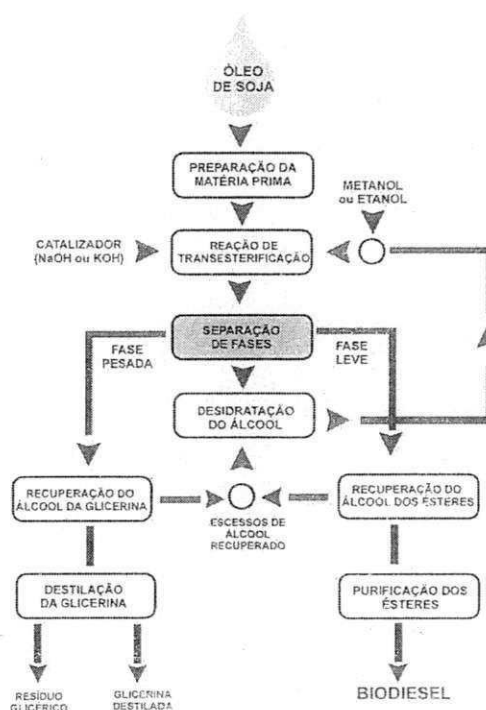
A Agência Nacional de Petróleo (ANP) define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante da Resolução ANP Nº 7, de 19/3/2008 (www.anp.gov.br, 2010). O biodiesel tem sido definido, em normas internacionais, com vistas a evitar confusões com outros possíveis biocombustíveis. As misturas biodiesel/petrodiesel costumam receber um atributo em sua designação. A mistura

B-20, por exemplo, corresponde a uma mistura contendo 20% em volume de biodiesel e 80% de petrodiesel. O biodiesel puro, freqüentemente tem sido denominado de B-100 (PARENTE *et al.*, 2003).

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (LAURINDO e BUSSYGUIN, 1999).

A Figura 2 ilustra todas as etapas do processo de produção do biodiesel oriundo do óleo de soja.

Figura 2 -- Fluxograma de produção do biodiesel oriundo do óleo de soja.



Fonte: www.biodieselbr.com.br.
Acesso em: 08/04/2012.

2.1.2 Óleos vegetais

Óleo vegetal é a gordura extraída das plantas, formada essencialmente por triglicerídeos. Apesar de, em princípio, outras partes da planta poderem ser utilizadas, na extração do óleo, na prática, este é extraído (quase exclusivamente) das sementes. Dentre as utilizações dos óleos vegetais podemos citar: óleo de cozinha, pintura, lubrificante, cosmético, farmacêutico, iluminação, combustível (biodiesel) e para usos industriais. Alguns tipos de óleo, tal como o óleo de rícino (mamona), são impróprios para o consumo humano sem o devido processamento prévio (ALBUQUERQUE, 2008).

Pode-se obter biodiesel de qualquer óleo vegetal considerado como óleo fixo ou a partir de gordura animal. Muitas oleaginosas já foram estudadas como possíveis fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel, tais como: babaçu, amendoim, soja, mamona, girassol, canola, dendê e pinhão manso (FILHO, 2009). Segundo Moura (2009), os triglicerídeos ou óleos fixos são substâncias de reserva ou fonte de energia celular para os vegetais. São de grande valor na indústria alimentícia, na elaboração de sabões, alguns possuem propriedades farmacêuticas especiais e, atualmente, são utilizados para a produção de biodiesel.

No Brasil, os óleos vegetais mais comumente usados são os óleos de soja, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, entre outros. A Tabela 1 apresenta as principais oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel. Parente *et al.* (2003) relacionaram as oleaginosas mais abundantes por região do território nacional.

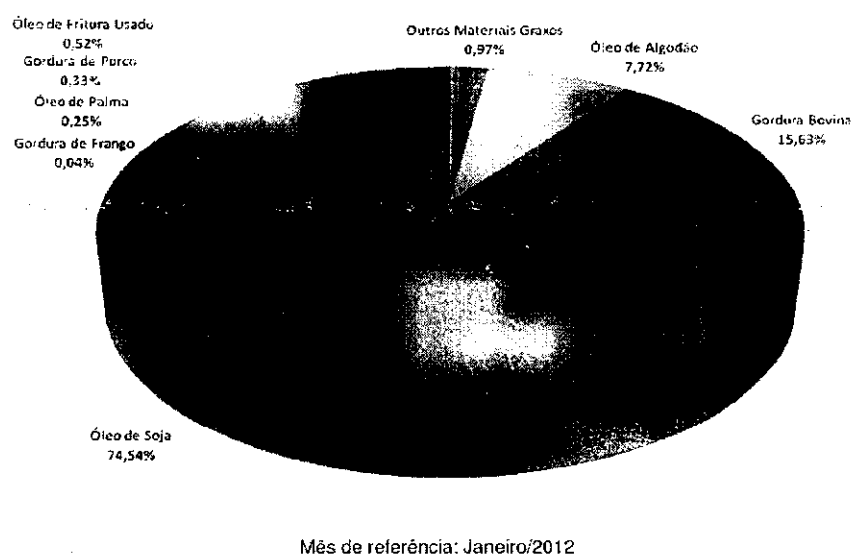
Tabela 1 – Principais oleaginosas disponíveis no Brasil.

Região	Fontes vegetais disponíveis
Norte	palma, babaçu
Nordeste	babaçu, soja, mamona, algodão e coco
Centro-oeste	soja, mamona, algodão, girassol e nabo forrageiro
Sudeste	soja, mamona, algodão e girassol
Sul	soja, colza, girassol, algodão e nabo forrageiro

Fonte: PARENTE *et al.* (2003).

De acordo com o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel), o país deve privilegiar o desenvolvimento de novas tecnologias de produção, o cultivo de matérias-primas e a adequação de escalas de produção agrícola e agroindustrial. De acordo com a ANP, em Janeiro de 2012, as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram oriundas de óleo de soja, sebo, óleo de algodão e de outros materiais graxos (Figura 3).

Figura 3 – Matérias-primas para produção de biodiesel em Janeiro de 2012.

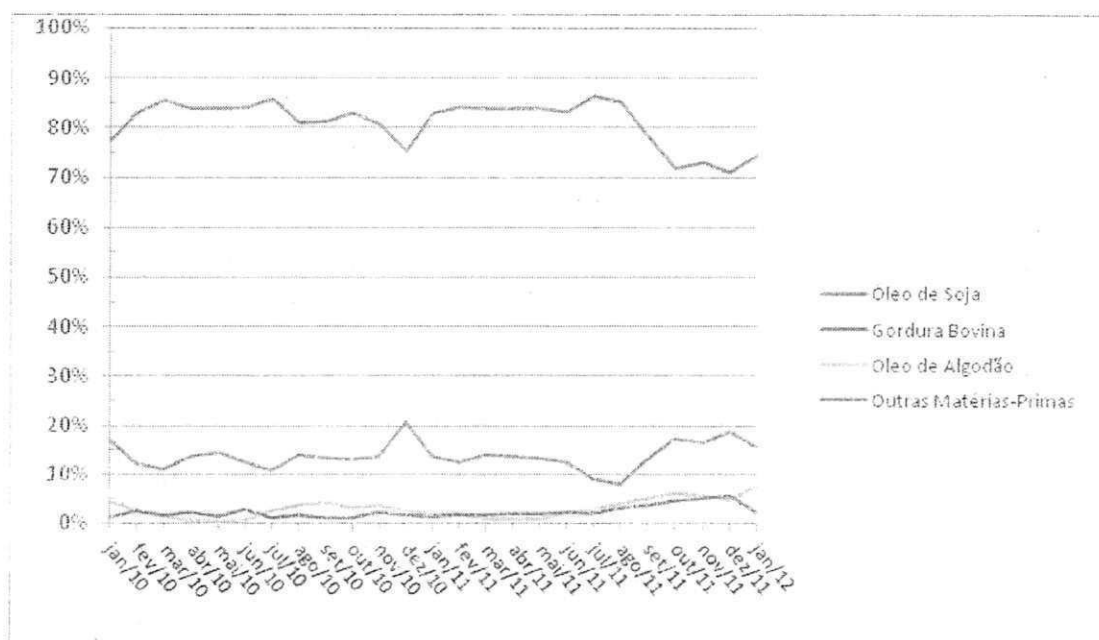


Fonte: www.anp.com.br.
Acesso em: 08/04/2012.

A Figura 3 mostrou que a soja é responsável por 74,54% da produção de biodiesel no país, seguido pela gordura bovina (15,63%), óleo de algodão (7,72%) e outros materiais graxos (0,97%).

A Figura 4 mostra a predominância do óleo de soja em comparação com outras matérias-primas no intervalo de Janeiro de 2010 à Janeiro de 2012.

Figura 4 – Produção de biodiesel de Janeiro de 2010 à Janeiro de 2012.

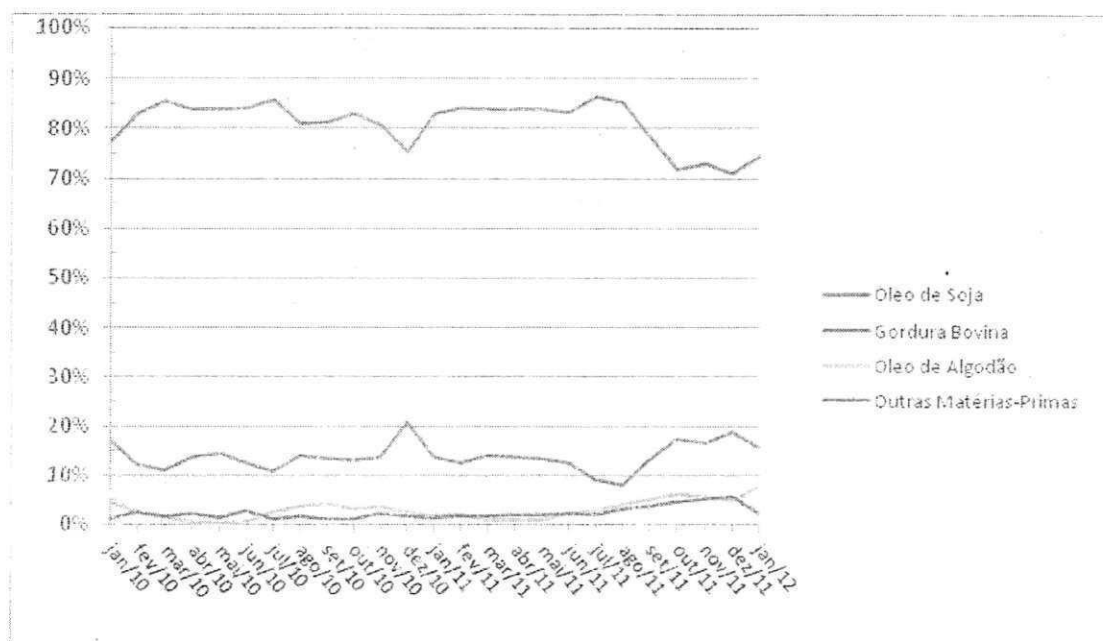


Fonte: www.anp.com.br.
Acesso em: 08/04/2012.

2.1.3 Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais

Os óleos vegetais são basicamente formados por uma mistura de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos e também pela presença de insaturações, isto é, duplas ligações entre os átomos de carbono, em sua cadeia hidrofóbica. Os ácidos graxos saturados não apresentam duplas ligações, enquanto que os que apresentam são conhecidos como insaturados ou poli-insaturados, com uma ou mais duplas ligações, respectivamente. Os ácidos graxos saturados e poli-insaturados podem diferir entre si pela posição da dupla ligação. Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural porém, a configuração básica corresponde a uma cadeia hidrocarbonada alifática, isto é, aberta, contendo um grupamento carboxila terminal (COOH). Na Tabela 2 são apresentados os ácidos graxos mais importantes (CÂMARA, 2006).

Figura 4 – Produção de biodiesel de Janeiro de 2010 à Janeiro de 2012.



Fonte: www.anp.com.br.
Acesso em: 08/04/2012.

2.1.3 Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais

Os óleos vegetais são basicamente formados por uma mistura de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos e também pela presença de insaturações, isto é, duplas ligações entre os átomos de carbono, em sua cadeia hidrofóbica. Os ácidos graxos saturados não apresentam duplas ligações, enquanto que os que apresentam são conhecidos como insaturados ou poli-insaturados, com uma ou mais duplas ligações, respectivamente. Os ácidos graxos saturados e poli-insaturados podem diferir entre si pela posição da dupla ligação. Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural porém, a configuração básica corresponde a uma cadeia hidrocarbonada alifática, isto é, aberta, contendo um grupamento carboxila terminal (COOH). Na Tabela 2 são apresentados os ácidos graxos mais importantes (CÂMARA, 2006).

Tabela 2 – Principais ácidos graxos.

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (Máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (Máx.)
Palmítico	C 16:0	9,9 – 12,2
Estearico	C 18:0	3 – 5,4
Araquídico	C 20:0	0,2 – 0,5
Bebênico	C 22:0	0,3 – 0,7
Lignocérico	C 24:0	0,4 (Máx.)
Ácidos Graxos Insaturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços – 0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7 – 26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7 – 56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5 – 9,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1 – 0,3
Erúcico	C 22:1	0,3 (Máx.)

Fonte: CÂMARA (2006).

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, está na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molecular dos seus triacilglicerídeos (LIMA, 2008).

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de Van Der Waals são fortes, eles possuem pontos de fusão relativamente elevados. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de Van Der Waals entre as moléculas. Consequentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (LIMA, 2008).

2.1.4 Óleo de algodão

A espécie herbácea (*Gossypium hirsutum* L. *raca latifolium* Hutch) é uma entre as 50 espécies já classificadas e descritas do gênero *Gossypim*, em que 17 delas são endêmicas da Austrália, 6 do Havaí e 1 no nordeste brasileiro (BALLAMINUT, 2010).

O algodão apresenta um óleo quase todo constituído por ácidos graxos insaturados, como o oléico e o linoléico e um pouco de saturados, que é o caso do palmítico, o que lhe confere ser uma excelente opção para a produção de biodiesel, sendo seu custo relativamente baixo, pois as suas sementes possuem entre 13% e 32% de óleo (PERES e BELTRÃO, 2006).

A cultura do algodoeiro, tanto do herbáceo, como do arbóreo, é uma das mais importantes no Brasil. É uma planta singular, pois é fibrosa (hoje, sua fibra, depois de processada, veste mais de 40% da humanidade), oleaginosa, com teor de óleo variando entre 13% a 32 %, dependendo do cultivar e do ambiente de cultivo, e é produtor de proteínas de elevado valor biológico. Na atualidade, os principais cultivares disponíveis para os produtores apresentam excelente qualidade de fibra, porém, o teor de óleo é baixo, com média de 14% em relação ao peso seco das sementes, com média de 10% de umidade (PERES e BELTRÃO, 2006).

Para a sub-região do semi-árido, que abrange mais de 70% do nordeste, que por sua vez equivale a 18% da área do país, o algodão, junto com a mamona, constituem numa excelente opção para os pequenos produtores ligados a agricultura familiar, para a produção de fibra, torta (concentrado de proteínas) e óleo. No caso do algodão, obtêm-se mais óleo e torta do que no caso da euforbiácea, que devido à proteína ricina não pode ser utilizada diretamente na alimentação animal devido a sua elevada toxicidade (PERES e BELTRÃO, 2006).

2.1.5 Óleo de girassol

O girassol é nativo da América do Norte, podendo ser encontrado desde as planícies do noroeste do Canadá até a América do Sul. Sua semente é, botanicamente, um fruto composto por pericarpo (casca) e sementes propriamente ditas (polpa). Os híbridos, atualmente cultivados, têm até 25% de casca e 75% ou mais de polpa. O rendimento do óleo da semente inteira é de 48% a 52%. A qualidade dos óleos é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõem. O óleo de girassol apresenta vantagens por sua capacidade de conservação por períodos prolongados e devido ao baixíssimo conteúdo de ácido linoléico. Porém, para melhorar essa qualidade, é preciso sofrer um processo de refino, no caso em questão a degomagem (VIEIRA *et al.*, 2009).

2.1.6 Óleo de mamona

O óleo de mamona, *Ricinus communis L.* (mamona, óleo de rícino, ricina, higuerrilla, mamoeira, palma *christi*) é um membro da família tropical *Euphorbiaceae* e hoje pode ser encontrado, naturalizado e cultivado em todos os países de clima temperado. A mamona é originalmente uma árvore ou arbusto que pode crescer acima de 10m de altura, chegando a uma idade de aproximadamente 4 anos. Atualmente, as variedades cultivadas, crescem até chegar a uma altura de 60-120cm em 1 ano, em um cultivo perene (SHOLZ e SILVA, 2008).

A mamona pode se desenvolver desde as regiões tropicais úmidas até as subtropicais secas (com precipitação ótima de 750-1.000 milímetros) e pode ser também cultivada no sul europeu. A colheita da mamona é bastante complexa. Devido aos diferentes estágios de maturação das sementes, até cinco colheitas são necessárias. Quando colhida à mão, o fruto maduro (umidade de 45%) é cortado seletivamente, e mais tarde as cápsulas são removidas. Em colheitas mecânicas, colheitadeiras modificadas são normalmente utilizadas, e estas separam as sementes de mamona parcialmente. Neste caso, as plantas devem ser desfolhadas, o que pode requerer o uso de desfolhantes. Uma vez que as sementes são venenosas é necessária muita cautela durante a colheita e processamento, pois

apenas 0,18g para 1Kg de massa corporal pode resultar em morte (SHOLZ e SILVA, 2008).

As sementes de rícino são predominantemente limpas e ordenadas por máquinas. Subsequentemente, o óleo é obtido através da compressão das sementes, de uma a três vezes. Durante a prensagem a frio, técnica de extração de óleo preferida pelas indústrias farmacêutica e cosmética, o rendimento de óleo é 30%-36% da massa das sementes. A prensagem a quente (470°C) produz um rendimento de cerca 38%-48%. O restante óleo pode na grande maioria ser extraído através da utilização de solventes (SHOLZ e SILVA, 2008).

2.1.7 Óleo de soja

A soja é um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece. Sua planta, pertencente à classe *Dicotyledoneae*, subclasse *Archichlamydae*, ordem *Rosales*, subordem *Leguminosinae*, família *Leguminosae*, subfamília *Papilionaceae*, tribo *Phaseoleae*, gênero *Glycine* L., subgênero *Glycine* (Moench) e espécie *Glycine max* (L.) Merrill (CANDEIA, 2008).

Cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico. Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos (CANDEIA, 2008).

A soja é uma das culturas que mais cresceu nos últimos 32 anos em todo o planeta, chegando a uma produção de 189,2 milhões de toneladas. Atualmente, é a única oleaginosa com escala produtiva suficiente para produzir de imediato este combustível. Isso ocorre porque cerca de 90% da produção brasileira de óleo é derivado dessa matéria-prima (CANDEIA, 2008).

2.2 Tecnologias de produção de biodiesel

2.2.1 Craqueamento termocatalítico

No processo de craqueamento térmico ou catalítico de óleos e gorduras, os triglicerídeos são inicialmente decompostos em derivados do glicerol e ácidos graxos. Por sua vez, estes são transformados em hidrocarbonetos e a partir deste ponto o subsequente craqueamento destes hidrocarbonetos é similar ao craqueamento de frações de petróleo (SANTOS *et al*, 1998).

O estudo do craqueamento térmico dos triglicerídeos pode ser dividido em duas abordagens: uma primeira classe de estudos foca a quebra de moléculas modelos, enquanto a outra se desenvolve a partir do craqueamento dos óleos e gorduras propriamente ditos. Tais reações fornecem tipicamente misturas complexas de produtos que incluem hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e acroleína (SANTOS *et al*, 1998).

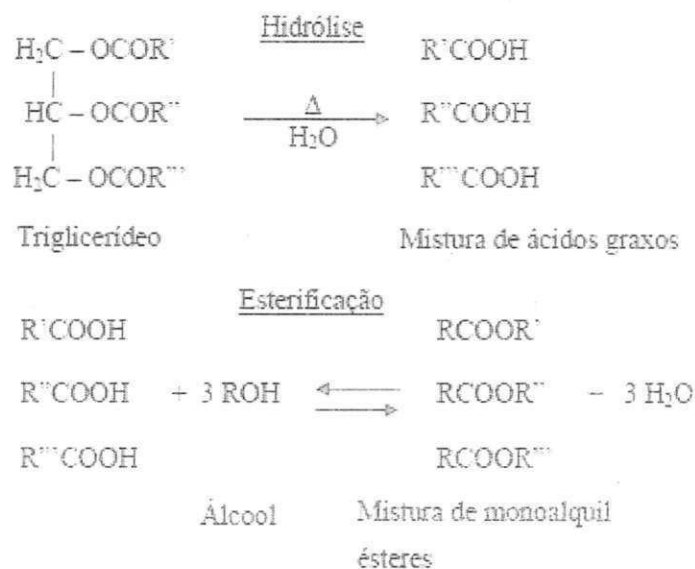
2.2.2 Reação de esterificação

A reação de esterificação é um processo reversível cuja cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier. Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento de equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização das variáveis: temperatura, concentração do catalisador, estequiometria dos reagentes, etc (VIEIRA, 2011).

A esterificação é o processo de obtenção de um éster a partir da reação de um ácido orgânico ou inorgânico com um álcool. O catalisador influencia tanto na reação direta (esterificação), como na reação inversa (hidrólise do éster). Na reação de esterificação o ácido graxo é protonado pelo ácido de Bronsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido pela perda de uma molécula de água formando uma molécula de éster (VIEIRA, 2011; MELO JÚNIOR, 2008).

A Figura 5 mostra as reações de hidrólise de triglicerídeos e de esterificação de ácidos graxos.

Figura 5 – Reações de hidrólise de triglicerídeos e de esterificação de ácidos graxos.



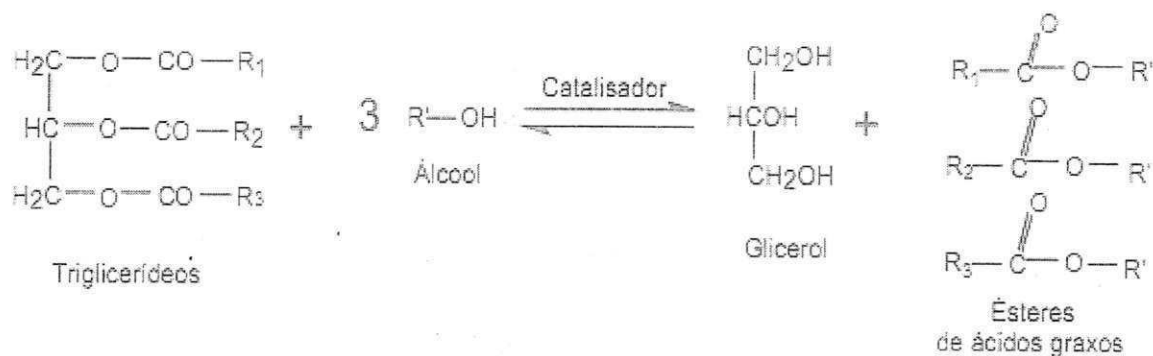
Fonte: Adaptado de FERRARI *et al.* (2004) apud MELO JÚNIOR (2008).

A Figura 5 também mostrou que a esterificação pode ser precedida da hidrólise de uma molécula de triglicerídeo, produzindo-se uma mistura de ácidos graxos, que são então esterificados (MELO JÚNIOR, 2008).

2.2.3 Reação de transesterificação

Outra forma de obter o biodiesel é a partir de uma reação de transesterificação, que constitui uma alcoólise, de um óleo vegetal na presença de álcoois primários. Essa reação é promovida por um catalisador ácido ou básico, sendo que o excesso de álcool se faz necessário por causa da reversibilidade da transesterificação (SILVA, 2005). A Figura 6 mostra a reação de transesterificação de óleos vegetais.

Figura 6 – Reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool primário.



Fonte: SILVA (2005).

Vários fatores influenciam a reação de transesterificação, tais como: tipo de catalisador, tipo de álcool, razão molar álcool/óleo, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente a presença de água) e quantidade de ácidos graxos livres (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Segundo Geris *et al.* (2007), a transesterificação é considerada a melhor rota para a produção do biodiesel, principalmente porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel.

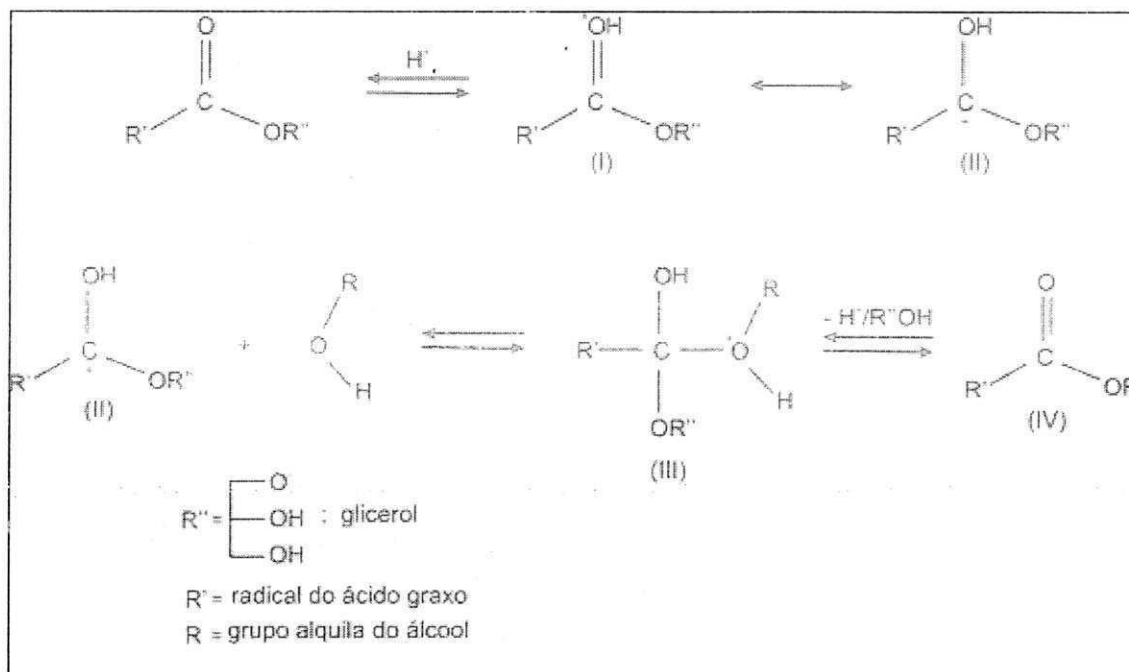
Além disso, este processo relativamente simples reduz a massa molecular para um terço em relação aos triglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade (PINTO, 2005).

A utilização do etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário de metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como que o óleo utilizado como matéria prima apresente um conteúdo baixo de água, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil (LIMA, 2008).

Na transesterificação por catálise ácida, os catalisadores mais empregados são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e os ácidos sulfônicos. A reação por catálise ácida é mais lenta que a catálise alcalina, necessitando de condições mais elevadas de temperatura e pressão (PINTO, 2005).

O mecanismo da transesterificação de um monoglicerídeo através de catálise ácida é apresentado na Figura 7, o qual pode ser estendido para um diglicerídeo ou triglicerídeo.

Figura 7 – Mecanismo de transesterificação por catálise ácida de óleos vegetais.



Fonte: SCHUCHARDT *et al.* (1998).

A protonação do grupo carbonila do éster gera o carbocátion II, o qual, após um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico III, que elimina glicerol para formar o novo éster IV, e regenerar o catalisador H^+ . De acordo com este mecanismo, ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion II com a água presente na mistura reacional. Isto sugere que uma transesterificação por catálise ácida deva ser efetuada na ausência de água, a fim de evitar a formação de ácidos carboxílicos que reduzem o rendimento da mistura de alquil ésteres (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Pode-se observar que, enquanto na transesterificação utilizam-se três moléculas de álcool para cada molécula de triglicerídeo, a esterificação obedece a uma estequiometria de um mol de álcool para cada mol de ácido graxo. Outro aspecto a ser notado é que o subproduto da reação de esterificação é a água, o que representa uma vantagem ambiental quando comparado com a reação de transesterificação, que gera glicerol (MELO JÚNIOR, 2008).

2.3 Catálise homogênea

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão presentes na mesma fase apresentando desvantagens, dentre as quais podemos citar: custos elevados nos procedimentos de separação e recuperação do catalisador, problemas de corrosão em algumas reações que utilizam solventes ácidos como catalisadores e a possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador ou pelos resíduos formados durante o processo (RUSSEL, 1994).

É conhecido que a catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica mais amplamente utilizada para produção de biodiesel no mundo. Grandes empresas fornecedoras de plantas e tecnologia ao redor do mundo fazem uso desta tecnologia com pequenas variações, particulares à engenharia de cada empresa.

Segundo SCHUCHARDT *et al.*, (1998), a reação tem início com o ataque do íon alcóxido, formado pela reação da base com um álcool, ao carbono da carbonila da molécula do triglicerídeo originando um intermediário tetraédrico. No mecanismo proposto, as etapas subsequentes envolvem um rearranjo intramolecular que forma um éster alquílico e o correspondente ânion diglicerídeo. A partir daí, estes últimos desprotonaram o catalisador, regenerando-o a uma espécie ativa novamente, que pode reagir com uma nova molécula de álcool e, dando início a um novo ciclo catalítico. Di e monoglicerídeos reagem pelo mesmo mecanismo produzindo uma mistura composta predominantemente de ésteres alquílicos e glicerol.

Fundamentalmente, existem algumas variáveis que podem afetar a reação de transesterificação via catálise homogênea, que são: Acidez e umidade das matérias-primas; tipo e concentração do catalisador; razão molar álcool:óleo e o tipo de álcool; tempo de reação e temperatura; intensidade de agitação da mistura reacional (LEUNG e GUO, 2006; DEMIRBAS, 2009).

2.4 Catálise heterogênea

Na atualidade, fatores como alto consumo de energia e dificuldades na recuperação do catalisador da mistura de reacional inspiraram o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (POUBEL *et al.*, 2005).

A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência. As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas a sua composição e tecnologia de preparação. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação (SANTOS *et al.*, 2007).

Nas reações catalíticas heterogêneas, o catalisador, os reagentes e os produtos da reação estão em fases diferentes. Normalmente, ela é o resultado da transformação de moléculas na interface sólido (o catalisador) - fase gasosa ou líquida (RUSSEL, 1994).

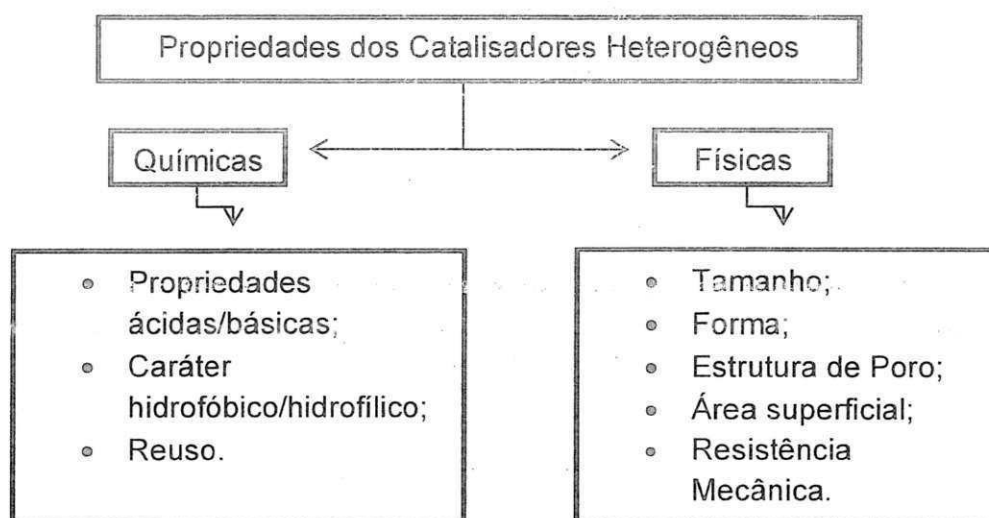
Ela começa com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. Essa adsorção pode ser relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de Van Der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção. A diferença entre os dois tipos de adsorção pode ser medida, pois, já foi observado que durante a quimissorção a quantidade de calor liberado é maior do que na adsorção física. A adsorção química é muito comum na catálise heterogênea, e ela normalmente ocorre em determinados sítios da superfície, denominados sítios ativos, cuja natureza pode ser complexa em função dos defeitos de superfície existentes no catalisador (RUSSEL, 1994).

Nas aplicações industriais, o uso de catalisadores heterogêneos apresenta vantagens sobre os catalisadores homogêneos como a possibilidade de viabilizar um processo contínuo de produção de biodiesel, minimizando custos de separação e purificação; por não necessitar da etapa de neutralização e dessalinização,

permite a reutilização do catalisador e desfavorece a saponificação, aumentando a atratividade desse processo. Contudo, em geral, fornecem rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, em especial para álcoois de cadeias longas (ALMEIDA *et al.*, 2007).

A Figura 8 mostra as principais características dos catalisadores heterogêneos.

Figura 8 – Principais propriedades dos catalisadores heterogêneos.



Fonte: Adaptado de ISLAMA *et al.* (2012).

2.4.1 Catalisadores heterogêneos utilizados recentemente para produção de biodiesel

Vários catalisadores heterogêneos têm sido relatados na literatura para síntese de biodiesel. Alguns catalisadores, tais como SAPO-5, MCM-41, SBA-15 e argilas, serão listados e suas principais características discutidas a seguir.

Silva (2005) avaliou na reação de transesterificação, o desempenho de catalisadores do tipo MCM-41 antes e após serem impregnados com óxido de molibdênio (5%, 10% e 15%), utilizando 200°C e 1h de reação obtendo os resultados de 96,15% de conversão do 5%Mo/MCM-41, seguidos por 94,23% e 92,30% dos catalisadores 10%Mo/MCM-41 e 15%Mo/MCM-41.

Brito *et al.* (2007) testaram a zeólita Y com a temperatura de 460°C por 2h e obteve a conversão 26,6%.

Carmo *et al.* (2009) obtiveram uma conversão de 67% utilizando a peneira molecular Al-MCM-41 na reação de esterificação, com o tempo de 3h e 180°C. Se observou que o desempenho do catalisador foi melhorado pela alta razão álcool/óleo utilizada (1:60) e também pela presença do metal na estrutura, o que favoreceu a formação do produto.

Leite *et al.* (2010) utilizaram um sistema reacional sem agitação na esterificação do óleo de soja a 160°C por 2 horas, razão molar óleo:álcool de 1:9, e 2% de catalisador de aluminofosfato SAPO-5 impregnado com 8% de trióxido de molibdênio (MoO₃-SAPO-5), obtendo 59% de conversão.

Pereira (2010) estudou razão SiO₂/Al₂O₃ (25, 50, 75 e 100) em peneiras moleculares do tipo Al-MCM-41, na reação de transesterificação utilizando 200°C e 3h de reação obtendo as seguintes conversões, respectivamente: 10,34%, 15,70%, 12,03% e 12,20%.

Meloni *et al.* (2011) desenvolveram o material mesoporoso TBD/SBA-15 (TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene, obtido comercialmente) conseguindo 53% de conversão com 2h de reação, subindo para 92% quando o tempo é aumentado para 4h. Esse material mostrou um comportamento estável e sua regeneração foi possibilitada com uma simples diluição com NaOH, mantendo suas propriedades.

Boey *et al.* (2011) relataram o uso de CaO em suportes do tipo MCM-41 e SBA-15 sendo o CaO/SBA-15 o mais estável com uma conversão de 29% em uma reação de 2h utilizando a temperatura de 200°C.

Jiménez-Morales *et al.* (2011) utilizaram a peneira molecular Al-SBA-15 na reação de transesterificação de óleo vegetal com uma temperatura de 200°C e tempo de 4h, conseguindo rendimentos superiores a 80%, o autor atribuiu bom desempenho do material à concentração de alumínio na estrutura o que gerou sítio ácidos favorecendo a reação.

A concentração de catalisador afeta o rendimento na produção de biodiesel. Em Garcia-Sancho *et al.* (2011), o efeito deste parâmetro foi estudado a 200°C, após 4h de reação, usando o catalisador Nb8-MCM-41. Para a concentração menor

do catalisador (2,5% em massa no meio reacional), a conversão total de triglicerídeos não foi alcançada, enquanto que uma alta conversão de mono e diglicéridos é observada através do aumento da concentração de catalisador de 2,5 a 7,5% em massa no meio reacional, o que resulta em um aumento na área superficial do catalisador, elevando o contato com os reagentes aumentando o rendimento do biodiesel de 50 chegando a 95%.

Quintella *et al.* (2012) depositaram Lantânio na peneira molecular SBA-15, obtendo a La-SBA-15, na reação de transesterificação com tempo de reação de 6h e temperatura de 70°C, conseguindo rendimentos superiores a 80%.

As argilas também estão sendo estudadas para obtenção de biodiesel por serem materiais sólidos e de baixo custo. Praticamente todos os trabalhos de catálise que utilizam argilas empregam argilas tratadas com ácido e/ou pilarizadas. O tratamento ácido possibilita a obtenção de altas áreas superficiais, maior porosidade e alta acidez superficial. As melhores condições de acidez e de atividade catalítica são comumente obtidas quando as argilas são submetidas a tratamentos ácidos brandos (PUSHPALETHA *et al.*, 2005).

2.4.2 Peneiras moleculares utilizadas como catalisadores

O termo Peneira Molecular foi empregado pela primeira vez por McBain em 1932 para definir materiais sólidos inorgânicos porosos com a propriedade de adsorver moléculas seletivamente. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons de oxigênio contendo átomos ordenados tetraedricamente. As peneiras moleculares são materiais sintéticos dotados de uma alta capacidade de adsorção de substâncias polares de baixas concentrações. São sintetizadas a partir de um processo de cristalização com condições cuidadosamente controladas, desde a pressão, do tempo, da temperatura, do pH, das fontes de silício e alumínio, da agitação e da ordem de adição dos reagentes (GIANETTO, 2000).

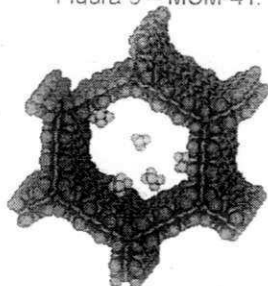
Segundo a definição clássica, o termo “zeólita” abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por

tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, é razoável advogar que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (PO_4 , GaO_4 , etc.) as peneiras moleculares. Zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å (LUNA *et al.*, 2001).

O processamento de grandes moléculas e cadeias orgânicas para as produções das indústrias de química fina e petroquímica requer, por diversas vezes, peneiras moleculares com poros de diâmetros maiores do que os apresentados pelas zeólitas convencionais (DAVIS, 1992; ESTERMANN *et al.*, 1991). A ciência da síntese de sólidos cristalinos e porosos é de fundamental importância para a área da catálise, já que o controle das propriedades físico-químicas afeta diretamente a área superficial, a porosidade, o ordenamento estrutural e a disponibilidade de sítios ativos nestes sólidos, o que leva ao processamento de materiais mais desenvolvidos e eficientes que podem ser utilizados como adsorventes, catalisadores ou suportes para catalisadores.

As peneiras moleculares à base de sílica MCM-41 pertencentes à família M41S, possuem tamanho e distribuição uniformes de poros, diâmetro de poro ajustável e grande área superficial, além de facilidade de síntese. Apesar das grandes vantagens estruturais, a falta de sítios ativos limita suas aplicações nas áreas de separação e catálise. Devido ao caráter amorfo das paredes dos poros e dos grupos hidroxila superficiais, que pode facilitar a substituição isomórfica do seu esqueleto e de sua superfície. Os métodos de funcionalização de materiais de sílica mesoporosa incluem principalmente a dopagem estrutural e a modificação da superfície. Muitos tipos de íons metálicos, tais como Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Ga^{3+} , têm sido introduzidos ao quadro de sílica mesoporosa diretamente no processo hidrotermal, gerando sítios ativos tais como sítios ácidos (CAI *et al.*, 2011). Para exemplificar, a Figura 9 apresenta a estrutura da peneira molecular MCM-41.

Figura 9 – MCM-41.



Fonte: www.qnint.sbq.org.br.
Acesso em: 04/04/2012.

Esses sólidos inorgânicos porosos têm grande utilidade como catalisadores e adsorventes para muitas aplicações industriais. A presença de porosidade permite que as moléculas tenham acesso a elevadas áreas superficiais, as quais estão associadas a altas atividades catalíticas e adsorptivas (MAGALHÃES, 2006). As peneiras moleculares apresentam canais e cavidades com dimensões moleculares. Estes canais e cavidades são uniformes em tamanho para uma peneira específica, pois são definidos pela sua própria estrutura. O termo peneira molecular vem do fato de as dimensões destes poros serem tais que permitem a adsorção de moléculas apresentando diâmetros cinéticos específicos, além de apresentarem propriedades catalíticas para vários tipos de reações envolvendo hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos (MAGALHÃES, 2006).

2.4.3 A peneira molecular SBA-15

Materiais mesoporosos ordenados podem ser preparados por uma variedade de procedimentos e sobre uma extensa faixa de composições, usando-se para isso vários direcionadores de estrutura diferentes. Os direcionadores de estrutura orgânicos mais utilizados são: surfactantes (catiônicos, aniônicos e neutros), templates poliméricos (copolímeros em bloco, dendrímeros e látex) e sistemas biológicos (proteínas, polissacarídeos, bactérias e vírus) (SOUSA, 2009).

Os direcionadores de estrutura possuem uma estrutura molecular consistindo de um grupo funcional hidrofóbico (cauda apolar) junto a um grupo hidrofílico (cabeça polar). Essa estrutura é conhecida como anfifílica. Moléculas anfifílicas são constituídas de uma região hidrofóbica (cadeia carbônica), não polar,

e uma hidrofílica (grupo terminal), polar. Devido a estas características, importantes propriedades físicas e químicas ocorrem quando estas moléculas entram em contato com a água (OURIQUES, 2003). Moléculas anfifílicas se auto organizam em uma variedade de estruturas. A forma mais simples dessas estruturas é a micela. Micelas são agregados moleculares possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Esses agregados coloidais podem apresentar diferentes microestruturas: esférica, cilíndrica, planar, etc (SOUSA, 2009).

Os copolímeros em bloco são formados pela combinação de dois ou mais blocos de polímeros unindo cabeça à cauda por interações covalentes (GIDO *et al.*, 1993 *apud* SOUSA, 2009). Eles possuem uma tendência de se auto-organizar quando dissolvidos em um solvente seletivo, que é um bom solvente para apenas um dos blocos. Dessa forma, micelas de copolímeros em blocos são agregados que possuem propriedades semelhantes às das micelas formadas por surfactantes de baixa massa molar.

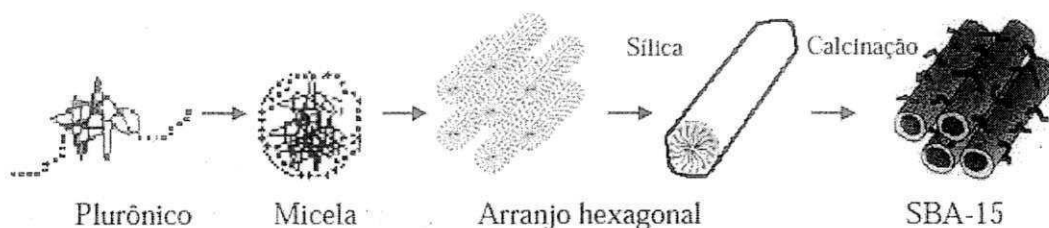
A agregação dos copolímeros pode ser conduzida por mudanças na concentração e temperatura. Com relação ao primeiro passo de agregação, a concentração na qual micelas começam a aparecer é, de maneira semelhante aos direcionadores de estrutura comuns, chamada concentração micelar crítica (CMC). De modo similar, a temperatura na qual micelas são formadas (para uma dada concentração de polímeros) é chamada de temperatura micelar crítica (TMC). Em comparação a outros direcionadores de estrutura, os copolímeros em bloco têm a peculiaridade de sua CMC e sua atividade superficial depender mais fortemente da temperatura do que aqueles da classe de templates comuns (WANKA *et al.*, 1994 *apud* SOUSA, 2009). As CMC's dos copolímeros em blocos podem variar de diversas ordens de magnitude dentro de uma pequena faixa de temperatura (SOUSA, 2009).

Para atuar como agente direcionador de estrutura, o direcionador de estrutura deve interagir de alguma maneira com as espécies inorgânicas (SOUSA, 2009).

Em 1998, um novo material foi sintetizado em condições fortemente ácidas ($\text{pH} < 2$) utilizando copolímeros triblocos (Pluronic P123) como agentes direcionadores de estrutura. O Pluronic P123 é formado por um bloco central de poli(óxido de propileno) – PPO – e blocos laterais de poli(óxido de etileno) – PEO –, com fórmula molecular $(\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20})$. Esse material foi desenvolvido na Universidade de Santa Bárbara, nos Estados Unidos, e denominado SBA-15 (Santa Barbara Amorphous number 15) (ZHAO *et al.*, 1998).

Seguindo a linha de formação de estruturas inorgânicas mediante a presença de direcionador estrutural, a Figura 10 esquematiza especificamente o processo de formação da peneira molecular SBA-15.

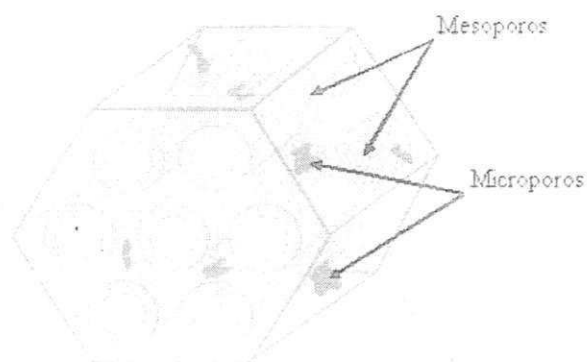
Figura 10 – Mecanismo de formação do SBA-15.



Fonte: ALBUQUERQUE (2008).

A peneira molecular SBA-15 pertence a uma categoria de materiais mesoporosos, com arranjos ordenados de nanocanais uniformes, como pode ser visualizado na Figura 11. Estes materiais têm uma ampla variedade de aplicações em áreas como a separação, catálise, adsorção, entre outras. Materiais do tipo SBA-15 geralmente têm poros mais amplos do que MCM-41, obtendo diâmetros de até 300 Å, sendo eles altamente ordenados em mesocanais dispostos na forma hexagonal, com paredes espessas e estabilidade térmica e hidrotérmica alta quando comparadas com outras sílicas mesoporosas, podem ser usadas como um promissor suporte catalítico, particularmente para as reações que ocorrem em altas temperaturas. Esses materiais podem ter sua estrutura modificada incorporando heteroátomos, metais nobres ou óxidos de metais, a fim de melhorar suas condições físicas e propriedades químicas (MUKADDES *et al.*, 2005).

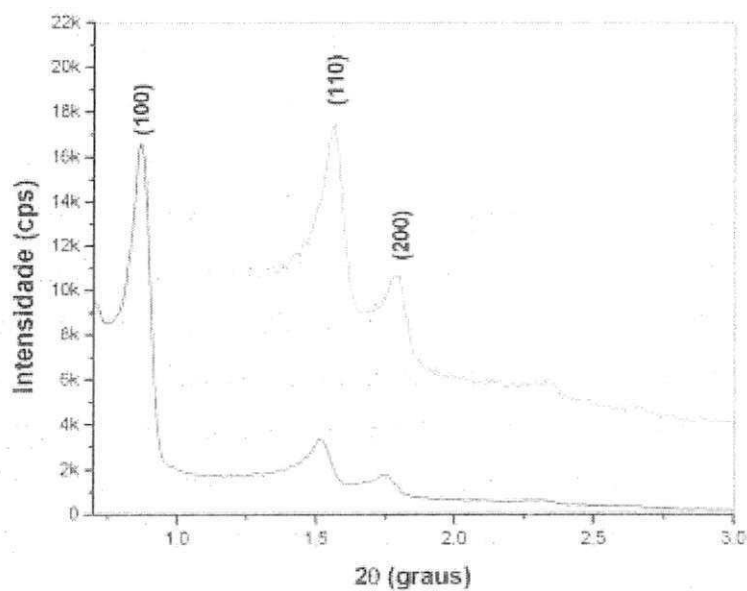
Figura 11 – Estrutura de Poros da SBA-15.



Fonte: LUZ JR. *et al.* (2010).

O difratograma padrão desta peneira molecular apresentado na Figura 12 reflete a organização hexagonal de seus mesoporos. Os planos (100), (110) e (200), entre 0,5 e 3,0° presentes no difratograma de SBA-15 são característicos de estruturas com plano de simetria P6mm, a qual é relacionada à estrutura com ordenamento hexagonal (ZHAO *et al.*, 1998; COUTINHO, 2006).

Figura 12 – Estrutura hexagonal de poros da SBA-15.



Fonte: COUTINHO (2006).

2.4.3.1 Acidez em peneiras moleculares

No entendimento da acidez em sólidos, a visão protônica de Bronsted-Lowry e a eletrônica de Lewis respondem tradicionalmente, por sistemas distintos. A acidez de Bronsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento ou hidrocrackeamento de hidrocarbonetos, dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. O grupo doador de prótons pode ser representado de forma simplificada como um H^+ ligado a um átomo de oxigênio (OH) em superfícies de óxidos, e é chamada de sítios ácidos de Bronsted. Nestes materiais os grupos básicos são os íons oxigenados (O^-) resultantes da dissociação do próton ou gerados por desidratação de duas hidroxilas terminais ($X-OH + X-OH \rightarrow X-O^- + H_2O$). A acidez de Lewis comumente está associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais d incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente estes metais formam catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Uma das principais dificuldades da utilização de sistemas ácidos heterogêneos é que no meio sólido, usualmente, é necessário um esforço adicional para incrementar e estabilizar a acidez superficial. A superfície da sílica (SiO_2), por exemplo, praticamente não produz sítios ácidos de Lewis, pois forma com facilidade silanóis (Si-OH) que são considerados sítios ácidos de Bronsted, e estes cobrem a superfície interna e externa do sólido. No entanto, em termos de força, a acidez dos silanóis é normalmente fraca ou no máximo moderada (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A acidez de Bronsted 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. Para substituí-los por prótons, ou

seja, para que se forme um sítio ácido de Bronsted, utiliza-se usualmente um procedimento de troca iônica com uma solução aquosa de cloreto de amônio, seguido de lavagem, para a retirada de cloreto residual, e calcinação (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

2.4.4 Al-SBA-15

A peneira molecular SBA-15 apresenta uma estrutura regular com canais uniformes de até 300 Å e pode ser sintetizada numa larga faixa de composições. Isto torna possível a incorporação de heteroátomos nas paredes da estrutura e torna viável a obtenção de materiais com propriedades ácidas (FERREIRA *et al.*, 2009).

No entanto, as peneiras moleculares são materiais basicamente constituídos por silício e tem se observado grandes dificuldades na incorporação de heteroátomos (metais), em sílica mesoporosa sintetizada em meio fortemente ácido. Isto porque, sob tais condições, os metais vão existir apenas na forma catiônica, portanto, heteroátomos apresentam dificuldade para serem introduzidos nas paredes mesoporosas através de um processo de condensação com espécies de silício (WU *et al.*, 2004).

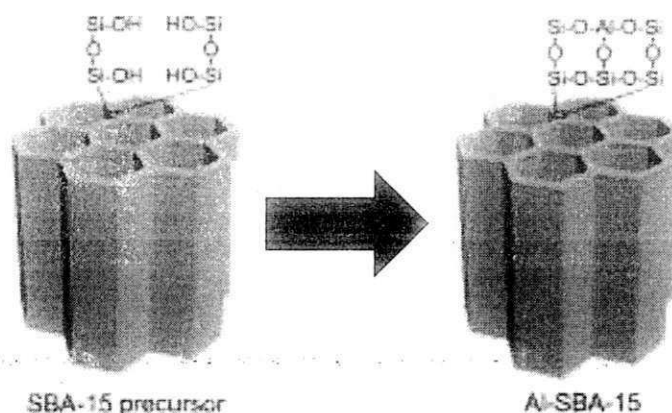
Uma possibilidade está na incorporação de heteroátomos isomorficamente numa posição de silício. Quando esta substituição é realizada por um heteroátomo trivalente (M^{3+}), como o alumínio na Al-MCM-41, é gerada uma densidade de carga negativa em torno do mesmo, fazendo-se necessário um cátion de compensação extra-estrutural. Quando um próton é utilizado como contra-íon surge a acidez de Bronsted. Este sítio ácido pode ser representado como um grupo hidroxila em ponte ligando o alumínio e o silício (PEREIRA, 2010).

Os sítios ativos nas peneiras moleculares são sempre de heteroátomos; a introdução de Al^{3+} e Ti^{4+} fornecerão sítios ácido e redox em sílica pura, respectivamente (WU *et al.*, 2004).

Muito esforço tem sido dedicado à introdução de alumínio em estruturas de sílica. Geralmente, o alumínio é incorporado à estrutura por um composto de silicato através da chamada síntese direta, processo em que um precursor de alumínio é

adicionado ao gel antes da síntese hidrotérmica. Este método de síntese direta muitas vezes exige condições de síntese específicas de acordo com os reagentes e os direcionadores utilizados. Além disso, a incorporação do alumínio na matriz de sílica, normalmente, causa um decréscimo na ordem estrutural (LUAN *et al.*, 1995). A Figura 13 apresenta a estrutura da Al-SBA-15.

Figura 13 – Estrutura da Al-SBA-15.



Fonte: Adaptado de LI *et al.* (2012).

Diversas fontes de alumínio podem ser utilizadas na síntese, como: sulfato de alumínio, isopropóxido de alumínio, cloreto de alumínio hexahidratado, aluminato de sódio e pseudobohemita. Portanto, deve-se observar bem a fonte de alumínio escolhida para uma síntese, pois ela influenciará na localização e coordenação do alumínio na estrutura dos aluminosilicatos mesoestruturados (PEREIRA, 2010).

CAPÍTULO

3

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

3.1 Obtenção da Al-SBA-15

- Reagentes

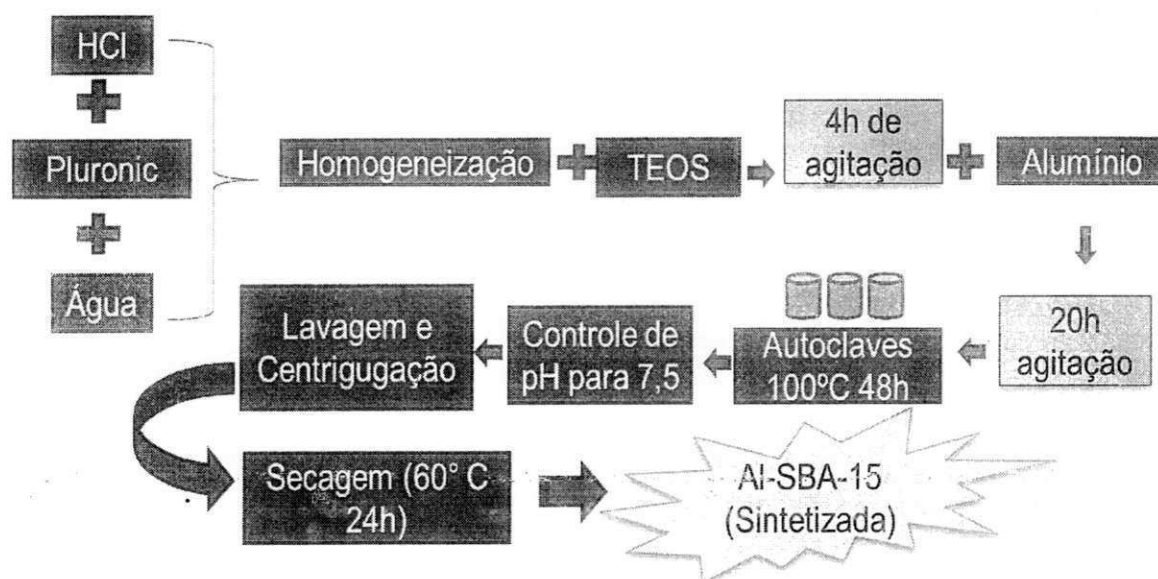
- Pluronic 123 – (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), ALDRICH;
- TEOS – Tetraetilortosilicato, ALDRICH;
- Ácido Clorídrico – HCl (2M), VETEC;
- Aluminato de Sódio – Na₂Al₂O₄, ALDRICH;
- Água deionizada – H₂O;
- Hidróxido de Amônio – NH₄OH (2M), NUCLEAR.

3.1.1 Síntese da Al-SBA-15

Para a síntese da peneira molecular Al-SBA-15 os métodos desenvolvidos por Wu *et al.* (2004) e Bhange *et al.* (2011) foram adaptados. O copolímero em bloco Pluronic 123 - (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) foi dissolvido em uma solução de HCl (2M) e água. A esta mistura foram adicionados o tetraetilortosilicato (TEOS) e, após 4 horas de agitação, o aluminato de sódio (Na₂Al₂O₄). O gel de síntese preparado apresenta a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂:x Al₂O₃:0,0168 EO₂₀PO₇₀EO₂₀:5,85 HCl:162,7 H₂O, sendo x igual a 0,04, o que resulta na razão SiO₂/Al₂O₃ = 25. O gel obtido seguiu dois métodos de aquecimento diferentes: Rota A: agitado por 20 horas a temperatura ambiente; Rota B: agitado por 20 horas e aquecido à 40°C. As amostras resultantes das duas rotas (A e B) seguiram para estufa para serem cristalizadas, sendo aquecidas a 100°C por 48 horas. Após este período as amostras foram retiradas da estufa para o ajuste do pH para 7,5 com hidróxido de amônio. Em seguida, foram novamente levadas a estufas e aquecidas a 100°C por mais 48 horas. O material resultante teve seu pH ajustado para 7,5 com hidróxido de amônio e na sequência foi lavado com água deionizada, centrifugado e seco em estufa a 60°C por 24 horas.

A Figura 14 mostra o fluxograma utilizado para a síntese da Al-SBA-15.

Figura 14 – Fluxograma de síntese da Al-SBA-15.



Fonte: Dados da pesquisa.

Segundo Wu *et al.* (2004), o ajuste do pH durante o processo de síntese favorece a adição do heteroátomo na estrutura do material, no caso do alumínio, que é um metal, em meio fortemente ácido, este elemento só se apresentaria em sua forma catiônica, dificultando sua intercalação na estrutura.

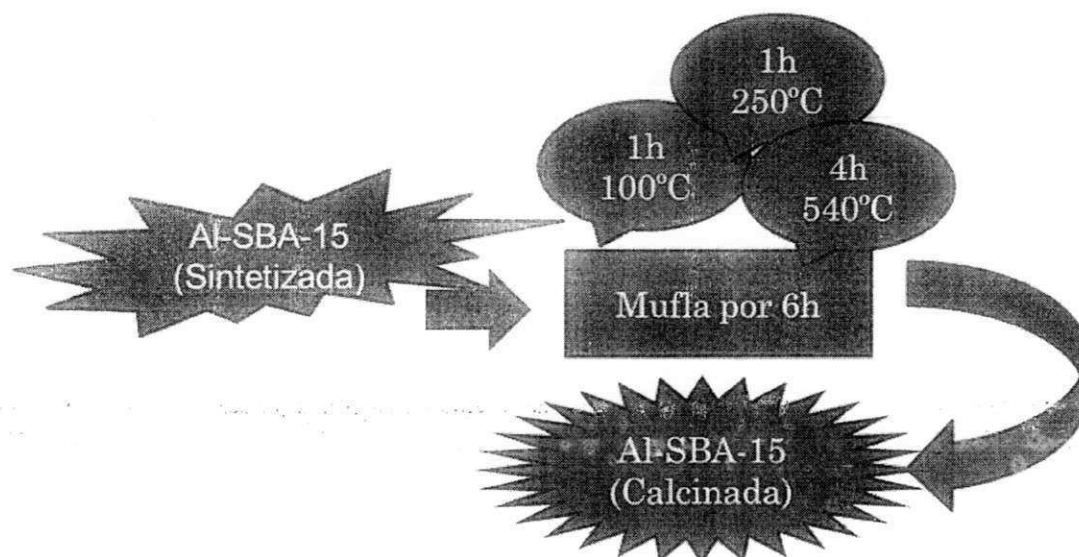
3.1.2 Processo de calcinação da Al-SBA-15

As amostras obtidas através das rotas A e B foram submetidas ao processo de calcinação em uma mufla para retirada do direcionador de estrutura. O material foi ativado em três etapas seguidas: inicialmente, aqueceu-se o material até 100°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 60 minutos. Em seguida, a temperatura foi elevada para 250°C e

540°C, na mesma taxa de aquecimento, permanecendo por mais uma hora e quatro horas, respectivamente.

A Figura 15 mostra o fluxograma utilizado para a remoção do direcionador de estrutura da Al-SBA-15.

Figura 15 – Fluxograma de calcinação da Al-SBA-15.



Fonte: Dados da pesquisa.

3.2 Obtenção do biodiesel

- Reagentes

- Álcool etílico absoluto P.A. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (NUCLEAR);
- Óleo de soja refinado.

3.2.1 Teste catalítico de transesterificação

As peneiras moleculares Al-SBA-15 foram testados na reação de transesterificação etílica do óleo de soja, utilizando um reator PAAR modelo 4843 de alta pressão do tipo batelada, operando nas seguintes condições (Tabela 3):

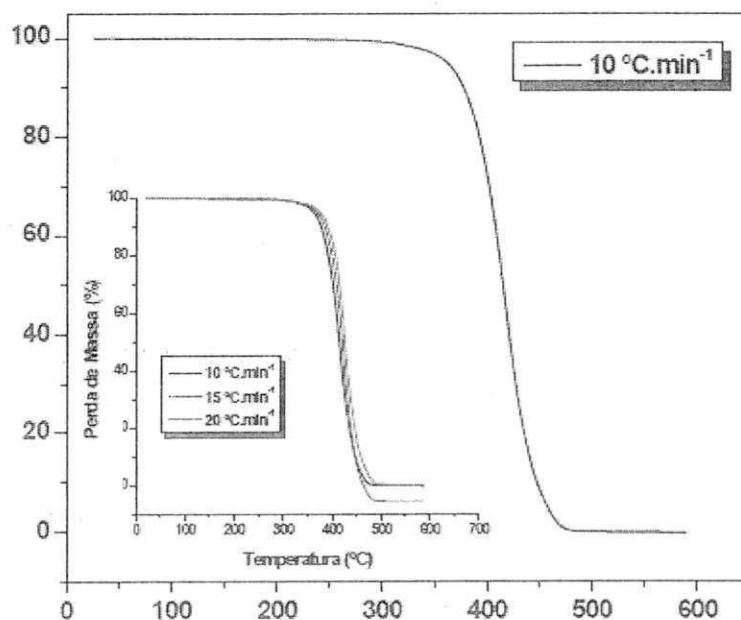
Tabela 3 – Condições para a transesterificação etílica do óleo de soja.

Variáveis	Condições
Óleo/álcool (molar)	1:12
Catalisador (m/m)	1%
Temperatura (°C)	200
Tempo de patamar (min)	120 e 180
Rotação (Rpm)	500
Pressão (psi)	Autógena

Fonte: Dados da pesquisa.

A temperatura da reação foi definida com base na análise térmica feita por Candeias, 2008, que pode ser visualizada na Figura 16, onde ocorreu apenas uma etapa de perda de massa iniciada entre 268°C e 493°C, com 99,9% de perda de massa, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 16 – Termograma do óleo de soja em atmosfera de nitrogênio, com razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.



Fonte: CANDEIAS (2008).

3.3 Técnicas de caracterização do catalisador

3.3.1 Difração de raios-X

As peneiras moleculares foram analisadas em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 1,5° a 10°. Os valores dos espaçamentos interplanares (d_{hkl}) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

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

Onde:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

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

hkl: índice de Miller;

O parâmetro de rede, a_H , foi calculado usando a equação:

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

A técnica de difração de raios X a baixos ângulos foi utilizada devido à grande distância interplanar, típica de materiais mesoporosos. Esta técnica é adequada para identificar as fases, determinar o parâmetro de arranjo hexagonal e quantificar o grau de organização dos materiais sintetizados. O método DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com um comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos cristais planos com distância d formam uma rede de difração produzindo interferências máximas de ordem n para os ângulos de Bragg θ , que satisfazem Lei de Bragg: $n\lambda = 2d(hkl) \sin\theta$. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

3.3.2 Análise térmica

As curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas foram obtidas em um analisador térmico TGA/DTA – EQ-028 da marca Shimadzu, através do método não-isotérmico de análise, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, massa de aproximadamente 6,0 mg, atmosfera de ar sintético com fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de 27 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se cadinhos de alumina. Esta análise foi realizada no LATECLIM (Laboratório de Tecnologias Limpas) da UFPE (Universidade Federal de Pernambuco), localizado em Recife/PE.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

As peneiras moleculares Al-SBA-15 foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30FEG (Fonte Field Emission), com um espectrofotômetro de energia dispersiva acoplada. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, localizado em Campina Grande/PB.

3.3.4 Dessorção à temperatura programada (DTP)

A análise qualitativa de acidez das amostras foi feita pela dessorção à temperatura programada (DTP). A amostra do catalisador sólido foi colocada dentro de um reator tubular de quartzo no formato de U dentro de um forno com sistema de programação de aquecimento. Inicialmente passou-se o gás He por um período de 20 min, numa vazão de 30 mL/s (pressão de 20 psi) até 100°C . Posteriormente, passou-se amônia por 20 min na mesma vazão e pressão de 30 psi (numa temperatura de 100°C). Em seguida, passou-se novamente He até o final da operação. A rampa de aquecimento consistiu em: de 0 a 100°C em 10 min, o sistema permaneceu a 100°C por 4 h. Após esse patamar a temperatura foi elevada

a 500°C em 1h e 20min onde permaneceu nesta temperatura por 1 hora. Esta análise foi realizada no LPG (Laboratório de Processamento de Gás) do CTGás – ER (Centro de Tecnologia do Gás e de Energias Renováveis), localizado em Natal/RN.

3.4 Técnica de caracterização do biodiesel

3.4.1 Cromatografia gasosa

A análise por cromatografia gasosa foi realizada para a determinação dos percentuais de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) nas amostras de biodiesel obtidas, sendo esta uma adaptação da Norma de Padronização Europeia EN 14113:2003, tendo como solvente o heptano e o heptadecanoato de metila (1 mg.ml⁻¹) como padrão de calibração interna. Para isto, foi utilizado um cromatógrafo a gás, de marca VARIAN, modelo CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CGFID) e uma coluna capilar de sílica fundida CP-WAX 52CB (CP8843) com dimensões de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. As determinações dos teores de ésteres (C) serão expressas em termos de percentual em massa a partir da equação 3:

$$C = \frac{(\Sigma A) - A_{EI} * \frac{C_{EI} * V_{EI}}{m}}{A_{EI}} * 100\% \quad (3)$$

Onde:

ΣA: total da área dos picos de etil ésteres entre C₁₄ a C₂₄;

A_{EI}: área do pico referente ao padrão interno;

C_{EI}: concentração em mg/mL da solução do padrão interno;

V_{EI}: volume em mL da solução do padrão interno;

m: massa em mg de amostra.

Foram utilizados, conforme a norma citada, uma massa de amostra de aproximadamente 250 mg e a concentração de 10 mg/mL num volume de 1 mL do

padrão heptadecanoato de metila. Esta análise foi realizada no LATECLIM (Laboratório de Tecnologias Limpas) da UFPE (Universidade Federal de Pernambuco), localizado em Recife/PE.

CAPÍTULO

4

Resultados e Discussões

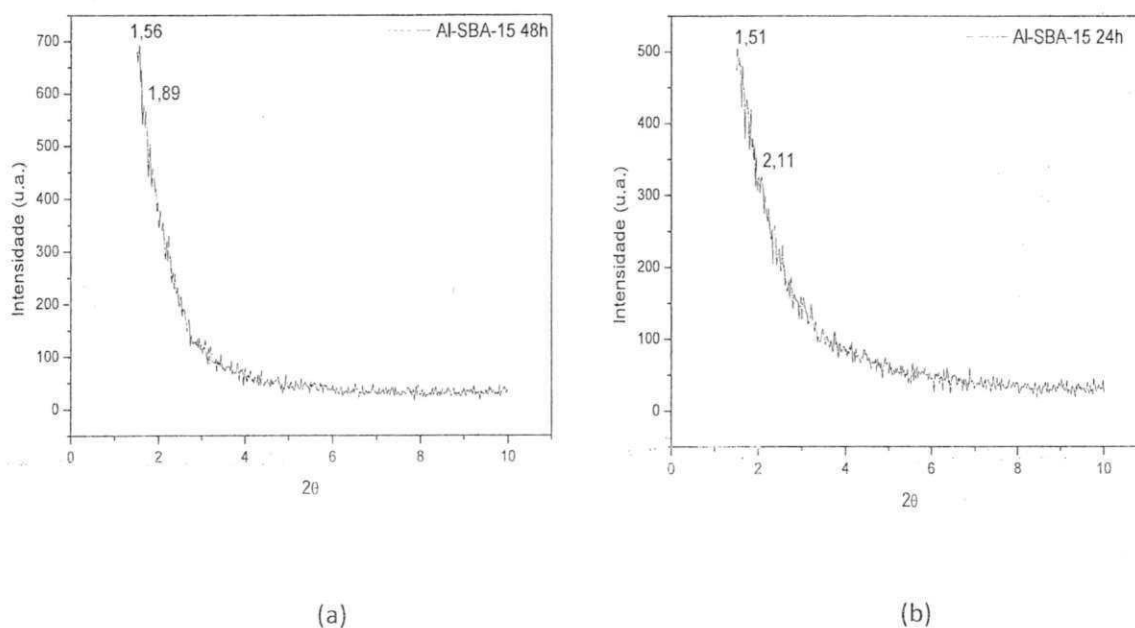
4. Resultados e Discussões

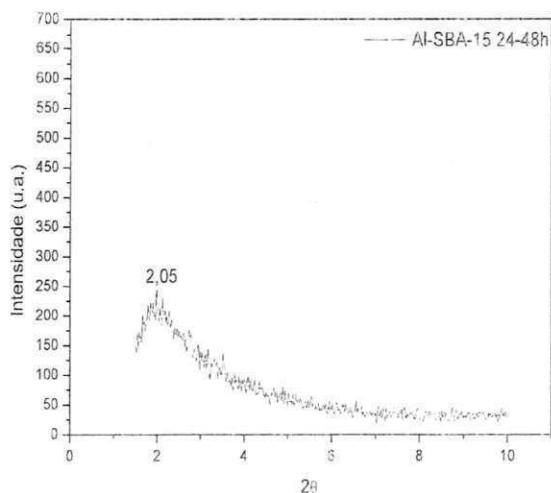
Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados referentes às caracterizações das peneiras moleculares Al-SBA-15 obtidas com razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 25, 35 e 50 (difração de raios-X, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e temperatura programada de dessorção) e os resultados do teste catalítico (cromatografia gasosa).

4.1 Difração de raios-X

Na rota A foi realizado um estudo da influência do ajuste do pH em função do tempo de síntese nas amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 25, através dos parâmetros cristalográficos em intervalos de tempo distintos. A Figura 17 mostra os difratogramas de raios-X das amostras que tiveram o seu pH controlado individualmente no tempo de síntese com: (a) 48h, (b) 24h e (b) 24-48h.

Figura 17 – Ajuste do pH em função do tempo - Rota A: (a) Al-SBA-15 48h, (b) Al-SBA-15 24h e (c) Al-SBA-15 24-48h.





(c)

Fonte: Dados da pesquisa.

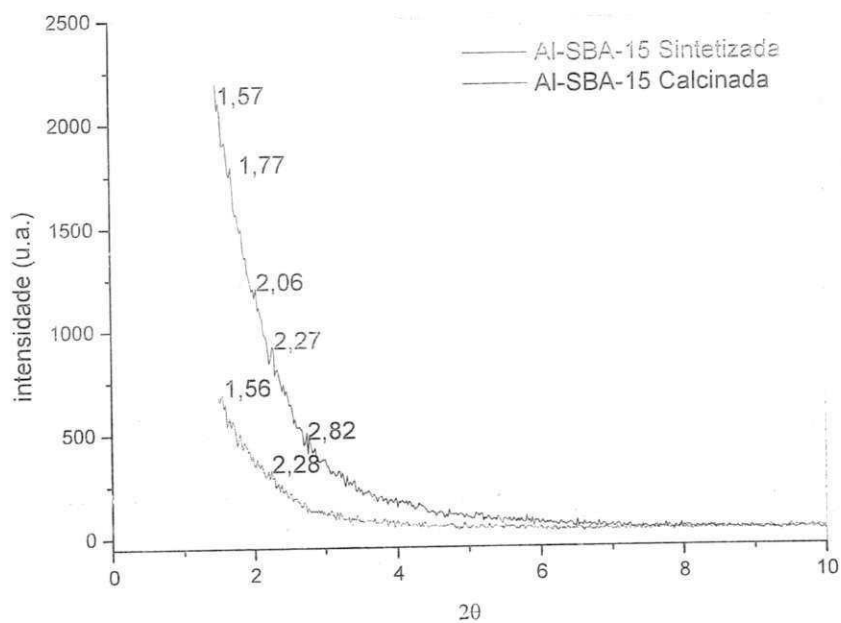
Através dos difratogramas (Figura 17) da peneira molecular Al-SBA-15 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 25 obtida não foi possível à visualização completa do pico de difração correspondente ao plano (1 0 0), pois este deve estar localizado em ângulos menores que 1,5. Entretanto, pode-se confirmar a obtenção da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 através do pico próximo a $2\theta = 1,5$ (ZHAOHUA *et al.*, 1999). Os picos apresentados referem-se aos tubos de sílica organizados na forma de uma estrutura de simetria hexagonal.

A amostra com seu pH controlado para 7,5 no intervalo de tempo de 48h (a) apresentou o pico de difração característico do material em $2\theta=1,56$ com uma maior intensidade. A amostra com pH controlado para 7,5 com 24h (b), apresentou picos característicos do material em $2\theta=1,51$, porém com menor intensidade. Observa-se que o controle do pH não favoreceu a organização cristalográfica da estrutura mesoporosa que teve seu pH ajustado para 7,5 nos intervalos de 24-48h (c).

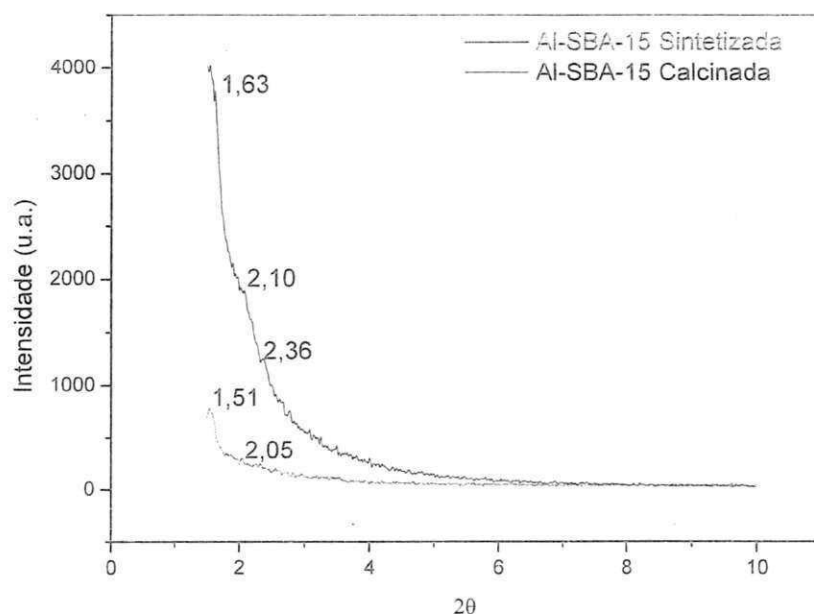
A partir dos dados obtidos através do estudo da influência do ajuste do pH na rota A em função do tempo, constatou-se que o tempo de controle mais apropriado é o de 48h. Baseado nesse dado realizou-se uma nova síntese utilizando aquecimento (rota B). A Figura 18 apresenta os difratogramas obtidos a partir da

rota A e da rota B, e das amostras sintetizadas e ativadas através do processo de calcinação.

Figura 18 – Difratomogramas das amostras: (a) Al-SBA-15 – Rota A e (b) Al-SBA-15 – Rota B.



(a)



(b)

Fonte: Dados da pesquisa.

A amostra da Al-SBA-15 rota B (Figura 18b) apresenta padrões de difração semelhantes, porém com intensidades diferentes, indicando a obtenção de distintos graus de ordenamento, sendo notória a formação da estrutura com um considerável ganho de cristalinidade.

O crescimento da fase de ordenamento hexagonal, além de diminuir a tensão superficial do sistema em construção, é governado pelas interações entre as paredes inorgânicas do cilindro micela-silicato na última etapa de envelhecimento, gerando um sistema bem organizado e termodinamicamente estável. As amostras calcinadas mantiveram a fase hexagonal do material e aumentou sua organização, mostrando que o processo de calcinação conseguiu remover o direcionador de estrutura.

A Lei de Bragg foi utilizada para calcular parâmetros cristalográficos das amostras Al-SBA-15 rota A e Al-SBA-15 rota B. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de parâmetros cristalográficos obtidos através da Difração de Raios-X das amostras Al-SBA-15 – rota A e Al-SBA-15 – rota B.

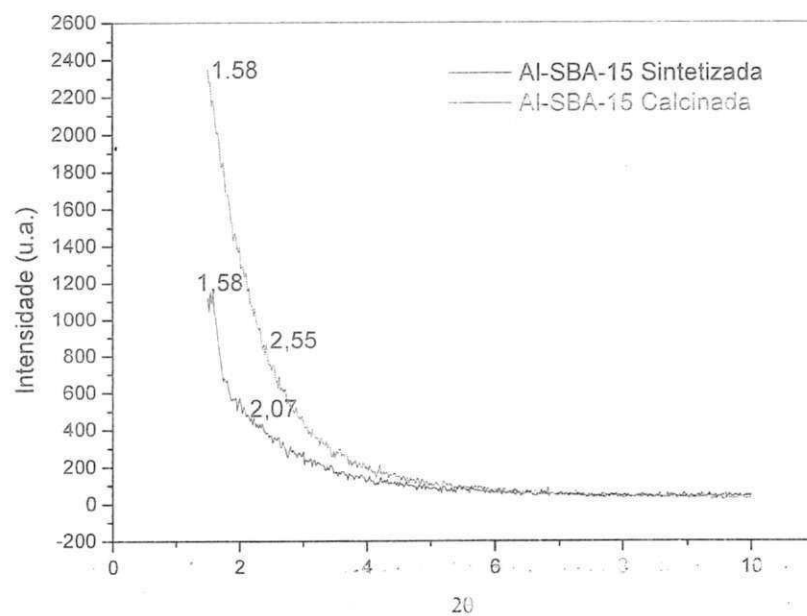
Amostras	2 θ	d ₁₀₀	a _H	Δa_H (%)
Al-SBA-15 – Rota A	1.56	56,64 Å	68,00 Å	13,35
Al-SBA-15 – Rota A Calcificada	1.57	56,28 Å	59,99 Å	
Al-SBA-15 – Rota B	1.51	58,51 Å	67,09 Å	20,38
Al-SBA-15 – Rota B Calcificada	1.63	54,20 Å	55,73 Å	

Fonte: Dados da pesquisa.

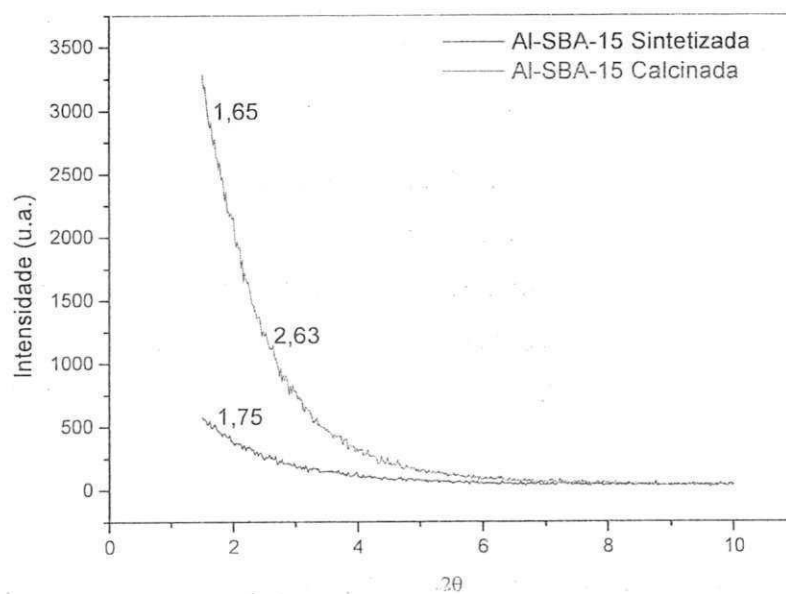
De acordo com a Tabela 4 foi observada uma contração após a calcinação de ambas as amostras. Este efeito pode ser atribuído ao aumento do grau de condensação dos grupos silanóis das peneiras moleculares Al-SBA-15 – rota A e Al-SBA-15 – rota B, devido à mudança no equilíbrio da reação de polimerização do silicato. O aquecimento conferiu uma maior organização cristalográfica ao material, já que auxiliou a completa dissolução do surfactante no meio reacional. Além disso, de acordo com Zhaohua *et al.*, (1999), a incorporação do alumínio na estrutura do silicato (SBA-15), através da síntese direta, foi beneficiada pelo ajuste do pH e provavelmente causou um decréscimo na ordem estrutural da amostra.

A partir do estudo do pH efetuado na rota A e da avaliação do aquecimento durante o processo de agitação realizado na rota B, realizou-se outras sínteses variando a razão SiO₂/Al₂O₃ (35 e 50), utilizando o controle de pH da rota A e o aquecimento da rota B. A Figura 19 mostra os difratogramas das peneiras moleculares Al-SBA-15 sintetizadas e calcinadas com razões de SiO₂/Al₂O₃ iguais a 35 (Figura 19a) e a 50 (Figura 19b), respectivamente.

Figura 19 – Difratomogramas das amostras: (a) Al-SBA-15 – 35 e (b) Al-SBA-15 – 50.



(a)



(b)

Fonte: Dados da pesquisa.

Verificou-se na Figura 19 (a e b) que o procedimento para retirada do direcionador ocluído (calcinação) não afetou a estrutura da Al-SBA-15 sintetizada, os picos correspondentes à fase hexagonal foram mantidos. Deve-se notar, também, que para a amostra calcinada ocorre um aumento na intensidade dos picos de difração e seu deslocamento para maiores ângulos. A remoção do direcionador durante o processo de calcinação leva a uma instabilidade estrutural e química do sistema poroso. Sem o preenchimento orgânico que desempenhava a função de um pilar para estrutura, ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, que tende a levar o sistema a contrair-se fisicamente. Por sua vez, as cabeças das micelas, positivamente carregadas, funcionavam como contra-íons para os grupos Si-O⁻ da estrutura. Com a sua remoção, os grupos Si-O⁻ precisam se reorganizar formando novas ligações entre siloxanas e também devem ocorrer a condensação dos grupos Si-OH, de modo a restabelecer o equilíbrio (CHENG *et al.*, 1997. *apud* SOUSA, 2009). Assim, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, aumentando a intensidade dos picos, e uma contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores (WANG *et al.*, 1998, KRUK *et al.*, 2000 *apud* SOUSA, 2009).

A Lei de Bragg foi novamente utilizada para calcular parâmetros cristalográficos das amostras Al-SBA-15 35 e Al-SBA-15 50. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados de parâmetros cristalográficos obtidos através da Difração de Raios-X das amostras Al-SBA-15 – 35 e Al-SBA-15 – 50.

Amostras	2 θ	d ₁₀₀	a _H	Δa_H (%)
Al-SBA-15 – 35	2.07	42,69 Å	49,29 Å	23,19
Al-SBA-15 – 35 Calcinada	2.55	34,65 Å	40,01 Å	
Al-SBA-15 – 50	1.65	53,55 Å	61,83 Å	6,05
Al-SBA-15 – 50 Calcinada	1.75	50,49 Å	58.30 Å	

Fonte: Dados da pesquisa.

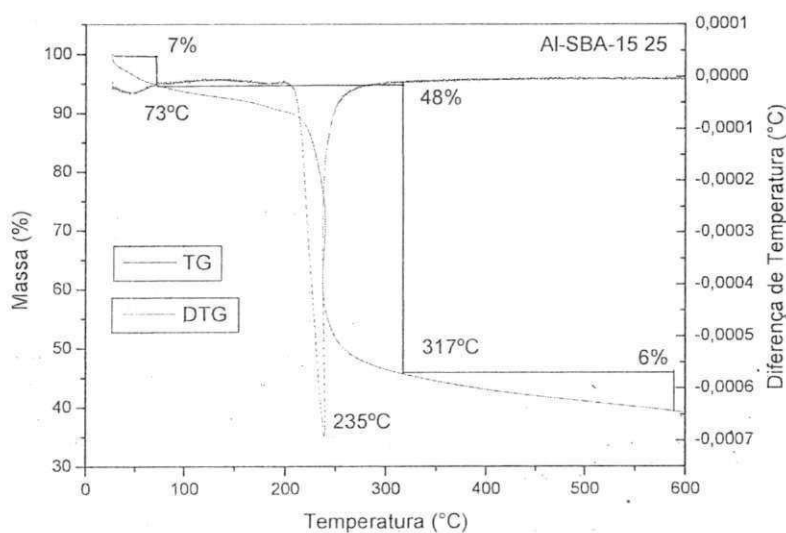
Pode-se observar que as amostras em estudo Al-SBA-15 com razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 35 e 50 (sintetizada e calcinada) apresentaram um pequeno aumento de a_H antes e após a calcinação. Isso justifica-se pela crescente polimerização das paredes, porém com o aumento na desordem do sistema em construção. Como a contração está relacionada à retirada do direcionador e à reestruturação das paredes, portanto pode-se concluir que existe uma grande quantidade de grupos silanóis, que devem aumentar com o tempo de síntese.

4.2 Análise térmica

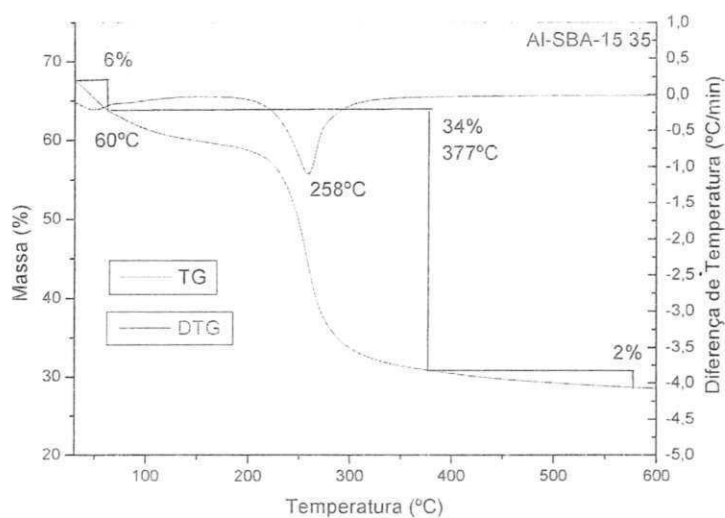
As análises termogravimétricas das peneiras moleculares foram realizadas com amostras não calcinadas. Esta técnica foi utilizada para determinar a temperatura de decomposição do direcionador estrutural.

As análises termogravimétricas realizadas nas peneiras moleculares Al-SBA-15 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 25, 35 e 50 podem ser visualizadas na Figura 20.

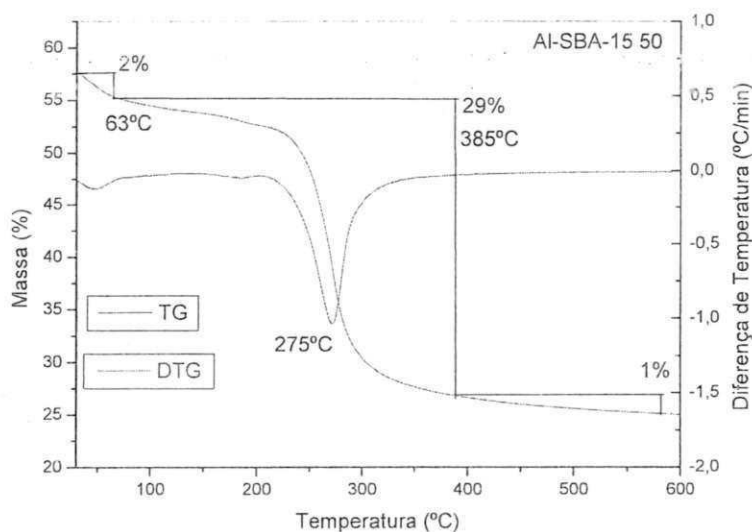
Figura 20 – Termograma da peneira molecular Al-SBA-15: (a) 25; (b) 35 e (c) 50.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Dados da Pesquisa.

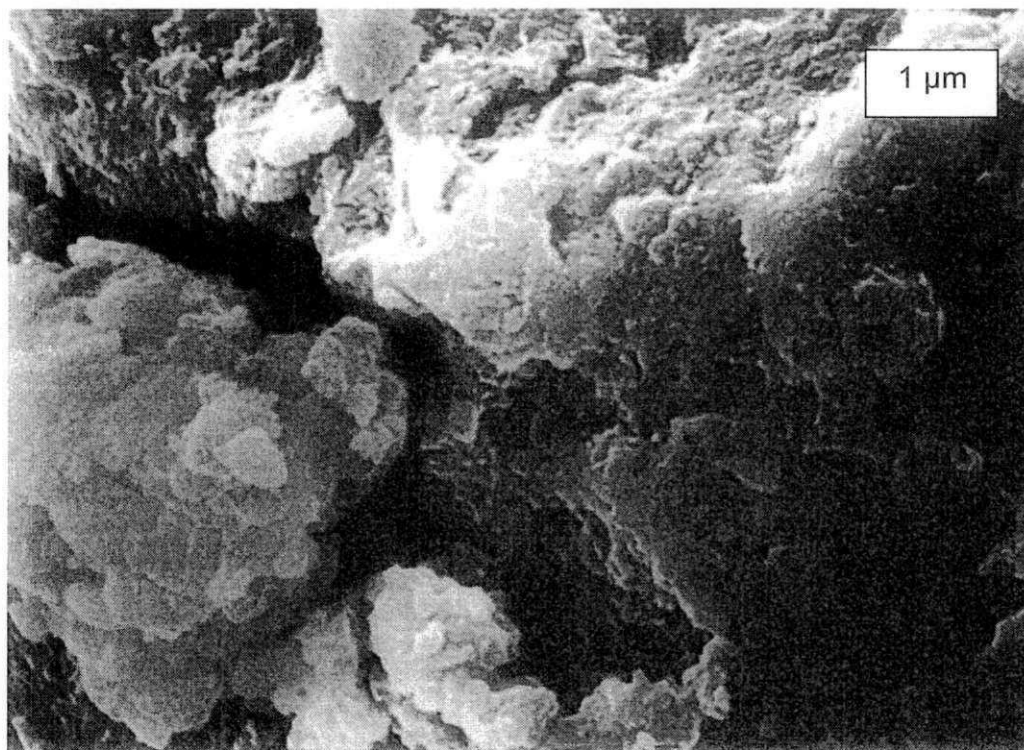
Através dos termogramas apresentados na Figura 20, pode-se observar que todas as amostras exibiram eventos onde ocorreram perdas de massa. O primeiro evento foi observado no intervalo compreendido entre as temperaturas de 60°C e 73°C, onde ocorreram as perdas de massa de 7%, 6% e 2%, para as amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25, 35 e 50, respectivamente, correspondentes à dessorção da

água fisissorvida. Entre 73°C e 385°C houveram perdas de 48%, 34% e 29% referentes a decomposição das cadeias alquila presentes nos poros da peneira molecular e relacionadas com a saída de moléculas do direcionador estrutural (P-123) (QUINTELLA, 2009). Acima de 385°C houve perdas de massa de perdas de 6%, 2% e 1%, referentes a combustão do direcionador estrutural e de compostos orgânicos residuais, resultantes de reações de desidroxilação na superfície do silicato (PEREIRA, 2009).

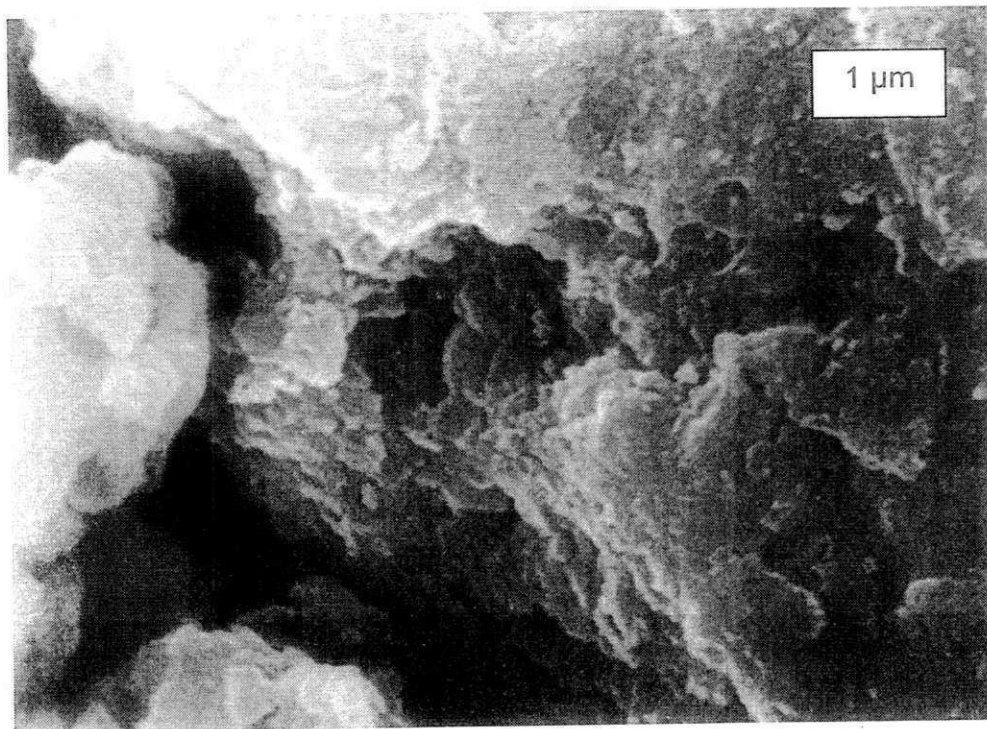
4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 21 apresenta as micrografias da peneira molecular Al-SBA-15 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, resultante das rotas A e B.

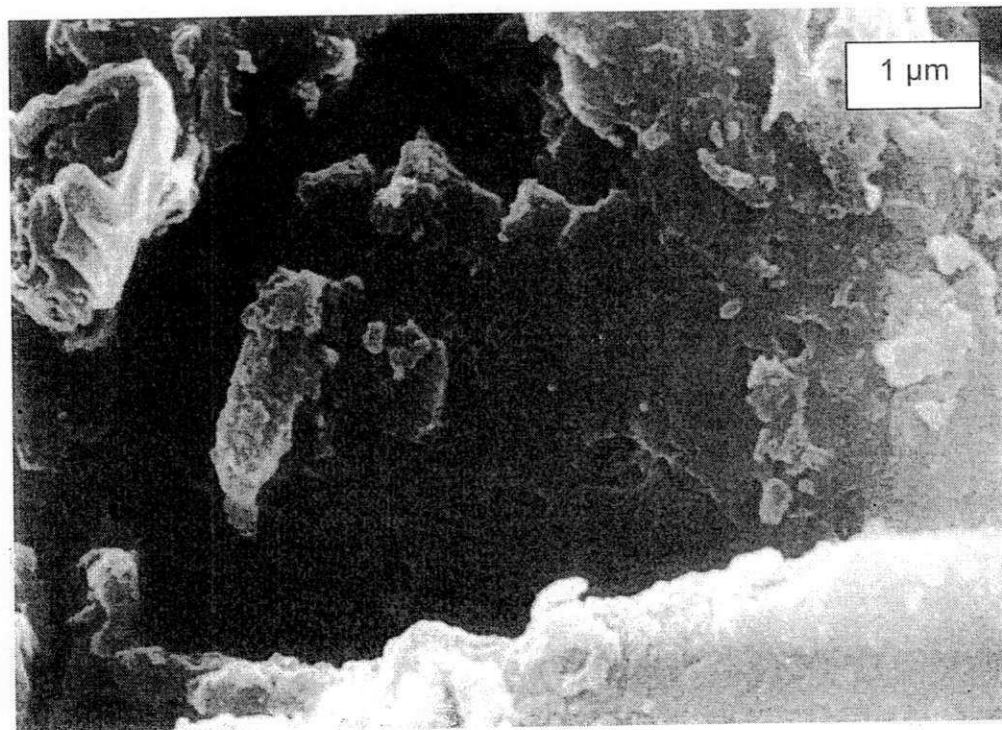
Figura 21 – Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras: (a) Al-SBA-15 – Rota A 5000x, (b) Al-SBA-15 – Rota A 10000x; (c) Al-SBA-15 – Rota B 5000x e (d) Al-SBA-15 – Rota B 10000x. Escala: 1 cm – 1µm



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando as micrografias na Figura 21 é possível a identificação de aglomerados de partículas sem morfologia definida e espaços vazios que caracterizam os canais na estrutura. A peneira molecular Al-SBA-15 – rota A apresentou tamanho médio de poros vazios de aproximadamente $6,66\mu\text{m}$. Enquanto que a peneira molecular Al-SBA-15 – rota B apresentou uma superfície menos porosa. O tamanho médio de poros encontrados na estrutura foi de $9,33\mu\text{m}$. Observou-se também que independente do procedimento utilizado para a síntese das peneiras moleculares as amostras apresentaram uma morfologia semelhante. O controle de pH e o aquecimento no método de síntese não causaram mudanças na estrutura do material.

A Figura 22 apresenta as micrografias da peneira molecular Al-SBA-15 sintetizada utilizando a rota B, com razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais à 35 e 50, respectivamente.

Figura 22 – Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras: (a) Al-SBA-15 – 35 5000x, (b) Al-SBA-15 – 50 5000x.



(a)



(b)

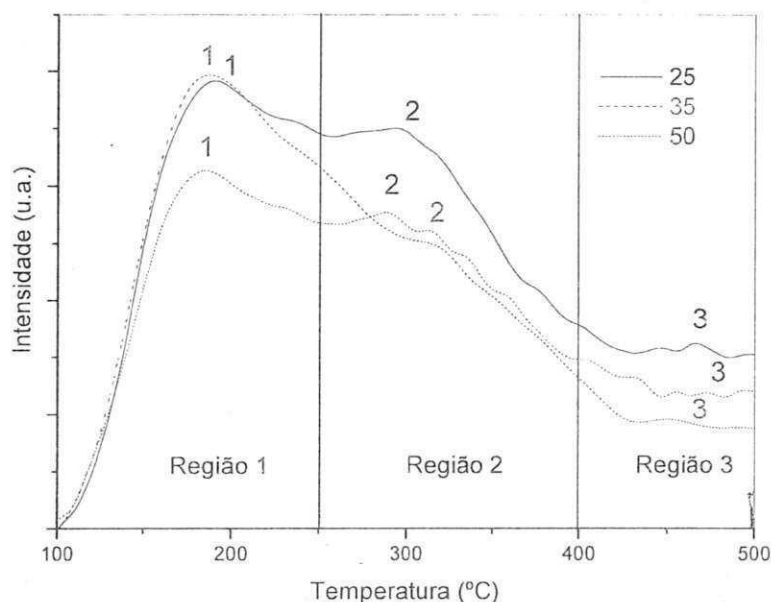
Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 22 apresentou imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras da peneira molecular Al-SBA-15 calcinada com razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 35 e a 50. Através das micrografias da Al-SBA-15 calcinada com ampliação de 5000x revelou-se que a morfologia das partículas para os materiais mesoporosos é variável. Observou-se que a amostra é constituída de partículas que formam agregados irregulares que, medidos na Figura 22a e 22b, apresentaram tamanho na faixa de 5,76 e 4,38 μm , respectivamente.

4.4 Dessorção à temperatura programada (DTP)

As curvas de DTP das peneiras moleculares Al-SBA-15 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25, 35$ e 50 serão mostradas na Figura 23.

Figura 23 – DTP da Al-SBA-15 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25, 35$ e 50.



Fonte: Dados da Pesquisa.

É possível perceber que o gráfico apresentou picos em três regiões distintas, o que caracteriza a força dos sítios ácidos presentes no material nos intervalos de temperatura compreendidos entre 98 a 250°C (região 1) o que corresponde aos sítios fracos de Lewis, devido aos grupos hidroxila presentes na superfície da

peneira molecular. O pico entre 250 e 400°C (região 2) é atribuído aos sítios com acidez moderada, e o pico presente entre 400 e 500°C é atribuído aos sítios ácidos fortes, que são chamados de sítios de Bronsted (SHAH *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*, 1998).

De acordo com a Figura 23, pôde-se quantificar o volume desorvido de NH₃ referente aos três picos apresentados das amostras de Al-SBA-15 com razões de SiO₂/Al₂O₃ iguais a 25, 35 e 50. O volume de amônia desorvida e os picos das respectivas temperaturas de desorção podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Temperaturas e volumes de NH₃ das amostras de Al-SBA-15 com razões SiO₂/Al₂O₃ = 25, 35 e 50.

Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃	T (°C) 1	Vol. des. (mL/g).	T (°C) 2	Vol. des. (mL/g).	T (°C) 3	Vol. des. (mL/g).	Vol. des. total (mL/g)
25	189,5	3,77012	294,6	4,63958	465,2	2,17988	10,58958
35	181,4	4,81396	309,8	2,82777	491,4	0,89411	8,53854
50	184,6	3,11831	289,1	3,78630	489,7	1,43577	8,33938

Fonte: Dados da pesquisa

Na Tabela 6 verificou-se que a quantidade total de NH₃ desorvida apresentada foi maior para a amostra com razão SiO₂/Al₂O₃ = 25, seguida pela 35 e 50.

De acordo com as curvas de DTP e pelas temperaturas em que ocorreram desorção de NH₃, pode-se observar uma distribuição heterogênea de força ácida e que a acidez total aumenta com o teor de alumínio.

Os estudos realizados por Shah *et al.* (2005) compararam a acidez de materiais do tipo Al-SBA-15 e Sn-SBA-15 e mostraram que o TPD de NH₃ apresentou um padrão de desorção amplo indicando uma grande distribuição de diferentes tipos de sítios ácidos.

Gómez-Casalilla *et al.* (2007) estudaram a acidez dos materiais Al-SBA-15 por meio da DTP, que fornece informações sobre a acidez total dos sólidos. O amônio é uma molécula sonda adequada devido ao seu pequeno tamanho e basicidade elevada, o que permite que ela possa interagir com o maioria dos sítios ácidos. Assim, a quantidade de amônio desorvido em algumas temperaturas

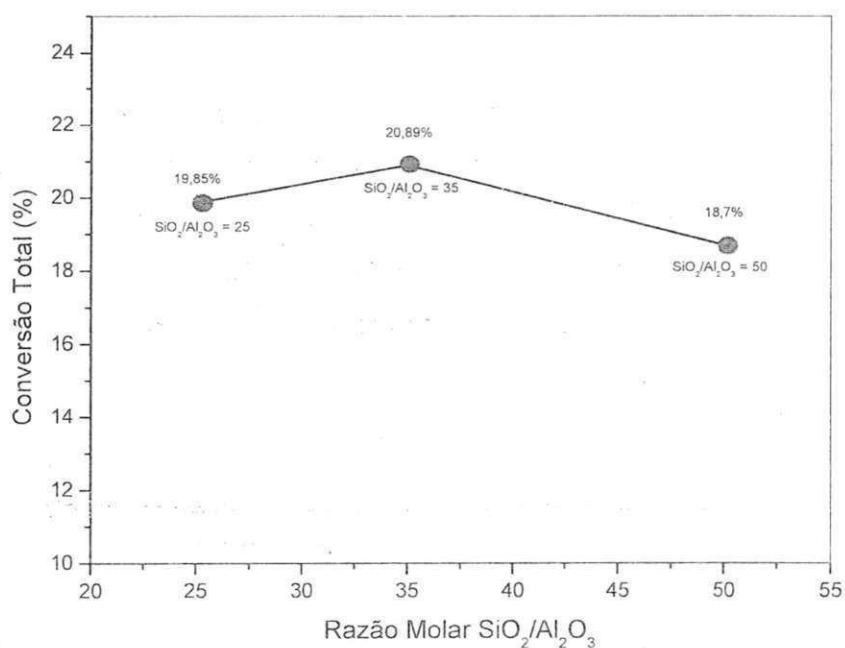
características é tomada como uma medida do número de sítios ácidos, enquanto que a gama de temperaturas em que o amônio é dessorvido é um indicador da força dos sítios ácidos.

Os estudos realizados por Venezia *et al.* (2010) indicam que o número de sítios disponíveis para quimissorção de NH_3 aumenta com o aumento da percentagem de alumínio no material híbrido Al/MCM-41. A substituição isomórfica de Si por Al produz sítios ácidos de Bronsted devido à formação de pontes do grupo Si-(OH)-Al. Ao mesmo tempo a acidez de Lewis associada aos cátions Al^{3+} coordenativamente insaturados é também formada.

4.1 Teste catalítico: Reação de Transesterificação

A Figura 24 mostra a curva de conversão dos triglicerídeos oriundos do óleo de soja em função das razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25, 35 e 50), das peneiras moleculares Al-SBA-15 utilizadas como catalisadores, durante 120 minutos de reação a temperatura de 200°C , com razão molar óleo/álcool 1:12 e 1% de catalisador

Figura 24 – Curva de conversão (%) dos triglicerídeos utilizando como catalisadores as peneiras moleculares Al-SBA-15 com razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25, 35 e 50.

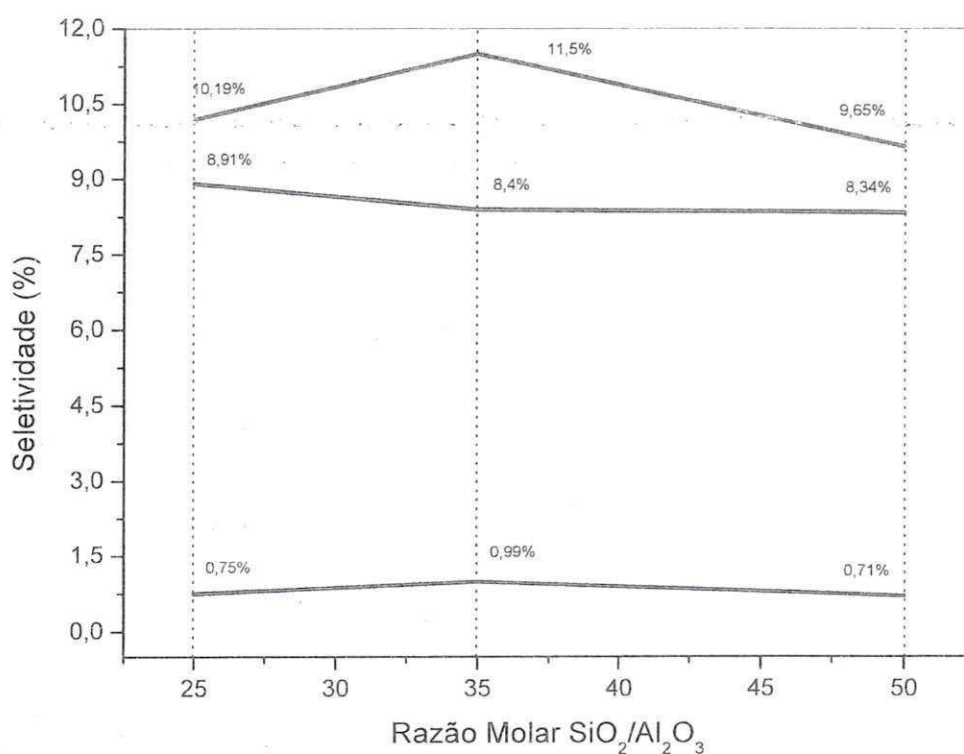


Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando a curva de conversão, é possível perceber que a peneira molecular com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35 apresentou uma conversão mais elevada, obtendo 20,89% seguida de 19,85% e 18,7% para as de 25 e 50, respectivamente.

A Figura 25 mostra a seletividade a produtos (ésteres etílicos, monoglicerídeos e diglicerídeos) em função das razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25, 35 e 50) das peneiras moleculares Al-SBA-15 utilizadas como catalisadores durante 120 min de reação.

Figura 25 – Seletividade a produtos em função das razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25, 35 e 50) das peneiras moleculares Al-SBA-15 utilizadas como catalisadores.



Fonte: Dados da pesquisa.

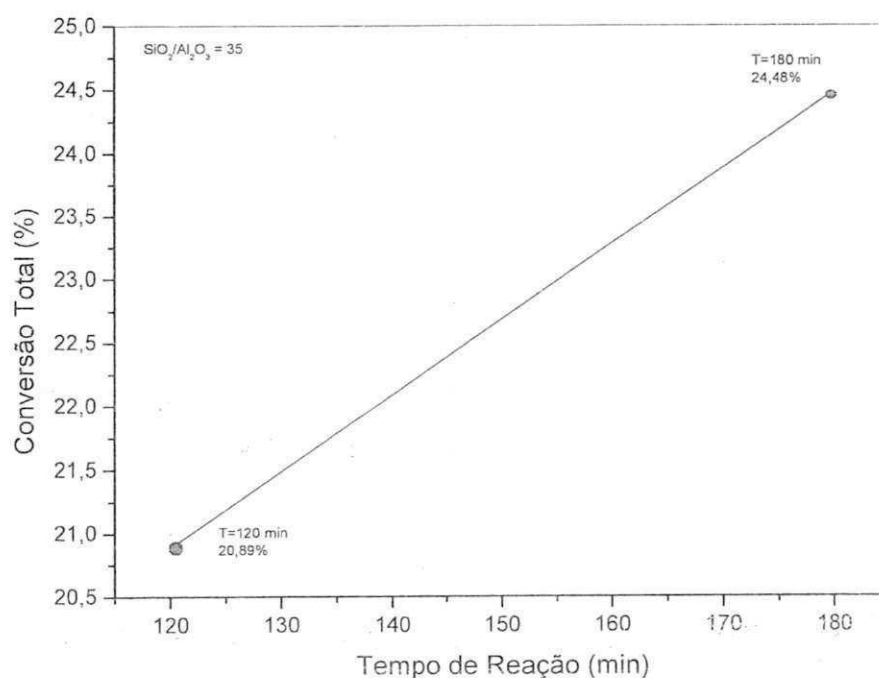
A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35 apresentou uma maior seletividade a conversão em ésteres etílicos, obtendo 11,5% seguida por 10,19% e 9,65% para os catalisadores com razões de 25 e 50, respectivamente.

Com relação à seletividade aos diglicerídeos, as conversões não apresentaram variações consideráveis para as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25, 35 e 50 obtendo 8,91%, 8,4% e 8,34%, respectivamente. Já com relação aos monoglicerídeos, a peneira molecular Al-SBA-15 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 35 apresentou maior conversão, obtendo 0,99%, seguidos de 0,75% da razão 25 e 0,71% da razão 50.

Diante dos resultados analisados, decidiu-se repetir a reação de transesterificação para a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35, já que esta razão mostrou uma maior conversão de ésteres etílicos e em monoglicerídeos, aumentando o tempo de reação de 120 para 180 minutos e utilizando a mesma temperatura.

A Figura 26 mostra a conversão dos triglicerídeos oriundos do óleo de soja em diferentes tempos de reação, de 120 e 180 minutos, utilizando como catalisador a peneira molecular Al-SBA-15 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 35.

Figura 26 – Conversões (%) em ésteres etílicos sobre a peneira molecular com razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35 com tempos de 2h e 3h.

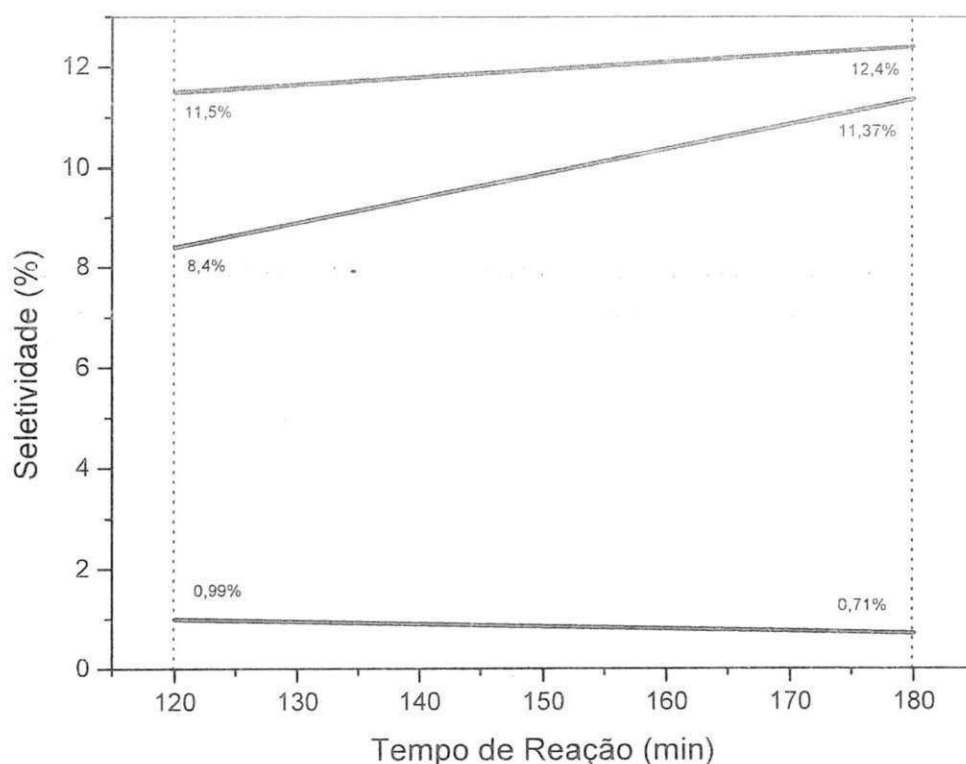


Fonte: Dados da Pesquisa.

De acordo com a Figura 26, verificou-se que com o aumento do tempo da reação, a conversão total aumentou de 20,89% para 24,48%.

A Figura 27 mostra a seletividade a produtos (ésteres etílicos, monoglicerídeos e diglicerídeos) em função da razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 35 das peneiras moleculares Al-SBA-15 utilizadas como catalisadores no tempo de 120 à 180 min de reação.

Figura 27 – Seletividade (%) sobre a peneira molecular com razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35 com tempo de 120 à 180 min.



Fonte: Dados da Pesquisa.

De acordo com a Figura 27, verificou-se que com o aumento do tempo da reação, aumentou a seletividade à ésteres etílicos e aos diglicerídeos, como também, foi observada uma diminuição na seletividade de monoglicerídeos, passando de 0,99% para 0,71%. Este fato pode ser atribuído ao processo de transesterificação utilizando etanol que consiste em reações consecutivas e reversíveis, onde a primeira etapa consiste na conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma

molécula de éster etílico para cada etapa anterior (QUESSADA, 2010). Esta reação é catalisada por ácidos de Bronsted, preferencialmente por ácidos sulfônicos e sulfúricos. Estes catalisadores mostram alto rendimento em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas, requerendo temperaturas acima de 100°C e mais de duas horas para alcançar uma conversão satisfatória (RODRIGUES, 2008).

Outro fator que pode vir a justificar este rendimento são às limitações difusionais sofridas pelos ésteres etílicos nos poros da peneira molecular Al-SBA-15, já que a superfície desses materiais heterogêneos exibe alguns pontos hidrofóbicos, que são essenciais para promover a adsorção preferencial de triglicerídeos, como também pela adsorção de subprodutos intermediários polares, como o glicerol e a água, dificultando o processo de separação, causando assim a desativação dos sítios ativos presentes na superfície do catalisador (SIVASAMY *et al.*, 2009; GARCIA, 2006).

As conversões obtidas dos ésteres etílicos podem estar relacionadas às reações paralelas de hidrólise dos triglicerídeos ou do éster formado, o que gera ácidos graxos reduzindo a conversão em ésteres monoalquílicos e aumentando assim a acidez do biodiesel (GARCIA, 2006).

CAPÍTULO

5

Conclusões

5. Conclusões

Diante dos difratogramas obtidos verificou-se que o ajuste de pH durante o processo de síntese da peneira molecular Al-SBA-15, resultantes da rota A, influenciou na organização cristalográfica do material. Dos intervalos utilizados para o ajuste do pH, o que apresentou melhor cristalinidade foi o de 48h. Baseado nestes dados realizou-se um novo procedimento de síntese com a utilização de aquecimento, rota B.

Analisando os parâmetros cristalográficos, das peneiras moleculares resultantes dos dois procedimentos de síntese (rotas A e B) verificou-se que a síntese realizada com aquecimento (rota B), resultou em um material com uma estrutura mais cristalina e que após o processo de calcinação apresentou maior contração 20,38%. As micrografias apresentaram aglomerados de partículas com morfologia indefinida.

As peneiras moleculares Al-SBA-15 com razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 35 e a 50 que foram sintetizadas utilizando o controle de pH com 48h e a rota B, foram obtidas com sucesso, e suas fases foram mantidas após o processo de calcinação. Isso pôde ser comprovado através das análises dos parâmetros cristalográficos que mostraram um pequeno aumento do a_H antes e após a remoção do direcionador (calcinação), o que comprova que os materiais obtidos são organizados estruturalmente.

As micrografias eletrônicas de varredura mostraram que as peneiras moleculares Al-SBA-15 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ e 50) analisadas possuem em sua superfície aglomerados de partículas de tamanho variável, mostrando morfologias irregulares.

As análises de dessorção a temperatura programada (DTP) mostraram que a razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 25 apresentou maior volume dessorvido de amônia o que representa maior força ácida seguido pelas razões de 35 e 50, resultado que pôde ser confirmado através das análises térmicas.

A peneira molecular Al-SBA-15 obtida e caracterizada foi avaliada na promoção da reação de transesterificação etílica do óleo de soja, exibindo atividade catalítica para a conversão em ésteres etílicos, monoglicerídeos e diglicerídeos. A peneira molecular Al-SBA-15 com razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 35 apresentou uma maior conversão com o tempo de 120 min de reação e a temperatura de 200°C (20,89%). Com o aumento de tempo de reação foi obtido uma maior conversão (24,48%).

De acordo com a norma europeia EN 14103:2003 os produtos obtidos nas reações de transesterificação não podem ser especificados como biodiesel, pois não apresentaram conversões superiores a 97%.

CAPÍTULO 6



Sugestões

6. Sugestões

- Melhorar as condições ácidas da peneira molecular Al-SBA-15;
- Avaliar a influência das variáveis, tempo e temperatura, através do planejamento estatístico;
- Promover a reação de transesterificação utilizando a peneira molecular Al-SBA-15 com outras fontes lipídicas renováveis;
- Avaliar a desativação dos catalisadores na reação de transesterificação de óleos vegetais;
- Utilizar a Al-SBA-15 como adsorvente na purificação do biodiesel puro.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

7. Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal do biodiesel**. Levantamento 2011–2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=14498&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1264217063239>>. Acesso em: 15 jan. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/marco/ranp%207%20-%202008.xml>. Acesso em: 12 fev. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 15, de 22 de junho de 2007**. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 12 fev. 2012.

ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biocombustíveis**. Fortaleza–CE. Programa de Pós-Graduação em Química. UFC, 2008. Tese de Doutorado, 129 p.

ALMEIDA, K. Y. M.; SILVA, R. M.; OLIVEIRA, P. G. P.; FERREIRA, C. M.; GONZALEZ, W. A. **Transesterificação de Óleo de Soja Catalisada por Heteropolícompostos**. In: II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel. Brasília, 2007.

BALLAMINUT, C. E. C. **Cultura do Algodão**. Disponível em: <http://www.algodao.agr.br/cms/index.php?option=com_content&task=view&id=73&Itemid=132>. Acesso em: 19 abr. 2012.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. **Prospects of Biodiesel Production From Vegetable Oils in India**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, p. 363–378, 2005.

BARUFI, C.; PAVAN, M. O.; SOARES, M. Y. **Biodiesel e os dilemas da inclusão social**. In: *As novas energias no Brasil. Dilemas da inclusão social e programas de governo*. Célio Bermann (Org.). Rio de Janeiro: Fase, 2007.

BECK, J. S.; VARTULLI, J.C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating.** In: *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834–10843, 1992.

BHANGEA, P.; BHANGEA, D. S.; PRADHANA, S.; RAMASWAMYD, V. **Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity.** In: *Applied Catalysis A: General*, v. 400, p. 76–184, 2011.

BOEY, P. L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. **Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review.** In: *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 15–22, 2011.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 22 jan. 2010.

BRITO, A.; BORGES, M. E.; OTERO, N. **Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil.** In: *Energy Fuels*, v. 21, p. 3280, 2007.

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

CÂMARA, G. M. S. **Potencial da cultura da soja como fonte de matéria-prima para o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.** In: *Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel*. Piracicaba: ESALQ, p. 123–153, 2006.

CAMPOS, I. **Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil.** *Revista de Ecologia do Século 21*, Rio de Janeiro, v. 80, 2003. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em: 23 jul. 2012.

CANDEIAS, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias.** João Pessoa–PB. Programa de Pós-Graduação em Química. UFPB, 2008. Tese de Doutorado, 99 p.

CARMO JR., A. C.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; FILHO, G. N. **Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41**. In: *Fuel*, v. 88, p. 461–468, 2009.

COUTINHO, A. C. S. L. S. **Hidrodessulfurização de frações de petróleo sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 modificados com cobalto e molibdênio**. Natal–RN. Programa de Pós-Graduação em Química. UFRN, 2006. Tese de Doutorado, 135 p.

DAVIS, M. E. **Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts**. In: *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 1675–1683, 1992.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification**. In: *Energy Convers Manage*, v. 50, p. 923, 2009.

DUFEY, A. **Biofuels Production, Trade and Sustainable Development: Emerging Issues**. In: International 165 Institute for Environment and Development, London. 2006. Disponível em: <<http://www.iiied.org/pubs/display.php?o=1550411ED&n=10&l=609&c=energy/mining>>. Acesso em: 15 mai. 2012.

ESTERMANN, M.; MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C.; MERROUCHE, A.; KESSLER, H. **A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening**. In: *Nature*, v. 352, p. 320–323, 1991.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linoleic acid methyl ester contents**. CEN, EN 14103, 2003.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. **Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability**. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 1314–1324, 2011.

FERREIRA, J. F. M.; BAUMGARTNER, T. R. S.; ARROYO, P. A. **Hidroisomerização de n-hexadecano sobre Pt/Al-SBA-15**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia–MG, 2009.

FILHO, A. A. S. **Produção de Biodiesel pela Transesterificação Alcalina Homogênea do Óleo de Soja com Metanol Utilizando Irradiação de Microondas**.

Seropédica–RJ. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRRJ, 2009. Dissertação de Mestrado, 69 p.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Campinas–SP. Programa de Pós-Graduação em Química. UNICAMP, 2006. Dissertação de Mestrado, 120 p.

GARCÍA-SANCHO, C.; MORENO-TOST, R.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J-L. A.; MAIRELES-TORRES, P. **Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production**. In: Applied Catalysis B: Environmental v. 108–109, p. 161–167, 2011.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D. E.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. In: Quim. Nova, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I. AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. **Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace**. In: Appl. Thermal Eng., v. 23, p. 285–293, 2003.

GIANETTO, G., MONTES, A., RODRÍGUEZ, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2ª ed., Caracas, Ediciones Innovación Tecnológica, 2000.

GOMES, M. S. G. **Contributo da análise de ciclo de vida da beterraba sacarina e do cardo como fonte de biomassas nacionais**. Lisboa. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia do Ambiente. Universidade Nova de Lisboa, 2010. Dissertação de Mestrado, 69 p.

GÓMEZ-CAZALILLA, M.; MÉRIDA-ROBLESA, J. M.; GURBANIB, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLO, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. **Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica**. In: Journal of Solid State Chemistry, v. 180, p. 1130–1140, 2007.

ISLAMA, A.; TAUFIQ-YAPB, Y. H.; CHI-MING, C.; ENG-SENG, C.; RAVINDRAA, P. **Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production**. In: Process Safety and Environmental Protection, v. 58, p. 14, 2012.

JANAUN, J.; ELLIS, N. **Perspectives On Biodiesel As A Sustainable Fuel**. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 1312–1320, 2010.

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.** In: *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, p. 199–205, 2011.

LAURINDO, J. C.; BUSSYGUIN, G. In: *Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária, Londrina-PR, 1999*, p. 237.

LEITE, C. E. T.; ANTUNES JÚNIOR, A. U.; SILVA, A. S.; PEREIRA, K. R. de O.; CARVALHO, M. W. N. C. **Avaliação de catalisador silicoaluminofosfático na reação de esterificação do óleo de soja.** In: *Anais 8º Encontro Nacional de Catálise – Regional 1, Natal, 2010*.

LEUNG, D., GUO, Y. **Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production.** In: *Fuel Process Technology*, v. 87, p. 883–890, 2006.

LIMA, L. N. **Obtenção de Biodiesel a partir da Mistura de Óleos de Milho e Algodão Usando Catalisador Homogêneo e Heterogêneo.** Campina Grande-PB. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFCG, 2008. Dissertação de Mestrado, 93 p.

LUAN, Z., HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; KEVAN, L. **Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves.** In: *Chem. Mater.* v. 11, p. 1621–1627, 1999.

LUAN, Z.; HE, H.; CHENG, C. F.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J. J. In: *Phys. Chem.*, v. 99, p. 1018, 1995.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise.** In: *Quim. Nova*, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

LUZ JR. G. E.; MELO, A. C. R.; LIMA, S. H.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR., V. **Desidratação de etanol sobre material nanoestruturado do tipo La-SBA-15.** In: *Quim. Nova*, v. 33, n. 8, p. 1646–1648, 2010.

MACEDO, I. C.; **Greenhouse Gás Emissions and Energy Balances in Bio-Ethanol Production and Utilization in Brazil.** In: *Biomass and Bioenergy*. v. 14, p. 77–81, 1998.

MAGALHÃES, J. B. T. **Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise Básica para a Produção de Chalconas**. Rio de Janeiro–RJ. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRRJ, 2006. Dissertação de Mestrado, 52 p.

MARTENS, J. A.; JANSENS, C.; GROBET, P. J.; BEYER, H. K. E.; JACOBS, P. A. **Isomorphic Substitution of Silicon in SAPO-37**. In: *Zeolites: Facts, Figures, Future*. Proc. 8th Int. Zeolite Conference, Amsterdam, (P.A. Jacobs e R.A. Van Santen, eds.), Stud. Surf. Sci. Catal, 49A, p. 215, 1989.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Structure Types**, 3rd. ed. revised; Butterworth-Heineman&Co.: Guildford, 1992.

MELO JÚNIOR; C. A. R. **Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas**. Aracajú–SE. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UNIT, 2008. Dissertação de Mestrado, 71 p.

MELONI, D.; MONACI, R.; ZEDDE, Z.; CUTRUFELLO, M. G.; FIORILLI, S.; FERINO I. **Transesterification of soybean oil on guanidine base-functionalized SBA-15 catalysts**. In: *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 102, p. 505–514, 2011.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, Programa brasileiro de biocombustíveis: rede brasileira de biodiesel - PROBIODIESEL. Brasília, 2002.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. In: *Quim. Nova*, v. 32, n. 2, São Paulo, 2009.

MOURA, B. S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica**. Seropédica–RJ. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRRJ, 2009. Dissertação de Mestrado, 141 p.

MUKADDES, C.; BURCU, A.; YILMAZ, A.; UNER, D. **Synthesis and Characterization of Co-Pb/SBA-15 Mesoporous Catalysts**. In: *Turk J Phys.*, v. 29, p. 287–293, 2005.

OURIQUES, G. R. **Estudo da interação entre Moléculas Anfífilicas e Água no Sistema Binário APFO/H₂O por Métodos Computacionais**. In: 3^a Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão – UFSC, 2003.

PARENTE, E. J. S.; SANTOS JUNIOR, J. N.; PEREIRA, J. A. B.; PARENTE JUNIOR, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Tequio, 68 p., 2003.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, Caracterização e Avaliação Catalítica do Aluminossilicato Mesoestruturado Al-MCM-41 na Transesterificação de Óleos Vegetais**. João Pessoa-PB. Programa de Pós-Graduação em Química. UFPB, 2010. Dissertação de Mestrado, 93 p.

PERES, J. R. R.; BELTRÃO, N. E. M. **O futuro da Indústria: Biodiesel. Oleaginosas para biodiesel: situação atual e potencial**. Brasília, v. 14, p. 67–82, 2006.

PINTO, A. C. **Biodiesel: An Overview**. In: J. Braz. Chem. Soc., v. 16, n. 6B, p. 1313–1330, 2005.

POUBEL, W. M.; SOUSA, R. C.; COSTA, D. R.; MAGALHÃES, J. B. T.; FERNANDES, L. D. **Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 Ativas Em Catálise Básica**. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. UNICAMP, 2005.

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**. In: Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol. 6, N. 11, Pág. 10, 2010.

QUINTELLA, S. A.; SABOYA, R. M. A.; SALMIN, D. C.; NOVAES, D. S.; ARAÚJO, A. S.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; CAVALCANTE JR., C. L. **Transesterification of soybean oil using ethanol and mesoporous silica catalyst**. In: Renewable Energy, v. 38, p. 136–140, 2012.

RIBEIRO, M. F.; PEIXOTO, J. A. A.; SOUZA, C. G. O. **Biodiesel no Contexto do Desenvolvimento Sustentável: Um Estudo Exploratório**. In: XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro, 2008.

RODRIGUES, V. **Desenvolvimento de nova tecnologia para a produção de biodiesel em meio ácido com indução por micro-ondas**. Cuiabá-MS. Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental. UFMS, 2008. Dissertação de Mestrado, 93 p.

RUSSEL, J. B., **Química Geral**. v. 2. São Paulo: Makron Books, 1994.

SANTOS, F. R., FERREIRA, J. C. N., COSTA S. R. R. **Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas**. In: *Química Nova*, v. 21, p.560-563, 1998.

SANTOS, H. C. C.; RANGEL, J. H. G.; PESSÔA, P. A. P.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. **Preparação de catalisadores heterogêneos à base de SnO₂ dopados com Ni**. In: *II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica*. João Pessoa, 2007.

SCHOLZ, V.; SILVA, J. N. **Review: Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel**. In: *Biomass And Bioenergy*, v. 32, p. 95–100, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**. In: *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SHAH, P.; RAMASWAMY, A. V.; RAMASWAMY, V. **Influence of Sn and Al Metal Sources on Post-synthesis Modification of mesoporous SBA-15 Molecular Sieves**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 158, p. 566–572, 2005.

SILVA, A. A.; **Atividade Catalítica em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos na Produção do Biodiesel Utilizando a Reação de Transesterificação a partir do Óleo de Soja**. Campina Grande–PB. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFCG, 2008. Dissertação de Mestrado, 89 p.

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

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. **Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível**. In: *Ciência Rural*, v. 38, n. 3, 2008.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S.; MIERTUS, S. **Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils**. In: *ChemSusChem*, v. 2, p. 278–300, 2009.

SOUSA, A. **Híbridos de Gel Polimérico em Sílica Mesoporosa Estruturalmente Ordenada para Liberação Controlada de Fármacos**. Belo Horizonte–MG.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFMG, 2009. Tese de Doutorado, 159 p.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de Catalisadores (Co/MCM-41) Destinados à Reação de Fischer-Tropsch.** Campina Grande–PB. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. UFCG, 2009. Tese de Doutorado. 163 p.

SOUZA, K. C.; MOHALLEM, N. D. S.; SOUSA, E. M. B. **Magnetic nanocomposites: potential for applications in Biomedicine.** In: *Quim. Nova*, v. 34, p. 10, 2011.

STUCKY, G. D.; HUO, Q.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F.; SCHACHT, S.; VOIGT-MARTIN, I. G.; SCHÜTH, F. **Directed synthesis of organic / inorganic composite structures.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 105, p. 3–28, 1997.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oil chemistry.** In: *Quim. Nova*, v. 30, p. 3, 2007.

VENEZIA, A. M.; MURANIA, R.; PAROLA, V. B.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.-L. G. **Post-synthesis alumination of MCM-41: Effect of the acidity on the HDS activity of supported Pd catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 383, p. 211–216, 2010.

VIEIRA, A. C.; BARRETO, M. L. G.; VASCONCELOS, V. M.; SILVA, G. F. **Degomagem de Óleo de Girassol para Produção de Biodiesel.** In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, Uberlândia–MG, 2009.

VIEIRA, S. S. **Produção de Biodiesel Via Esterificação de Ácidos Graxos Livres Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos.** Lavras–MG. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. UFLA, 2011. Dissertação de Mestrado, 110 p.

WADLINGER, R. L.; KERR, G. T.; ROSINSKI, E. J. Patente E.U.A. 3308069, 1967.

WORLDWATCH INSTITUTE. **Biofuels for transportation: Global potential and implication for sustainable agriculture and energy in the 21st century.** Washington. 2006. Disponível em: <<http://www.worldwatch.org/system/files/EBF038.pdf>>. Acesso em: 06 fev. 2012.

WU, S.; HAN, Y.; ZOU, Y. C.; SONG, J. W.; ZHAO, L.; DI, Y.; LIU, S. Z.; XIAO, F. S. **Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method.** In: *Chem. Mater.*, v. 16, p. 486–492, 2004.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação étilica do óleo de soja.** Curitiba-PR. Programa de Pós-Graduação em Química. UFPR, 2000. Dissertação de Mestrado, 70 p.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais.** Revista de Química Industrial, v. 717, p. 17-26, 2003.

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

ZHAOHUA, L.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; KEVAN, L. **Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves.** In: Chem. Mater, v. 11, p. 1621-1627, 1999.