



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

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO
ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O CATALISADOR $MoO_3/CeO_2/MCM-41$.**

THIAGO RODRIGO BARBOSA BARROS

CAMPINA GRANDE – PB

2017

Thiago Rodrigo Barbosa Barros

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO
ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O CATALISADOR $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$.**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Fenômenos de Superfície e Reações

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

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B277p Barros, Thiago Rodrigo Barbosa.
Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador $M_0O_3/C_eO_2/MCM-41$ / Thiago Rodrigo Barbosa Barros. – Campina Grande, 2018.
90 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa".
Referências.

1. Biocombustível. 2. Catalisador. 3. Peneira Molecular. 4. Molibdênio.
5. Cério. I. Sousa, Bianca Viana de. II. Título.

CDU 544.478.1(043)

Thiago Rodrigo Barbosa Barros

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO
ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O CATALISADOR $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$.**

Dissertação de Mestrado apresentada em 20 de fevereiro de 2017

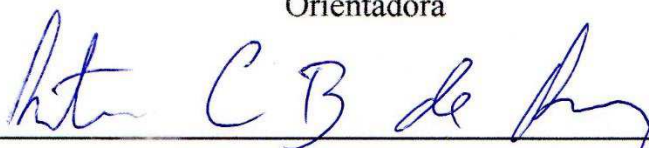
Banca Examinadora:



Professora Dr.^a Bianca Viana de Sousa

(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)

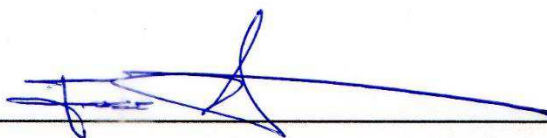
Orientadora



Professor Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo

(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)

Examinador Interno



Professor Dr. José Jailson Nicacio Alves

(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)

Examinador Interno



Professor Dr. Marcelo Maia de Almeida

(UEPB/DESA/CCT)

Examinador Externo

Campina Grande – PB

2017

A minha filha, Maria Heloísa Silva Barbosa.
Minha querida mãe, Rosalba Maria de Almeida Barbosa.
Amada esposa, Thianne Silva Batista.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela vida, saúde, paz, força e por me possibilitado de alcançar mais uma conquista.

A minha filha, Maria Heloísa por ser o meu maior motivo de viver e lutar pelos meus objetivos.

A minha querida mãe, Rosalba por toda dedicação, amor, ensinamento e apoio em todos os momentos da minha vida.

A minha amada esposa, Thianne por ser minha companheira na vida e no trabalho, sempre estando no meu lado dando incentivo.

Ao meu amigo, Piqué por toda colaboração, incentivo, amizade ao longo da minha jornada.

Aos meus avós, Severina Salomé e José Santino por me apoiarem nessa conquista.

A professora Bianca Viana, pela oportunidade e por permitir que fizesse parte do seu grupo de pesquisa.

A aluna do PET de engenharia química, Emylle Souza, por fazer parte no desenvolvimento dessa pesquisa.

A todos os alunos do laboratório LACCBIO, que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

Aos professores, Antônio Carlos Brandão, José Jailson Nicacio e Marcello Maia por aceitarem participar da banca examinadora, pelas sugestões e colaboração ao trabalho realizado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela Bolsa de Estudos.

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

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Amarás ao senhor teu Deus de todo o teu coração, de toda tua alma, de todo teu espírito e de todas as tuas forças.

(Marcos 12)

RESUMO

Biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais através da reação de transesterificação com álcool é um excelente substituto para o diesel de petróleo por ser um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis. A peneira molecular MCM-41 apresenta potencial para processamento de ácidos graxos visando a produção de biodiesel, por controle da composição química e por tratamentos químicos posterior a sua síntese. A inserção de óxidos metálicos pode proporcionar um aumento no desempenho catalítico da peneira molecular, possibilitando a preparação de catalisadores com maior atividade, seletividade e estabilidade térmica. O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador $\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$. Para tal afinidade, a peneira molecular foi preparada partindo-se de um gel com a seguinte composição molar da mistura reacional: $1\text{SiO}_2 : 0,30 \text{CTABr} : 11 \text{NH}_3 : 144 \text{H}_2\text{O}$. A incorporação do cério e molibdênio (em peso) no suporte MCM-41 foi por via seca. Através dos difratogramas foi possível identificar os picos característicos da peneira molecular MCM-41, como também as fases dos óxidos de cério e molibdênio na estrutura da peneira molecular, confirmando os processos de impregnação. Por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio a peneira molecular apresentou uma área superficial S_{BET} de $1072 \text{ m}^2/\text{g}$ e isoterma do tipo IV característica de materiais mesoporosos. O catalisador contendo 15% em peso de molibdênio e 25% em peso de cério atingiu a maior conversão em éster metílico em torno de 93% como também densidade de 0.8832 g/cm^3 , viscosidade cinemática $4,044 \text{ mm}^2/\text{s}$ e acidez de $0,49 \text{ mg KOH/g}$.

Palavras-chave: biocombustível, catalisador, peneira molecular, molibdênio, cério.

ABSTRACT

Biodiesel, which is produced from vegetable oils or animal fats by transesterification reaction with alcohol, is an excellent substitute for diesel oil being a biodegradable fuel derived from renewable. The molecular sieve MCM-41 has the potential to process fatty acids aiming biodiesel production, by controlling the chemical composition and subsequent chemical treatments to their synthesis. The inclusion of metallic oxides can provide an increase in catalytic performance of the molecular sieve, allowing the preparation of catalysts with higher activity, selectivity and thermal stability. This study aims to obtain biodiesel from the transesterification reaction of soybean oil using the catalyst $\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$. To this affinity, the molecular sieve was prepared starting with a gel with the following molar composition of the reaction mixture: $1\text{SiO}_2 : 0,30\text{CTABr} : 11\text{NH}_3 : 144\text{H}_2\text{O}$. The incorporation of cerium and molybdenum (by weight) in the MCM-41 was supported by dry. Through the XRD patterns it was possible to identify the peaks characteristic of MCM-41 molecular sieve, as well as phases of cerium and molybdenum oxides in the molecular sieve structure, confirming the impregnation process. By means of the nitrogen adsorption isotherm molecular sieve had a surface area S_{BET} de $1072\text{ m}^2/\text{g}$ and isotherm type IV characteristic of mesoporous materials. The catalyst containing 15% by weight molybdenum and 25% by weight cerium reached the highest methyl ester conversion around 93% as well as density of 0.8832 g/cm^3 , kinematic viscosity $4,044\text{ mm}^2/\text{s}$ and acidity of $0,49\text{ mg KOH/g}$

Keywords: biofuel, catalyst, molecular sieve, molybdenum, cerium

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Hidrólise de ácidos graxos e glicerol, produzindo triglicerídeo e água....	24
FIGURA 2 – Esquema reacional da transesterificação dos triglicerídeos com álcool... 25	25
FIGURA 3 – Perfil estrutural da MCM-41	29
FIGURA 4 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da Família M41S.....	31
FIGURA 5 – Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41: (1) Fase cristal líquido (2) <i>silicate anion initiated</i>	32
FIGURA 6 – Organização das micelas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas	33
FIGURA 7 – Processo de troca iônica do surfactante CTMA ⁺ (cetiltrimetilamônio) e o metal de transição	36
FIGURA 8 – Estrutura do cério.....	38
FIGURA 9 – Estrutura do trióxido de molibdênio (MoO ₃).....	42
FIGURA 10 – Esboço da orientação cristalográfica do MoO ₃ ortorrômbico	42
Figura 11 – Parâmetros do arranjo mesoporoso hexagonal da MCM-41	45
FIGURA 12 – Representação dos seis tipos de isotermas de adsorção.....	47
FIGURA 13 – Tipos de laços ou loop de histerese presentes tipicamente nas isotermas de adsorção tipo IV e V	48
FIGURA 14 – Fluxograma da síntese e ativação da peneira molecular MCM-41.....	52
FIGURA 15 – (a) Peneira molecular MCM-41 e (b) impregnada com cério.....	53
FIGURA 16 – Fluxograma do processo de impregnação do cério e ativação do CeO ₂ na MCM-41	54
FIGURA 17 - 25CeO ₂ /MCM-41 após completa impregnação com molibdênio	55
FIGURA 18 – Fluxograma do processo de impregnação do molibdênio e ativação do MoO ₃ no 25CeO ₂ /MCM-41.....	56
FIGURA 19 – Reator PARR Modelo 4848.....	58
FIGURA 20 – Separação das fases do biodiesel.	59
FIGURA 21 – Difratoogramas da peneira molecular MCM-41: (a) sintetizada e (b) calcinada.....	63
FIGURA 22 – Difratoogramas dos catalisadores: (a) 25CeO ₂ /MCM-41, (b) 10MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41, (c) 15MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41 e (d) 25MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41, após impregnação e calcinação.....	64

FIGURA 23 – Isoterma de Adsorção de N ₂ do suporte MCM-41	66
FIGURA 24 – Distribuição de tamanho de poros	67
FIGURA 25 – Isotermas de Adsorção de N ₂ dos catalisadores: (a) 25CeO ₂ /MCM-41, (b) 10MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41, (c) 15MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41 e (d) 25MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41, após impregnação e calcinação.....	68
FIGURA 26 – Análise termogravimétrica: (a) peneira molecular MCM-41 sintetizada, (b) do catalisador CeO ₂ /MCM-41 e (c) do catalisador MoO ₃ /CeO ₂ /MCM-41	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Especificações do biodiesel puro (B100).....	21
TABELA 2 – Teor de óleo de algumas oleaginosas	23
TABELA 3 – Propriedades físico-químicas do cério.....	38
TABELA 4 – Catalisadores utilizados para obtenção do biodiesel.....	56
TABELA 5 – Condições de reação da transesterificação dos catalisadores 25CeO ₂ /MCM-41 e MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41	58
TABELA 6 – Propriedades texturais da peneira molecular MCM-41	66
TABELA 7 – Propriedades texturais da MCM-41 e dos catalisadores.....	69
TABELA 8 – Percentuais de conversão de triglicerídeos em ésteres	71
TABELA 9 – Características do biodiesel com 25CeO ₂ /MCM-41 e MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41	72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Objetivos.....	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Biodiesel	20
2.1.1 Matérias primas para produção de biodiesel	22
2.1.2 Reação de transesterificação na obtenção do biodiesel	24
2.1.3 Tipos de catalisadores para obtenção de biodiesel	26
2.2 Peneiras moleculares	28
2.2.1 Família de materiais mesoporosos M41S.....	30
2.2.2 Síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41	31
2.3 Mecanismos de modificação da peneira molecular mesoporosa MCM-41.....	34
2.3.1 Método direto de modificação da peneira molecular MCM-41	34
2.3.2 Troca iônica	35
2.3.3 Impregnação	36
2.4 Óxido de cério	37
2.5 Trióxido de molibdênio (MoO_3).....	40
2.6 Técnicas de caracterização da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 Materiais	51
3.2 Métodos	51
3.2.1 Síntese da peneira molecular MCM-41	51
3.2.1.1 <i>Processo de ativação por Calcinação</i>	53
3.2.2 Incorporação dos metais cério e molibdênio na peneira molecular MCM-41	53
3.2.2.1 <i>Processo de ativação do CeO_2 na peneira molecular MCM-41</i>	54
3.2.2.2 <i>Processo de ativação do MoO_3 no suporte $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$</i>	55
3.3 Caracterização da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$	56
3.3.1. Difração de raios X (DRX).....	57
3.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG).....	57

3.3.3 Determinação da capacidade de adsorção (Método de BET).....	57
3.4 Testes catalíticos.....	57
3.4.1 Reação de transesterificação.....	57
3.4.2 Caracterização do biodiesel.....	59
3.4.2.1 <i>Índice de acidez</i>	59
3.4.2.2 <i>Densidade</i>	60
3.4.2.3 <i>Viscosidade cinemática</i>	60
3.4.2.4 <i>Cromatografia Gasosa</i>	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1 Caracterização da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores 25CeO ₂ /MCM-41 e MoO ₃ /25CeO ₂ -MCM-41	63
4.1.1 Difractometria de raios-X (DRX).....	63
4.1.2 Análise textural (Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂) por BET e BJH.....	65
4.1.3 Análise termogravimétrica (TG)	69
4.2 Testes catalíticos – Reação Transesterificação.....	71
5. CONCLUSÃO.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A intensa contaminação do ar pela combustão de gases (dióxido de carbono, óxido nítrico, metano e dióxido enxofre) proveniente da queima de combustíveis fósseis, como carvão mineral e derivado do petróleo, contribuem diretamente, com as mudanças climáticas, tais como: efeito estufa, a chuva ácida além de serem os principais responsáveis pelo aquecimento global.

Novas tecnologias são desenvolvidas a fim de minimizar os níveis de emissões desses compostos na atmosférica. Neste contexto, os biocombustíveis surgem como uma alternativa para produção de combustíveis limpos, podendo substituir ou serem misturados aos combustíveis derivados de petróleo, para atender tanto as necessidades energéticas quanto os problemas ambientais. Sendo assim, o biodiesel pode ser uma possível alternativa ao diesel (INTRATEC, 2006).

A utilização do biodiesel destaca-se principalmente devido algumas propriedades como ser de fonte renovável, conter baixas ou nenhuma emissão de enxofre, além de ser produzido a partir de diferentes fontes lipídicas, tais como: óleo de mamona, soja, babaçu, canola, milho, mandioca, algodão, etc.

Dentre as metodologias de obtenção do biodiesel, tem-se a transesterificação (alcoólise) que consiste na reação de um óleo vegetal com um monoálcool primário, geralmente metanol ou etanol, que promove a quebra da molécula dos triglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerol como subproduto. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (FABIANO, 2010).

A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos corresponde cerca de 90% dos processos catalíticos na indústria química, pois apresenta menor contaminação dos produtos, facilidade de separação do catalisador do meio reacional, diminuição dos problemas de corrosão e reaproveitamento do catalisador. Além de provocar uma redução do impacto ambiental decorrente dos rejeitos líquidos oriundos da reação de transesterificação (FABIANO, 2010).

Um dos métodos mais utilizado na preparação de catalisadores heterogêneos é a impregnação, por ser simples e rápido este método consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente absorvido. Existem duas maneiras principais de

impregnação, a incipiente e a por via úmida. Na impregnação incipiente, o volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de modo que após a adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. Já na impregnação por via úmida, a quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte (CAMPANATI, 2003).

As peneiras moleculares apresentam potencial para processamento de ácidos graxos, visando à produção de biocombustíveis, por controle da composição química e por tratamentos químicos posteriores as suas sínteses. Os aluminossilicatos microporosos como: as Zeólitas Y, β que apresentam propriedades catalíticas apreciáveis, com alta estabilidade térmica e hidrotérmica, acidez (Brønsted e Lewis), porém o diâmetro de poros desses materiais se mostra como uma das limitações para sua utilização no processamento de moléculas de ácidos graxos, devido os sítios mais externos, o que acarreta num baixo rendimento da reação de transesterificação (PEREIRA, 2010).

Diante desse aspecto, a peneira molecular mesoporosa MCM-41 tem-se mostrado como uma alternativa para processamento dessas moléculas. Devido as suas propriedades de alta área específica superior a $700\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, volume e diâmetro de poros controláveis. Estes materiais são aplicados em diversos ramos da indústria química como: adsorventes, suportes catalíticos e catalisadores heterogêneos. Apresenta distribuição de mesoporos altamente ordenados que possibilite a incorporação de metais em sua estrutura, melhorando sua estabilidade hidrotérmica produzindo sítios ácidos ou básicos ativos, que por sua vez ampliam o campo de aplicação deste material (CASTRO, 2009).

Neste sentido, este trabalho propõe a impregnação dos metais cério e molibdênio na peneira molecular MCM-41 para aplicação da reação de transesterificação do óleo de soja visando a obtenção de biodiesel.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ com diferentes proporções de MoO_3 na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação heterogênea do óleo de soja.

1.1.2 Objetivos específicos.

- i. Determinar as propriedades químicas, texturais e térmicas da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ por meio das técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Determinação da capacidade de adsorção (Método de BET) e Análise Termogravimétrica (TG/DTA).
- ii. Determinar o potencial catalítico dos catalisadores $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ na reação de transesterificação metílica do óleo de soja por meio da cromatografia gasosa, viscosidade, índice de acidez e densidade de acordo as especificações com as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável que pode ser definido como éster alquilo de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de biomassas renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição parcial ou total do óleo diesel (FERRARI *et al.*, 2005), possui uma grande compatibilidade com o diesel convencional, o que caracteriza como uma fonte alternativa capaz de atender a maior parte da frota de veículos a diesel, essa semelhança sugere sua utilização pura ou como blendas junto ao combustível fóssil sem qualquer necessidade de adaptações significativas ou onerosas nos motores do ciclo de diesel atuais representando um novo nicho econômico ao país (ALBUQUERQUE, 2008).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi lançado em 2004, com intuito de estimular a produção viável de biocombustíveis, tendo como ênfase a inclusão social e o desenvolvimento regional. A partir do dia 13 de janeiro de 2005, foram introduzidos os biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei 11.097, que estabeleceu o uso opcional mínimo de mistura de 2% de biocombustível ao diesel de petróleo chamado de B2. Em 2008 o uso do B2 tornou-se obrigatório nos postos de todo o país, e no mesmo ano começou a utilização do B3 que corresponde a 3% em volume na mistura com diesel. Em 2010 passou-se para 5% de biodiesel na mistura com diesel (B5), mistura esta que continua em vigor no Brasil (ANP, 2012).

A utilização do biodiesel em escala industrial é medida frente aos parâmetros e especificações de qualidades fornecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), demonstradas na Tabela 1.

TABELA 1 – Especificações do biodiesel puro (B100)

Características	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/Kg	380
Contaminação Total, máx.	mg/Kg	24
Ponta de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Resíduo de carbono, máx. (100% da amostra).	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/Kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	5
Fósforo, máx.	mg/Kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade á oxidação a 110°C, mín.	-	6

Fonte: ANP N° 14, 2012.

A viscosidade e densidade do biodiesel apresentam-se como as principais propriedades do biodiesel, em virtude da influência direta na qualidade do combustível, visto que são

responsáveis pelo controle do bombeamento e da circulação do combustível na câmara de injeção, como também a composição química e as purezas dos ácidos graxos (SILVA, 2008).

Esta fonte energética apresenta vantagens e desvantagens, entretanto os benefícios trazidos por este biocombustível se sobressaem sobre suas desvantagens. Como vantagem o biodiesel apresenta ausência de enxofre e compostos aromáticos, é não tóxico, elevado índice de cetano e conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e combustão, possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, composição química homogênea, baixa emissão de resíduos para atmosfera, possui maior ponto de fulgor comparado ao diesel fóssil, sendo não inflamável nas condições normais de manuseio, transporte e armazenamento, maior lubrificidade do motor (CANDEIA, 2008).

Quanto as suas desvantagens podem-se citar o congelamento do biodiesel e suas respectivas misturas quando submetidos a baixas temperaturas ($<10^{\circ}\text{C}$) e problema de degradação quando armazenado por longos períodos determinado por Balat (2008). Outra possível desvantagem refere-se a sua maior viscosidade em relação ao diesel mineral, causando problemas na injeção de combustível de motores. Além disso, podem ser observados problemas referentes ao uso da mistura de óleo diesel e biodiesel, quando introduzidas nos motores a diesel. Os hidrocarbonetos presentes no óleo diesel tipicamente formam uma camada de depósitos dentro dos tanques, mangueiras, etc. E as misturas de biodiesel e diesel fazem com que estes depósitos sejam removidos, o que pode causar entupimento nos filtros de combustível (WARDLE, 2003).

2.1.1 Matérias primas para produção de biodiesel

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal. Entre as fontes para extração de óleo vegetal com potencial na produção de biodiesel tem-se: soja, semente de algodão, dendê, babaçu, girassol, canola, pinhão-manso e pequi (LEUNG e LEUNG, 2010). No Brasil, a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel é a soja, correspondendo a 80% da produção total, por ser produzida em larga escala e economicamente acessível, procedido do óleo de algodão com 3,29% o restante é de outras fontes oleaginosas (FARIA, 2008).

A Tabela 2 mostra as oleaginosas com seus respectivos teores de óleos. Onde o algodão apresenta um teor de óleo equivalente ao da soja, sendo também considerada uma das principais oleaginosas no mercado mundial de óleo vegetal.

TABELA 2 – Teor de óleo de algumas oleaginosas

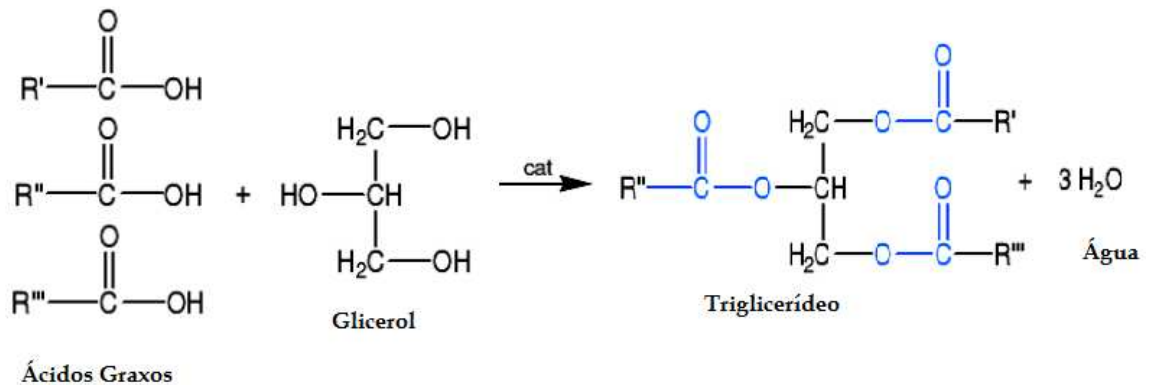
Oleaginosas	Teor de óleo (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Girassol	48-52
Dendê	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: Adaptada de Pereira (2010).

De acordo com Silva (2008) sementes com baixos teores de óleo exigem procedimentos de extração caros e relativamente complexos que praticamente restringe a viabilidade dessas matérias-primas as regiões produtoras em que já existe uma razoável capacidade de instalação para o esmagamento de grãos. Já as oleaginosas de maior teor em óleos vegetais, cujos processos de extração sejam mais simplificados, certamente apresentarão melhor competitividade econômica por não exigirem a instalação de operações unitárias complexas. Porém, a qualidade do óleo poderá exigir uma etapa de refino para reduzir a presença de gomas e fosfolipídios no biodiesel para garantir a qualidade do produto final (MACEDO e MACEDO, 2004).

Os óleos e gorduras são definidos quimicamente como ésteres de glicerol (glicerídeos, acilglicerídeos ou triglicerídeos). A Figura 1 mostra a formação do éster triglicerídeo a partir da hidrólise ácida carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol.

FIGURA 1 – Hidrólise de ácidos graxos e glicerol, produzindo triglicerídeo e água



Fonte: Adaptada de Garcia (2006).

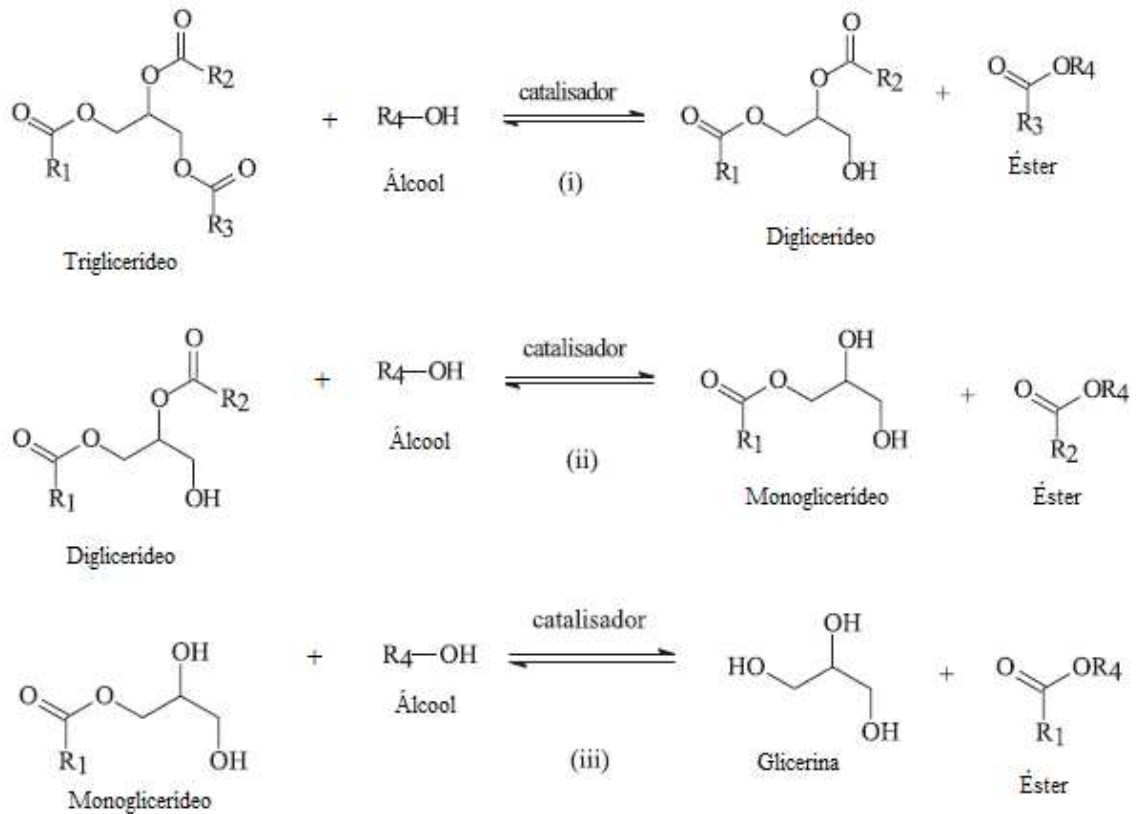
Quanto a utilização de óleos e gorduras como matéria-prima, estes têm capacidade de substituir de forma total ou parcial o diesel em motores de ciclo diesel (SEPÚLVEDA *et al.*, 2008). No entanto, não podem ser empregados na forma bruta como combustível, devido á sua alta viscosidade, elevada massa molecular, alto ponto de ignição e seu baixo poder calorífico quando comparado com o diesel fóssil (DEMIRBAS, 2008).

Diante dessas características, tornou-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para a transformação química desses óleos, como, por exemplo, a reação de esterificação, craqueamento e transesterificação, para que ocorra a separação do glicerol do óleo vegetal ou gordura animal, diminuindo sua viscosidade e tornando suas propriedades semelhantes ao óleo diesel (DEMIRBAS, 2008).

2.1.2 Reação de transesterificação na obtenção do biodiesel

A obtenção do biodiesel dá-se por meio da transesterificação que consiste na mistura do metanol ou etanol, na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, que reage com a molécula do éster (triglicerídeo), visando à formação de ésteres alquílicos (biodiesel) através da troca dos grupos alcóxidos e tendo como subprodutos o glicerol, conforme a Figura 2 (SUAREZ *et al.*, 2009).

FIGURA 2 – Esquema reacional da transesterificação dos triglicerídeos com álcool.



Fonte: Adaptado de Silva (2011).

Legenda: R¹, R² e R³ representam cadeias carbônicas de ácidos graxos e R⁴, a cadeia carbônica do álcool reagente.

Na Figura 2 indica-se o mecanismo para a reação de transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta em meio ácido. Uma carbonila do triglicerídeo sofre um ataque eletrofílico do H⁺ formando um carbocátion indicado na reação (i). Em seguida, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico do álcool, formando um intermediário tetraédrico (diglicerídeos e éster) indicado na reação (ii). Este composto intermediário regenera o álcool do diglicerídeo e está apto a reagir novamente, agora com a segunda molécula de álcool. Os diglicerídeos e os moniglicerídeos são formados através deste mesmo método formando na reação (iii) glicerina e éster (ALVES, 2012).

O álcool é considerado agente de transesterificação, que pode conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. Estequiometricamente, uma molécula do triglicerídeo reage com três moléculas do álcool. No entanto, deve ser utilizada uma quantidade de álcool além da estequiométrica, devido á reversibilidade da reação que favorece o deslocamento da reação no sentido da formação de biodiesel, proporcionando um maior rendimento (CANDEIA, 2008).

Além da proporção entre óleo e álcool outros fatores interferem na reação de transesterificação, como a impurezas na matéria-prima, teor de ácidos graxos livres, teor de umidade, o tipo do álcool, o tempo de reação e o tipo do catalisador. Por isso, é necessária uma pesquisa das melhores condições reacionais e análise das matérias-primas para um rendimento satisfatório (ABREU *et al.*, 2010).

A transesterificação ocorre, preferencialmente, com metanol devido ao seu preço ser relativamente baixo comparado aos demais, possui maior atividade reacional, permite à separação espontânea do glicerol, apresenta teor de umidade inferior ao do etanol, evitando a formação de sabões pela hidrólise do triglicerídeo. Quanto ao uso do etanol, embora anidro, a reação se mostra mais trabalhosa, pois apresenta dificuldade na separação do glicerol do meio reacional devido à inibição da reação causada pela água, favorecendo a reação indesejada de hidrólise dos ésteres e formação de ácidos carboxílicos (GARCIA, 2006).

O tipo de catalisador utilizado na reação de transesterificação é um fator determinante na produção de biodiesel, devido a sua interferência na velocidade da mesma. Deste modo, percebe-se que os catalisadores exercem um papel importante na obtenção desse biocombustível, pois, sem eles, o processo de produção do mesmo seria economicamente inviável, além de baixas conversões e maiores tempos de reações (ALVES, 2012).

2.1.3 Tipos de catalisadores para obtenção de biodiesel

A obtenção de biodiesel pode ser dada por dois tipos de catálise, a homogênea, em que o catalisador e reagente estão em uma única fase, e a heterogênea, o catalisador e reagente estão em fases distintas.

Segundo Soldi *et al.*, (2006) a rota mais utilizada na produção de biodiesel é a catálise alcalina homogênea. Por apresentar uma alta disponibilidade com os catalisadores de hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). Os reagentes e o catalisador utilizados nessa reação química encontram-se na mesma fase, proporcionando melhor interação entre os elementos reacionais e, por consequência, melhor rendimento da conversão dos reagentes em produtos (DIAS *et al.*, 2012).

A maioria dos processos catalíticos industriais, mais precisamente reações em meio líquido são executados neste tipo de catálise. Devido a outras vantagens que a catálise homogênea apresenta, como: não há limitação de acessibilidade ao catalisador por moléculas maiores no meio líquido, valor baixo dos catalisadores utilizados, custo de implementação de

um processo em fase líquida substancialmente inferior que em fase heterogênea (MORENO, 2009).

Embora, essa catálise seja amplamente utilizada, apresenta limitações de difícil separação entre catalisador e produtos formados, devido a dissolução das bases entre os mesmos, além, da produção simultânea de sabões, o que leva a contaminação do biodiesel. Os catalisadores homogêneos apresentam outras limitações, na qualidade da matéria prima, nos custos com energia e insumos. Esses fatores os tornam normalmente restritos a processos em batelada, o que acarreta na adição de etapas no processo de produção, tais como pré-tratamento do óleo, separação do biodiesel do glicerol bruto, neutralização dos efluentes gerados, encarecendo o produto final (JOTHIRAMALINGAN e WANG, 2009).

Diante dessas dificuldades encontradas na catálise homogênea, os catalisadores heterogêneos, surgem como alternativas promissoras. Isso ocorre devido às propriedades que os mesmos oferecem ao processo de produção do biodiesel, tais como: separação do catalisador do meio reacional, possibilidade de serem reutilizados, já que o catalisador não se dissolve nos ésteres, diminuindo significativamente os custos operacionais, redução de efluentes, pois poucas lavagens são necessárias (WEST e ELLIS, 2010, MUTREJA SINGH e ALI, 2011). Outra propriedade dos catalisadores heterogêneos é a não produção de sabões por neutralização de ácidos graxos livres, oferecendo a possibilidade de realizar a transesterificação e a esterificação simultaneamente, devido à capacidade de possuírem tanto caráter ácido quanto básico (KAFUKU et al., 2010).

As sínteses de catalisadores sólidos estão sendo direcionados visando sua reutilização nos processos reacionais bem como para a produção de biodiesel, muitos autores mostram a relevância do tema.

Liu et al. (2007) avaliaram o efeito da temperatura (55 a 65°C), com razão molar de óleo:álcool (1:6 a 1:18) sobre a transesterificação do óleo de soja tendo como catalisador o óxido de estrôncio. Estes autores observaram que a elevação da temperatura de 55 para 65°C resultou no aumento de 33 para 100% de conversão em ésteres metílicos, isso na presença de catalisador em 3%, na razão molar óleo:álcool de 1:6 e tempo de reação de 30 minutos.

Nascimento (2014) aplicou os catalisadores sólidos heterogêneos do tipo MCM-41 na transesterificação de óleos de fritura por etanólise. As condições para produção do biodiesel foram (razão molar de óleo: álcool de 1:6, 5% de catalisador com temperatura de 100 °C por 2 horas). O resultado de conversão foi apenas de 2,3% provavelmente devido à pequena quantidade de sítios ácidos presentes nessa matriz mesoporosa.

Balbino (2010) utilizou o catalisador dicitclohexilguanidina em sílica mesoporosa na transesterificação de óleo de soja com metanol para produção de biodiesel, em temperatura de 80°C, com razão molar metanol/óleo de soja de 20:1 por 3 horas sob agitação e pressão ambiente, teve como resultado uma conversão próxima a 100 %.

Fabiano (2010) aplicou os catalisadores híbridos do tipo peneiras moleculares da família M41S ([CTA]Si-MCM-41, [CTA]Si-MCM-48 e [CTA]Si-MCM-50) sintetizados e utilizados, sem modificações, em reações de transesterificação com monoésteres e óleo de canola com razão molar óleo: álcool de 1:8 com temperatura de 79 °C. Os resultados mostraram uma conversão de 96% dos reagentes lipídicos em éster. Porém a atividade é reduzido no reuso do catalisador, devido, principalmente, á lixiviação do cátion CTA⁺.

2.2 Peneiras moleculares

Peneiras moleculares são sólidos porosos com elevada capacidade de adsorção e troca iônica que podem ser aplicados como suporte catalítico nas reações químicas. O termo peneira molecular foi introduzido por Mc Bain (1932), para definir sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas com diferentes tamanhos e formas nos seus canais. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos de silício e alumínio coordenados tetraedricamente (MORAIS, 2012).

A estrutura porosa é de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos, mas também pela sua potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, materiais com propriedades ópticas não lineares, entre outros.

As peneiras moleculares microporosas cristalinas são representadas principalmente pelas zeólitas e alumino-fosfatos cristalinos. As zeólitas são alumino-silicatos formados pelos vértices das ligações de tetraedros TO₄ (onde T representa um átomo de Si ou de Al), formando uma estrutura tridimensional aberta, com canais e cavidades de dimensões moleculares. Estes materiais apresentam alta área superficial específica e microporos de dimensões bem definidas na faixa de 4-8Å (FASOLO, 2006). O acesso das moléculas á superfície desses materiais porosos depende diretamente do diâmetro de poros. Além de abrigar diversos materiais como: aluminofosfatos, metaloaluminofosfatos, silicoaluminofosfatos, germanatos, estانات, metalossilicatos, aluminogermanatos (PEREIRA, 2010).

Apesar destas propriedades, as zeólitas se tornam inadequadas quando se trabalha com moléculas orgânicas volumosas, pois o seu tamanho de poro restringe e limita-se a aplicação de pequenas moléculas. Portanto, a busca por materiais que pudessem suportar moléculas grandes, como hidrocarbonetos de alto peso molecular ou polímeros ainda eram necessários para o processamento dessas moléculas.

De acordo com a IUPAC, os materiais porosos são classificados em três classes, de acordo com os diâmetros de poros (dp):

- Materiais microporosos: $dp < 2 \text{ nm}$ ($dp < 20 \text{ \AA}$);
- Materiais mesoporosos: ($2 < dp < 50 \text{ nm}$) ($20 < dp < 500 \text{ \AA}$);
- Materiais macroporosos: $dp > 50 \text{ nm}$ ($dp > 500 \text{ \AA}$).

Os materiais mesoporosos representam uma classe de sólidos que possuem tamanhos de poros uniformes (1,5 e 50 nm) e estruturas que podem ser modificadas de forma que possibilita diversas aplicações em reações químicas (CORMA et al., 1995). Tais materiais foram agrupados em dois tipos de estrutura, os materiais mesoestruturados 2D e 3D. Os materiais 2D MCM-41, FSM-16, SBA-3 e SBA-15 apresentam simetria hexagonal e são os mais fáceis de serem produzidos (WAN e ZHAO, 2009). Estes materiais por sua vez apresentam um sistema compactado de poros cilíndricos, como mostra a Figura 3.

FIGURA 3 – Perfil estrutural da MCM-41



Fonte: (WAN e ZHAO 2009)

Na Figura 3 pode-se constatar duas características: estruturas hexagonais acompanhadas de um sistema de canais e tubos paralelos quando visto de modo perpendicular a direção dos canais. As mesoestruturas 3D podem apresentar vários tipos de fases estruturais, destacando-se a hexagonal compacta (SBA-2, SBA-7 e SBA-12), cúbica compacta (SBA-2,

SBA-7), cúbica bicontínua (MCM-48, FDU-5, KIT-6), cúbica simples (SBA-1, SBA-6, AMS-10 e SBA-11), cúbica de face centrada (FDU-12) e cúbica de corpo centrado (SBA-16) (SILVA, 2011).

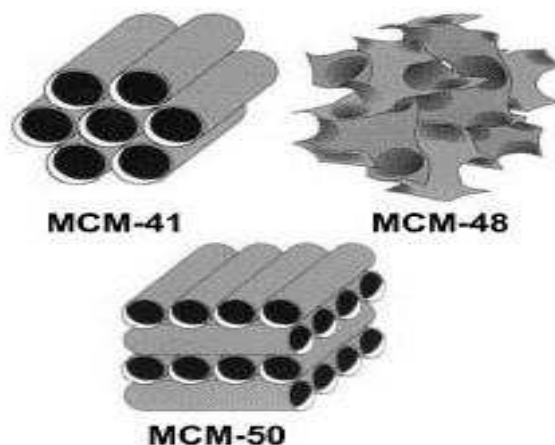
Nessa classe de materiais sólidos, as peneiras moleculares mesoestruturadas como a SBA-15 e MCM-41 funcionalizadas com óxidos e metais também são estudadas como catalisadores ácidos e básicos (GEORGOGIANNI *et al.*, 2009), cujo design racional de complexos inorgânicos estruturados apresenta poros com abertura grande o suficiente para serem usados em aplicações catalíticas, pois são promissoras para o processamento de moléculas complexas como os triglicerídeos na reação de transesterificação devido as suas propriedades, tal abordagem foi descoberta, resultando na síntese dos primeiros membros de extensa família das peneiras moleculares mesoporosas de silicatos chamada de M41S (BECK *et al.*, 1992).

2.2.1 Família de materiais mesoporosos M41S

Nas duas últimas décadas um esforço importante foi concentrado na obtenção de peneiras moleculares contendo um maior tamanho de poros como solução o grupo de pesquisadores da Mobil Oil Corporation, em 1992 desenvolveu a família de materiais chamada M41S, que foram batizados como MCM (*Mobil Composition of Matter*). A fim de solucionar problemas de difusão presentes em zeólitas devido aos seus microporos que são limitados de moléculas grandes para conversões catalíticas, estes sólidos foram preparados por reações hidrotérmicas de géis de aluminossilicato em presença de tensoativos catiônicos (sais de amônio quaternário), sendo que o tamanho de seus poros pode ser controlado pelo tamanho de cadeia carbônica do tensoativo (MAGALHÃES, 2006).

De acordo com Fyfe *et al.*, (1995), esta família é composta por três tipos de estruturas. A MCM-41 possui estrutura hexagonal, MCM-48 estrutura cúbica e a MCM-50, estrutura lamelar, tais materiais apresentam áreas específicas de até $1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, poros cilíndricos de estreita distribuição, na faixa de 15 a 120 \AA , estabilidade térmica e podem ser modificados pela incorporação de diferentes cátions, com propriedades ácidas ou redox. A Figura 4 representa as Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da Família M41S (BECK *et al.*, 1992).

FIGURA 4 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da Família M41S.



Fonte: Mascarenhas *et al.*, (2001).

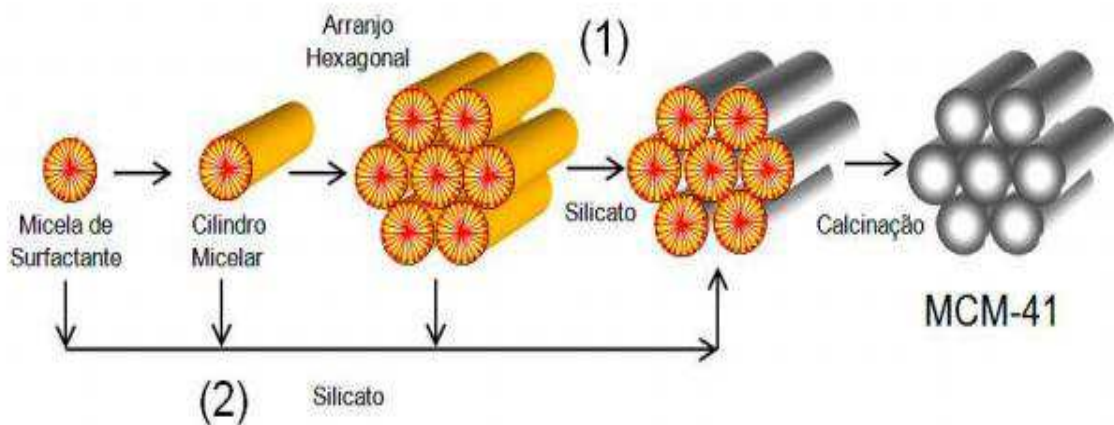
Dentre os membros da família M41S, a peneira molecular MCM-41, tem sido bastante estudada desde sua criação em 1992, devido as suas possibilidades de aplicação em processos químicos, por possuir um arranjo hexagonal de mesoporos bem definidos, inicialmente sintetizada com diâmetros de poros variando entre 16 e 100 Å, área superficial acima de 700 m².g⁻¹, estabilidade térmica, apresenta capacidade de adsorção (CORMA, 1997), bem como uma maior acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros (CASTRO, 2009) que são unidirecionais e arranjados em estrutura semelhante a uma colmeia. Usualmente, a estrutura da peneira molecular mesoporosa MCM-41 apresenta paredes com espessura entre 1 e 1,5 nm (MEYNEN *et al.*, 2009). Ainda podendo servir como suporte e/ ou catalisador para aplicações catalíticas.

2.2.2 Síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41

Para o procedimento da peneira molecular mesoporosa MCM-41, geralmente, quatro reagentes são essenciais, uma fonte de sílica que são as unidades de construção das paredes do material mesoporoso (CORMA *et al.*, 1994), um agente mineralizante cuja função é mineralizar as matérias primas da sílica em espécies solúveis, proporcionando maior associação das morfologias da sílica com as moléculas do surfactante (BECK *et al.*, 1992), um solvente que pode ser polar ou apolar e o surfactante que é considerado como agente direcionador da estrutura, pois orienta na formação da sua estrutura, além de influenciar no tamanho dos seus poros (SOUZA, 2005).

Os surfactantes com mais utilização são os íons quaternários de amônio com cadeias alquílicas pequenas, que durante a síntese transformam-se em tubos com forma de bastão (COSTA, 2006), devido á notável semelhança entre as estruturas finais dos M41S e as estruturas de mesofases de cristal líquido, apresentadas por sistemas constituídos de agente direcionador puro em água. O grupo de cientistas da Mobil propôs um mecanismo de direcionamento por cristal líquido, LCT (Liquid Crystal Templating), para descrever a formação desse material mesoporoso (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992). MCM-41. Este mecanismo se baseia na semelhança entre a morfologia destes novos materiais com as fases de cristais líquidos já reportados (MITCHELL *et al.*, 1975). Na Figura 5 é possível observar as duas rotas para que ocorra a formação da peneira molecular mesoporosa.

FIGURA 5 – Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41: (1) Fase cristal líquido (2) *silicate anion initiated*



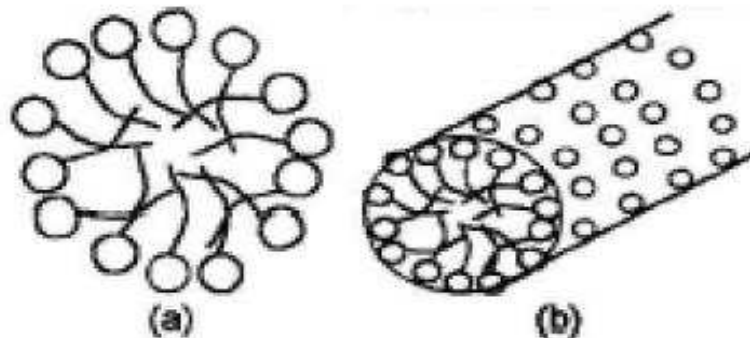
Fonte: Adaptado de Sousa (2009).

A Figura 5 apresenta o mecanismo proposto por BECK com as duas possíveis rotas para que ocorra a formação da peneira molecular mesoporosa MCM-41. Na primeira rota, mostra a formação das micelas de surfactante que se organizam previamente em uma fase de cristal líquido, ou seja, as micelas do surfactante se agrupam em um ordenamento hexagonal antes de serem encapsulados por espécies inorgânicas, dessa forma os ânions de silicato presente no meio reagem com os grupamentos catiônicos do surfactante e se condensam nas paredes das micelas (CHEN *et al.*, 1993). Na segunda rota, chamada Silicato Ânion Iniciado, sugere que as espécies inorgânicas presentes na solução participem do processo de ordenação da estrutura da mesofase. Esta segunda rota é mais aceita na comunidade científica do que o LCT, devido às concentrações específicas do surfactante não ser restrito, além do que

soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal líquido do direcionador (FIROUZI *et al.*, 1997).

Na segunda rota, quando a concentração do surfactante excede um valor limitante, atinge-se um primeiro nível crítico denominado CMC1 (Concentração Micelar Crítica) formando-se micelas esféricas, sendo que do lado externo da micela fica o grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Logo após a formação das micelas existe outra fase denominada CMC2 (Concentração Micelar Crítica Segundo), que corresponde a uma agregação adicional das micelas esféricas formando barras cilíndricas (SAYARI, 1996). Este processo é fortemente dependente da temperatura, do grau de dissociação do ânion, e do comprimento da cadeia do surfactante. A Figura 6 apresenta as formas de organização das micelas em diferentes concentrações (BIZ & OCCELLI, 1998).

FIGURA 6 – Organização das micelas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas



Fonte: (MIRANDA, 2009).

Após a formação das micelas cilíndricas como mostra a Figura 6 (a), as espécies inorgânicas, silicato ou aluminossilicato, interagem com o grupo polar do surfactante e polimerizam ao longo do cilindro. A Figura 6 (b) mesofase formada depende da razão molar direcionador/sílica: se esta for menor que a unidade (<1) a fase obtida é hexagonal, MCM-41; se estiver entre 1 e 1,5, a fase formada é a cúbica, MCM-48; com razão direcionador/sílica entre 1,2 e 2,0, os materiais são termicamente instáveis e a fase formada é lamelar, e na razão direcionador/sílica acima de 2,0 forma-se o octâmero cúbico ou silicato de cetiltrimetilamônio, $[(CTA) SiO_2,5]_8$ (SCHUTH, 1995).

Alguns fatores têm influência na síntese dos materiais mesoporosos, os principais são: a temperatura, a fonte de silício, o pH, a utilização de co-solvente, os tipos de surfactante e a razão surfactante/SiO₂. Após a síntese dos materiais, é necessário realizar um tratamento térmico (calcinação) para remover o surfactante do sistema de poros (SOUZA, 2005). O tempo de síntese tem relação direta com a estabilidade do material, ou seja, em tempos de síntese curtos o material obtido não seria estável como consequências de um pequeno número de espécies silicato condensadas. Tempos de síntese longos e altas temperaturas aumentam a proporção de grupos silanóis condensados (CORMA, 1997).

2.3 Mecanismos de modificação da peneira molecular mesoporosa MCM-41

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 é modificada através da inserção de heteroelementos, comumente íons de metais de transição trivalentes ou tetravalentes e/ou na superfície dos seus poros (SILVA, 2009), que pode ser gerado sítios ativos, a fim de se ter um material ativo cataliticamente (SOUSA, 2009). Isso ocorre com peneiras moleculares constituídas de estrutura puramente de silício, que são quimicamente inertes (carga elétrica nula) e assim ocasionam baixa força ácida devido aos grupos hidroxilas terminais na sua superfície (BRAGA, 2011).

As modificações dos materiais mesoporosos podem ser realizadas por diversos métodos, dentre os quais, os métodos indiretos, também conhecidos como pós-síntese, tais como, impregnação aquosa e troca iônica do direcionador, e os métodos diretos que podem ser hidrotérmicos ou não hidrotérmicos. Um fator importante do método de inserção dos heteroelementos é a sua influência nas propriedades catalíticas e físico-químicas dos catalisadores obtidos (KUMAR *et al.*, 2004).

É possível sintetizar materiais do tipo MCM-41 com substituição isomórfica de silício por diferentes elementos sem que haja colapso do arranjo hexagonal de mesoporos e do ordenamento de longo alcance (CORMA, 1997). A substituição de íons de silício da estrutura por íons de metais e semi-metais, visa a obtenção de propriedades ácida ou redox (SELVAN *et al.*, 2001).

2.3.1 Método direto de modificação da peneira molecular MCM-41

Na preparação direta do mesoporo de sílica modificado, o precursor de silício e o do íon metálico a ser inserido, são adicionados lentamente no meio reacional, ao mesmo tempo

ou em sequência, de modo que estes se condensam em torno das micelas. Nesse método, os íons metálicos são incorporados tanto nas paredes externas como na estrutura interna dos mesoporos, sendo que no último caso, ocorre a substituição isomórfica do Si^{4+} pelo cátion metálico. Os cátions metálicos localizados na estrutura interna das paredes dos poros podem participar apenas indiretamente do processo catalítico (ON *et al.*, 2001).

Quando o Si^{4+} é substituído por cátions tetravalentes como Ti^{4+} , V^{4+} ou Zr^{4+} , a eletro neutralidade da MCM-41 é mantida. No entanto, quando cátions trivalentes como Al^{3+} e Fe^{3+} substituem o Si^{4+} nas paredes internas dos mesoporos, a estrutura passa a possuir carga negativa e essas deficiências de cargas podem ser compensadas por prótons. Desta forma, criam-se sítios ácidos, nos quais a força e o número dependem da quantidade e da natureza do íon metálico inserido (TUEL, 1999; ZIOLEK e NOWAK, 1997).

A estabilidade e grau de incorporação não dependem somente da natureza do elemento incorporado, mas também fortemente das condições de síntese. A modificação da MCM-41 direta pode ser hidrotérmica ou não hidrotérmica. Os métodos hidrotérmicos envolvem aquecimento dos reagentes a altas temperaturas e necessitam de maior tempo para a obtenção do material, além de serem mais caros. Na estrutura da MCM-41 feita por Khalil (2007) pela inserção de Ce^{4+} através de um método direto e não hidrotérmico mostrou-se adequada para preparações rápidas, além de proporcionar um material com partículas esféricas, área superficial e elevada distribuição de poro. Desta forma, os métodos não hidrotérmicos têm mostrado eficaz para síntese rápida dos materiais modificados.

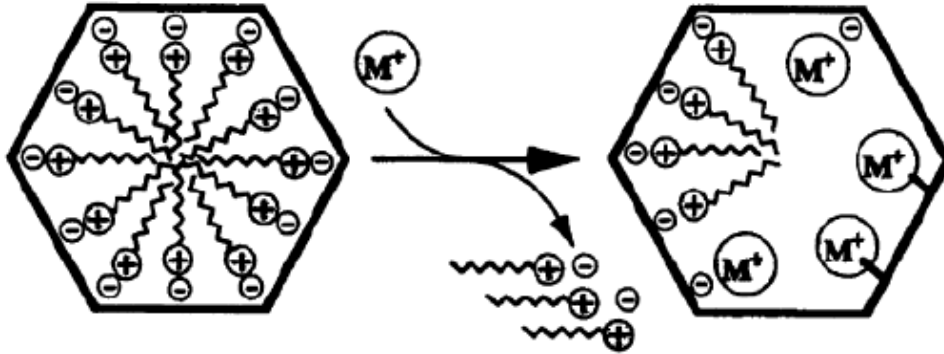
De acordo com Carvalho *et al.*, (1997) a incorporação de cátions dos metais, Ti, V, Cr, Mn, Fe e Co individualmente na peneira molecular mesoporosa MCM-41 por síntese direta foi reportada primeiramente em 1997. Recentemente, foram reportados materiais contendo mais de um íon metálico preparado através de co-precipitação juntamente com o precursor de silício. (ZHENG *et al.*, 2006) sintetizaram a Fe/Ce-MCM-41 e obtiveram um material altamente estável termicamente e com área superficial de aproximadamente de $507 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$

2.3.2 Troca iônica

Quando a síntese da MCM-41 ocorre com um surfactante catiônico, a parte hidrofílica do direcionador, que possui carga positiva interage com a superfície do poro do material mesoporoso de sílica através de forças intermoleculares. Essa interação é quebrada durante o processo de troca iônica, onde o surfactante catiônico é substituído por um cátion metálico

conforme representado na Figura 7, ou seja, esse método consiste em uma modificação pós-síntese, também referidos como métodos indiretos (LANG *et al.*, 2002).

FIGURA 7 – Processo de troca iônica do surfactante CTMA⁺ (cetiltrimetilamônio) e o metal de transição



Fonte: (SILVA, 2009).

Segundo Magalhães (2005), o método de troca iônica do direcionador, a peneira molecular MCM-41 que contém o surfactante é colocada em uma solução aquosa ou alcoólica contendo o precursor metálico, sendo então, aquecida e submetida a agitação por 20 h. Vários cátions metálicos podem ser introduzidos na superfície da MCM-41 por esse método. Zhang *et al.*, (2001) introduziram vanádio na MCM-41, através da troca das moléculas do surfactante pelo íon VO^{2+} em solução aquosa mantendo a estrutura mesoporosa do material mesmo com grandes quantidades de vanádio adicionado na estrutura.

As espécies metálicas introduzidas através de um tratamento pós-síntese não modificam a composição interna das paredes dos poros sendo localizadas, principalmente, na superfície, diferentemente do método de modificação direto (SILVA, 2009).

2.3.3 Impregnação

Um dos métodos mais utilizado na preparação de catalisadores heterogêneos é a impregnação, por ser simples e rápido este método consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente absorvido (CAMPANATI *et al.*, 2003). O contato da solução é dirigido pela estrutura porosa do suporte, de forma que a quantidade de

componente ativo incorporado no suporte dependa da concentração da solução, e da sua penetração para o interior do suporte (WINJNGAARDEN *et al.*, 1996).

Duas maneiras de impregnação de contato podem ser distinguidas, dependendo da quantidade da solução: a incipiente e a evaporação. Na impregnação incipiente, o volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de modo que após a adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. Já na impregnação por evaporação, uma quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte (CIOLA, 1981).

A técnica de impregnação é próspera na preparação de catalisadores heterogêneos, no caso da MCM-41, esse método não assegura a introdução das espécies metálicas no mesoporos, podendo possibilitar o bloqueio dos poros e promovendo a diminuição do ordenamento de longo alcance do material (ZHANG *et al.*, 2001).

O material mesoporoso MCM-41 pode ser sintetizado usando uma variedade de precursores de sílica tais como n-alquil-oxissilanos, n-alquil-aminas, silicato de sódio e aerosil. Porém, os custos elevados dos materiais de partida seja o principal inconveniente resultando em um elevado custo de produção.

2.4 Óxido de cério

O cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras, esse óxido tem sido amplamente estudado como promotor estrutural e eletrônico para melhorar a capacidade de armazenamento e libertação de oxigênio, atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores. O dióxido de cério CeO_2 , também conhecido como céria, é mais estável em atmosfera ambiente, sendo que, em determinadas condições de temperatura e de pressão parcial de oxigênio, o sesquióxido Ce_2O_3 e óxido sub-estequiométricos CeO_{2-x} podem também ser formados (TROVARELLI *et al.*, 1999).

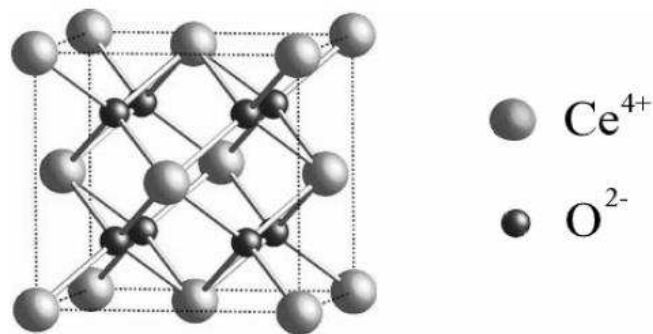
De acordo com Mogensen *et al.*, (2000), o dióxido de cério CeO_2 quando puro apresenta coloração amarelo pálido, porém, sua coloração é sensível a presença de outros lantanídeos ou mudanças na estequiometria. Seu estado mais estável é (+3) pode ser facilmente oxidado ao estado (+4), que também possui alta estabilidade devido á configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre, formando óxidos de composição entre CeO_3 e CeO_2 , sendo a estequiometria do composto determinada pela temperatura e pela pressão parcial de oxigênio da atmosfera. Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do óxido de cério (MARTINS *et al.*, 2007).

TABELA 3 – Propriedades físico-químicas do cério

Propriedades	Valor (unidade)
Densidade	7,22 g cm ⁻³
Ponto de fusão	2750 K
Calor específico	460 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Condutividade térmica	12 W m ⁻¹ K ⁻¹
Índice de refração	2,2 infravermelho / 2,1 visível
Constante dielétrica relativa (0,5-50 MHz)	11

Fonte: (FERREIRA, 2011)

O dióxido de cério possui estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita com grupo espacial Fm3m em uma ampla faixa de temperatura, que vai desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão. Nesta estrutura, o íon cério está coordenado com oito ânions oxigênio nos vértices de um cubo. Cada ânion, por sua vez, coordena-se a quatro cátions Ce⁴⁺ nos vértices de um tetraedro. A Figura 8 representa esquematicamente uma estrutura cúbica do tipo fluorita. (FERREIRA, 2011).

FIGURA 8 – Estrutura do cério.

Fonte: (FERREIRA, 2011)

O parâmetro de rede do óxido de cério é de 0,541134 nm a temperatura ambiente. Composições sub-estequiométricas, no entanto, possuem parâmetros de rede maiores devido à diferença entre os raios iônicos do Ce⁴⁺ (0,097nm) e do Ce³⁺ (0,1143 nm) (SHANNON, 1976).

Além dessas propriedades o CeO₂ tem aplicações nos processos catalíticos, tais como catalisadores de três vias (TWC), para tratamento de gases de exaustão (HC,CO,NO) de

veículos, reações redox e no processo de craqueamento catalítico do petróleo (FCC) para remoção de SO. Dentre essas aplicações, o CeO₂ apresenta grande potencial na remoção de fuligem da exaustão dos motores a diesel, para a deposição de orgânicos de águas residuais e como aditivo para catalisadores de combustão (TABARELLI, 2012). Essa vertente tecnológica é devido a suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre (MARTINS *et al.*, 2007).

Catalisadores a base de cério também apresentam uma maior versatilidade e eficiência no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) resultantes de uma gama de processos produtivos industriais. No processo COV o principal papel do CeO₂ é fornecer, transportar e ativar o oxigênio durante o processo de oxidação (SILVA *et al.*, 2004).

Quando submetido ao tratamento térmico, o cério apresenta uma perda da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), devido a redução da sua área superficial. A técnica de caracterização OSC é utilizada para avaliar o potencial de armazenamento de oxigênio em catalisadores a base de óxido de cério fornecendo informações a respeito do potencial redox (KASPAR *et al.*, 1999).

Para melhorar a estabilidade térmica do cério, tem-se a dopagem que implica a introdução de alguns óxidos menos redutíveis na estrutura reticular de CeO₂ sem diminuir suas características especiais, tais como, capacidade redox, mobilidade de oxigênio, ou seja, capacidade de armazenar oxigênio e rapidamente transferi-lo para sua superfície (Trovarelli *et al.*, 1999); (Neiva *et al.*, 2011). A utilização de dopantes bivalentes e trivalentes na estrutura do cério provoca uma compensação de cargas, gerando a formação de vacâncias na rede cristalina a fim de facilitar a maior mobilidade de oxigênio e evitar a aglomeração das partículas de CeO₂ (DOMINGUES *et al.*, 2007).

O cério pode ser sintetizado através de métodos diferentes, entre esses, o método hidrotérmico direto com diferentes razões molares de Si/Ce sob pressão autógena em condições estáticas, mostra-se como sendo a rota mais eficiente para incorporar íons de cério altamente disperso na estrutura mesoporosa, utiliza o ortosilicate tetraetila (TEOS) como fonte de silício o agente direcionador estrutural é o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), e o precursor foi nitrato de cério Ce(NO₃)₃.6H₂O. Outra técnica utilizada é a impregnação úmida que consiste em colocar o suporte catalítico com uma solução aquosa de Ce(NO₃)₃.6H₂O, onde o Ce impregnado resultante na MCM-41 é calcinado a fim de obter o catalisador CeO₂/MCM-41 (YAO *et al.*, 2006).

Outros autores têm investigado, a utilização do cério e materiais a base de CeO_2 na aplicação e formulações de catalisadores, como por exemplo:

Tabarelli (2012) obteve os catalisadores de céria e zircônia ($\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$) suportados em esferas de alumina (Al_2O_3) aplicados na combustão de metano, na redução de emissão de compostos nitrogenados e monóxido de carbono. As amostras foram tratadas termicamente a 600 e 700 °C com taxa de aquecimento de 2°C/ min, por 2 horas. Os resultados indicam que houve impregnação da superfície das esferas de alumina pelos catalisadores, mostraram maior atividade catalítica para as amostras impregnadas com 10 e 30 % de Zr, a área superficial específica das esferas variou entre 200 e 240 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Ferreira (2011) utilizou o método da combustão com glicina, em cinco composições diferentes ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{La}_x\text{O}_{1,9}$ com $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) no estudo da influência da dupla dopagem com (La^{3+} e Sm^{3+}) na microestrutura e nas propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos a base de cério. Os principais resultados mostraram que a técnica de combustão com glicina é um método efetivo para a obtenção de pós nanonarticulados, pouco aglomerados e com elevada homogeneidade.

Senisse (2012) investigou a técnica de solução coloidal (gelcasting) em meio polimérico para a obtenção de partículas de óxido de cério, visando sua aplicação como catalisadores na combustão do metano. Utilizou a hidrólise de sais, como acetilacetonato de cério e nitrato de cério em presença de aditivos tais como polivinilbutiral (PVB), polivinilpirrolidona (PVP) e polivinilacetato (PVA), na formulação do sistema coloidal. Os resultados mostraram que as amostras obtidas a partir de acetilacetonato de cério mostraram-se mais reativas do que as obtidas a partir de nitrato de cério na catálise da combustão do metano, apresentaram maiores conversões, atingiram maiores temperaturas durante o processo, sendo utilizada na geração de energia térmica.

2.5 Trióxido de molibdênio (MoO_3)

O trióxido de molibdênio (MoO_3) é um sólido branco que apresenta estrutura em camadas, quando aquecido sublima facilmente tornando-se amarelo, devido ao aparecimento de defeitos na rede cristalina. Esse óxido é um dos mais importantes do grupo dos metais de transição, possui a propriedade de trocar facilmente de oxigênio de rede em reações de oxidação catalítica podendo apresentar tanto sítios ácidos de Lewis o quanto de Brønsted,

(SILVA, 2014). Dentre os óxidos de molibdênio, os mais estudados em processos catalíticos são o MoO_2 , o MoO_3 e os óxidos mistos de molibdênio (SOUZA, 2007).

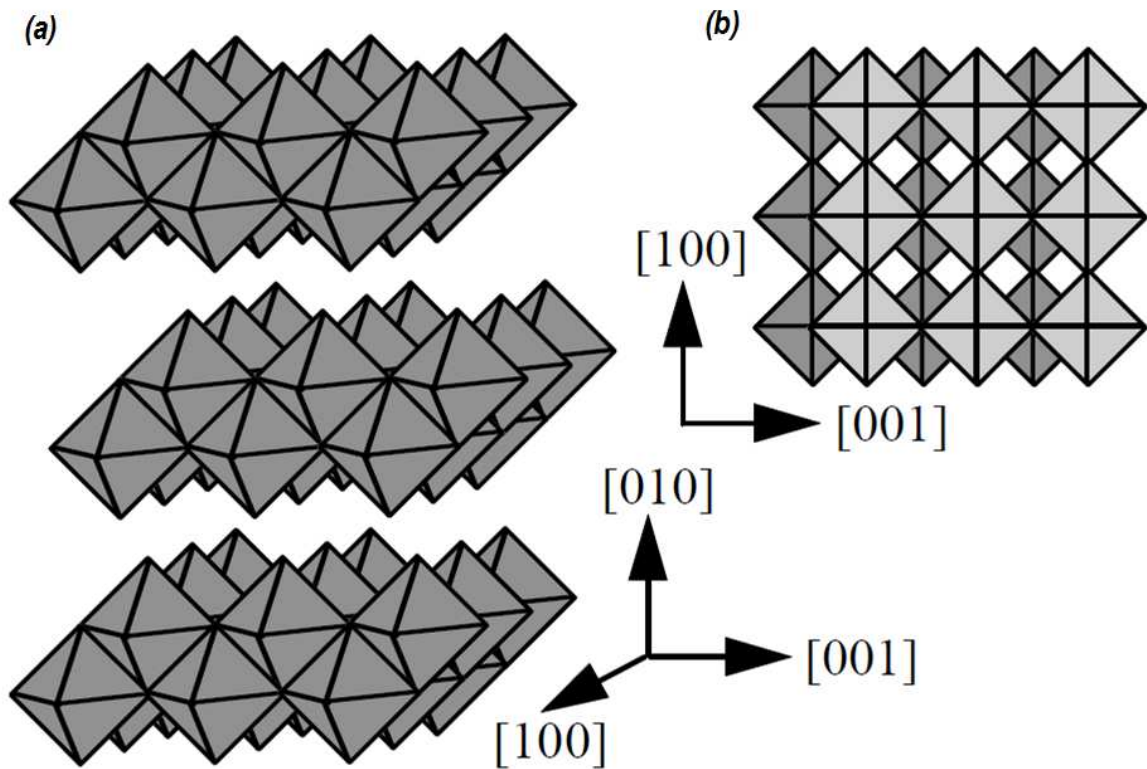
De acordo com Souza (2007), a configuração eletrônica do molibdênio no estado fundamental é $[\text{Kr}] 4d^5,5s^1$ com orbitais semipreenchidos e estáveis. O estado de oxidação mais estável deste molibdênio é o (+ 6), embora o molibdênio também forme compostos em alguns estados de oxidação inferiores, como por exemplo, do (-2) ao (+5) e tal característica, teoricamente, permite o uso destes nas reações de isomerização, oxidação de alquenos, desidratação de álcoois e na dessulfurização do petróleo (BAIL, 2012). Em virtude destas características químicas, a aplicação deste óxido, como fase ativa, na obtenção de biodiesel apresenta-se como uma opção viável para a indústria de biocombustíveis.

Curiosamente, tanto os compostos contendo molibdênio no estado de oxidação zero como os contendo o Mo^{+4} , tais como, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, respectivamente, mostram atividade catalítica semelhante e são considerados precursores da espécie catalítica ativa devido a presença de sítios ácidos que promoverá a reação de transesterificação e esterificação (BAIL, 2012). Esse óxido tem sido amplamente utilizado na indústria petroquímica para a oxidação seletiva e isomerização de hidrocarbonetos (SILVA, 2014).

Embora, na maioria dos casos, os catalisadores de Mo mais convencionais, estejam associados a processos de redução e oxidação, os estudos mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry, dependendo das suas características físico-químicas (BAIL, 2012).

O MoO_3 sob condições de pressão e temperatura ambiente é estruturalmente estável, na qual apresenta estrutura em camadas bidimensionais (2D). Nesta estrutura seis átomos de oxigênio estão coordenados a cada átomo de molibdênio formando uma coordenação octaédrica MoO_6 como mostra a Figura 9 (a) da estrutura cristalina do MoO_3 , na qual a camada de octaedros de molibdênio (MoO_6) são empilhados ao longo do plano [001] como visto na Figura 9 (b) (SOUZA, 2007); (PURANS *et al.* 2001).

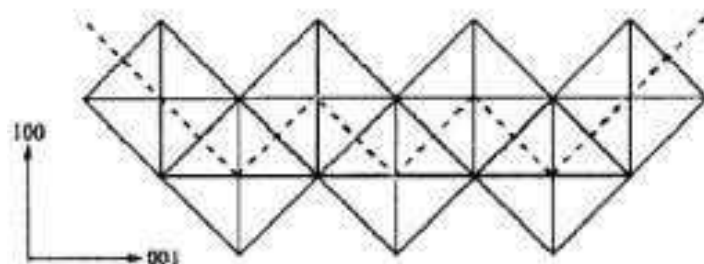
FIGURA 9 – Estrutura do trióxido de molibdênio (MoO_3)



Fonte: (SOUZA, 2007).

A formação lamelar é feita ligando as camadas adjacentes ao longo do plano $[010]$ somente através de forças de van der Waals fracas (SUNU, *et al* 2003), enquanto as interações internas entre átomos dentro das duplas camadas são dominadas por forte ligação iônica e covalente. O esboço da orientação cristalográfica do MoO_3 ortorrômbico está representado na Figura 10, onde a linha tracejada mostra a sequência de crescimento do octaedro MoO_6 , ao longo da direção $[001]$.

FIGURA 10 – Esboço da orientação cristalográfica do MoO_3 ortorrômbico



Fonte: (LI, 2002).

Cada átomo de oxigênio terminal da camada MoO_3 forma uma geometria de rede quadrada para maximizar as interações de Van der Waals entre as camadas, os átomos de oxigênio terminais estão localizados apenas acima do centro da rede quadrada adjacente (ZHOU *et al.*, 2001).

Na área de catálise, o óxido de molibdênio é o principal componente de catalisadores de oxidação catalítica e de álcoois e é componente secundário em outros catalisadores de oxidação, como aqueles usados em desidrogenação de alcenos. Embora em muitos desses catalisadores, o MoO_3 seja usado em complexas misturas catalíticas, e em outros, é usado puro (SOUZA, 2007).

Os óxidos de molibdênio têm sido estudados em diversos processos devido as suas inúmeras aplicações, diversificadas estrutura química e por serem catalisadores com atividade apreciável nas reações de catálise, tais como:

Silva (2011) avaliou os catalisadores de NiO e MoO_3 , suportados em MCM-41 nas reações de transesterificação e esterificação, por rotas metílica e etílica do óleo de algodão a 160°C por 2 horas com razão molar de 1:9 variando a concentração dos catalisadores de (1, 3 e 5 % em massa). Nos testes catalíticos o catalisador 5% MoO_3 -MCM-41 apresentou os melhores resultados para a transesterificação etílica e metílica; e esterificação metílica, com conversão de cerca de 53, 48,1 e 78,7%, respectivamente. Para a reação de esterificação etílica o catalisador 3% MoO_3 -MCM-41 apresentou a maior conversão, cerca de 67,9%. O catalisador NiO -MCM-41 não apresentou atividade catalítica nas reações estudadas.

Leite *et al.* (2010) introduziram 2% de catalisador de aluminofosfato SAPO-5 impregnado com 8% de trióxido de molibdênio (MoO_3 – SAPO-5) e posterior aplicação na reação de esterificação do óleo de soja a 160°C por 2 horas com razão molar óleo: álcool de 1:9. Através do resultado foi possível constar que o catalisador impregnado com o óxido apresentou o maior percentual de conversão, cerca de 60%.

Santos *et al.* (2010) empregaram a dispersão física para introduzir o trióxido de molibdênio (MoO_3) na estrutura da zeólitas USY, na concentração de 7%, e aplicaram na reação de esterificação do óleo de soja. Os resultados mostram que o catalisador apresentou maior percentual de conversão, cerca de 53%.

Silva *et al.* (2010a) aplicaram o catalisador heterogêneo 2% MoO_3 -MCM-41 na esterificação com óleo de algodão conduzida a 160°C por 2 horas, com razão molar óleo: álcool de 1:9 obtendo uma conversão superior a 80%.

2.6 Técnicas de caracterização da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores CeO₂/MCM-41 e MoO₃/CeO₂/MCM-41.

a) Difração de raio X (DRX)

A difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos de conhecimento, é frequentemente utilizada para:

- Determinação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade;
- Determinação do tamanho de cristalitos;
- Determinação dos parâmetros cristalográficos.

Esta técnica baseia-se na incidência dos raios X sobre a amostra, na qual ocorre a difração da radiação x pelos planos do retículo cristalino das amostras (SCHWANKE e PERGHER, 2012). Na medida de DRX, o detector do equipamento registra a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de Bragg θ , representado na Equação 1. Cada plano cristalográfico de um sólido cristalino se comporta como um espelho semitransparente, onde parte dos raios é refletida e parte é transmitida. Este método é adequado para determinação de parâmetros de rede, identificação de fases cristalinas e para a quantificação do grau de organização ou cristalinidade da amostra (SOUSA, 2009). Os picos no padrão de difração são dados pela interferência construtiva entre os raios refletidos pela lei de Bragg (ASHCROFT e MERMIN, 1976).

$$n\lambda = 2d_{100}\text{sen}\theta \quad (1)$$

Onde:

$n=1$;

λ = Comprimento de onda da radiação incidente;

d_{100} = Distância interplanar do cristal;

θ = Ângulo de Bragg, direção na qual se observa a difração.

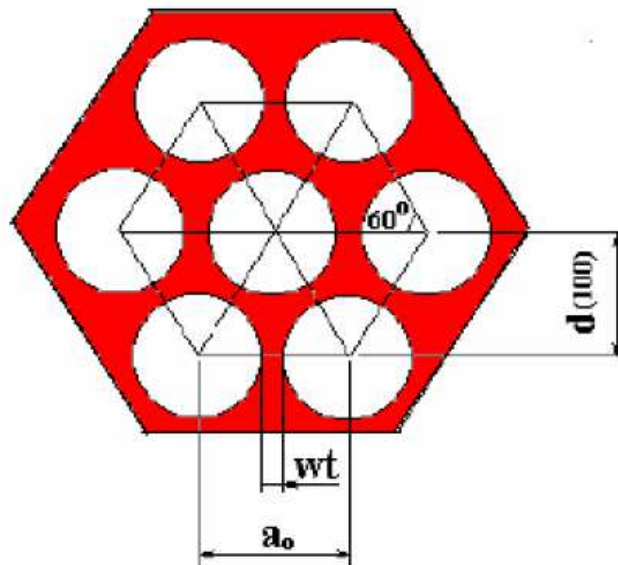
Para materiais mesoporos do tipo MCM-41 o parâmetro de rede do arranjo mesoporoso hexagonal (a_0) Equação 2, que representa a soma do diâmetro médio dos poros

(d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (Wt) pode ser calculado por meio da distância interplanar (d_{100}) obtida pela equação de Bragg.

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

A distância interplanar dos cristais da equação 1 e o parâmetro de rede da estrutura mesoporosa (a_0) da equação 2 são representados na Figura 11.

Figura 11 – Parâmetros do arranjo mesoporoso hexagonal da MCM-41



Fonte: Barbosa (2009).

O diâmetro médio dos cristalitos das amostras estudadas foi determinado mediante a denominada Equação de Scherrer (CULLITY, 1978):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Com $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$, onde:

D = Diâmetro médio dos cristalitos (nm)

K = 0,89 (Considerando partículas esféricas de tamanhos uniformes)

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizado.

β = Largura a meia altura do pico corrigido pela equação $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$.

B = Largura a meia altura do pico difratado da amostra.

b = Largura a meia altura do pico de um padrão difratométrico externo (Si metálico)

θ = Ângulo de difração do plano cristalino.

b) Análise termogravimétrica (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG)

A análise termogravimétrica é uma técnica quantitativa, na qual se obtém um termograma que registra a perda de massa de uma determinada substância, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada (AZEVEDO, 2009).

Com base nos dados da TG, é possível obter a curva termogravimétrica diferencial (DTG), de maneira que a primeira derivada da curva de mudança de massa é plotada em relação a temperatura ou tempo (dm/dt). Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa (SOUZA, 2005).

A análise termogravimétrica permite o estudo das melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico dos mesoporos. Altas temperaturas favorecem uma rápida eliminação das micelas tensoativas, porém pode causar a destruição da estrutura ordenada de sílica. O estudo das ótimas condições de tempo e temperatura durante a etapa de calcinação torna-se uma etapa decisiva para a obtenção de um material de alta qualidade.

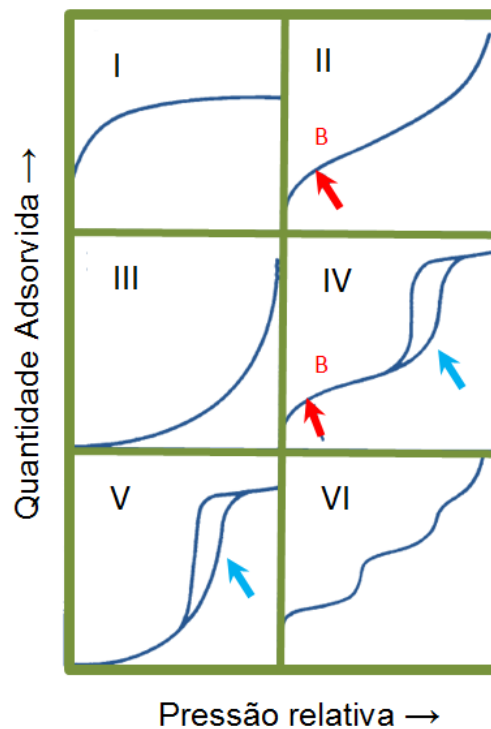
c) Determinação da capacidade de adsorção (Método de BET)

A adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. De um modo geral, a adsorção é um processo de interfaces gás/ sólido, que ocorre tipicamente como um resultado de forças não balanceadas na superfície que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

O fenômeno de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvida. A adsorção física, também denominada adsorção de Van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato, com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas (TEIXEIRA *et al.*, 2001)

O estudo de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações das propriedades superficiais de diversos materiais, como a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela detalhes sobre as características do material (WACHS, 2005). A maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, representados na Figura 12, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontrados em caracterização de catalisadores (LEOFANTI *et al.*, 1998).

FIGURA 12 – Representação dos seis tipos de isotermas de adsorção



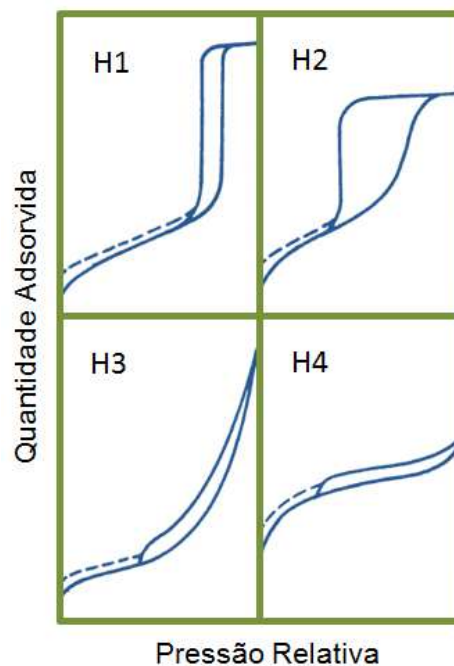
Fonte: Porpino (2009).

Isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos onde a adsorção se produz a pressões relativamente baixas e são muito similares aos casos de quimissorção. Isotermas do tipo II e III ocorrem geralmente em sólidos não porosos finamente divididos ou, então, nos macroporos. As isotermas do tipo III e V são típicas de adsorção de vapores, tais como vapor de água em materiais hidrofóbicos, ou quando a interação adsorvato-adsorvente é baixa (SING *et al.*, 1985) Isotermas do tipo VI, que são menos comuns, são típicas de tipos especiais de carbono. As setas vermelhas na Figura 12 indicam o ponto B no qual o gás

adsorvido completou a monocamada e começa o processo de multicamada, considerada também como condensação do adsorvato (FULVIO, 2009; KANG, 2007; SING, 2001).

O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente, em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação porque as moléculas que evaporam de meniscos de altas curvaturas têm maior probabilidade de recondensar do que aquelas que evaporam de uma superfície plana. Os laços de histerese são classificados em quatro tipos representados na Figura 13, de acordo com a classificação da IUPAC.

FIGURA 13 – Tipos de laços ou loop de histerese presentes tipicamente nas isotermas de adsorção tipo IV e V



Fonte: Porpino (2009).

Os laços ou loop de histerese apresentados nas isotermas do tipo IV e V, podem apresentar diferentes formatos dependendo da forma dos poros e estão associados com a condensação capilar das estruturas mesoporosas. Histerese do tipo H1 é comum em materiais porosos caracterizados por consistir de aglomerados ou de esferas uniformes compactadas em um arranjo regular com estreita distribuição de tamanho de poros. Materiais porosos adsorventes, que possuem distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida, apresentam histerese tipo H2. O loop de histerese tipo H3 é observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fendas, de maneira similar, o tipo

de histerese H4 é típico de poros estreitos tipo fenda. Caso a isoterma apresente um loop de histerese a baixas pressões, vide linhas não contínuas na Figura 18, este é devido ao inchamento de uma estrutura porosa não rígida, ou à adsorção irreversível das moléculas nos poros, ou em entradas tão pequenas como as moléculas de adsorvato, ou pela interação química irreversível entre adsorvato - adsorvente (SING et al., 1985).

Os valores de diâmetro médio dos poros e área superficial específica podem ser obtidos por meio do método proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET), em 1938, que é baseado na determinação do volume de N_2 adsorvido a diversas pressões na temperatura do N_2 líquido, empregando-se nos cálculos uma equação por eles deduzida que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N_2 (V_m) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido.

Um método bastante utilizado para determinação da distribuição e volume mesoporoso consiste no método proposto por (BARRET, 1953). Este método é amplamente utilizado e pode ser encontrado comercialmente nos softwares de tratamento de dados em muitos equipamentos de levantamento de isotermas de adsorção.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais para a preparação da peneira molecular MCM-41 e incorporação dos metais cério e molibdênio $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ foram realizados no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível - LACCBIO, pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia Química, do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

3.1 Materiais

- Hidróxido de amônio (NH_4OH), solução 25% - VETEC;
- Água (H_2O) deionizada;
- Brometo de Cetil-trimetilamônio (CTABr) $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ – VETEC;
- Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) – ALDRICH;
- Nitrato amoniacal de cério $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – ALDRICH;
- Heptamolibdato de amônia tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$ – VETEC;
- Metanol CH_3OH – GRUPO QUÍMICA;
- Óleo de soja – LIZA;
- Álcool etílico $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – PROQUIMIOS;
- Éter etílico $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – PROQUIMIOS;
- Ácido clorídrico HCl – VETEC;
- Biftalato de potássio $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ – IMPEX;
- Hidróxido de potássio KOH – NEON;
- Sulfato de magnésio $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$.

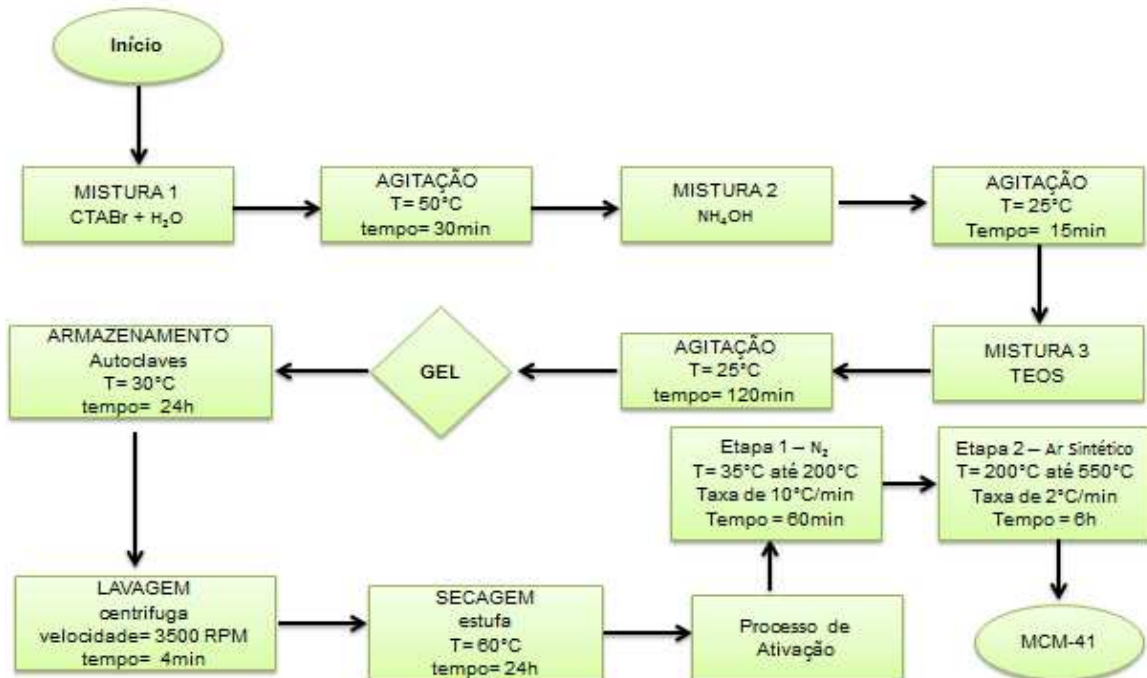
3.2 Métodos

3.2.1 Síntese da peneira molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada através do método hidrotérmico conforme procedimento descrito por Santos *et al.*, (2014), onde a composição molar da mistura resultante foi: 1 SiO_2 : 0,3 CTABr : 11 NH_3 : 144 H_2O .

A síntese consiste na dissolução do direcionador estrutural (CTABr) em água deionizada a 50 °C sob agitação por 30 minutos. Em seguida, deixou-se esfriar a solução até aproximadamente 25 °C adicionou-se o hidróxido de amônio (NH₄OH), e posterior agitação à temperatura ambiente durante 15 minutos. Finalmente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional mantendo sob agitação, nessas condições por mais 2 horas para obtenção do gel. Após a obtenção do gel, este foi acondicionado em autoclaves (recipiente de teflon com revestimento de aço inox) e aquecido em estufa a 30 °C, por 24 horas. O produto obtido, foi lavado com água deionizada e centrifugado por várias vezes, para auxiliar na remoção do direcionador orgânico, após cada lavagem utilizou-se o papel de indicador de pH para ajudar no controle do mesmo, que deve ser próximo de 9. A Figura 14 representa um fluxograma geral do procedimento de síntese da peneira molecular MCM-41 e ativação por calcinação.

FIGURA 14 – Fluxograma da síntese e ativação da peneira molecular MCM-41.



Fonte: Santos *et al.*,(2014).

3.2.1.1 Processo de ativação por Calcinação

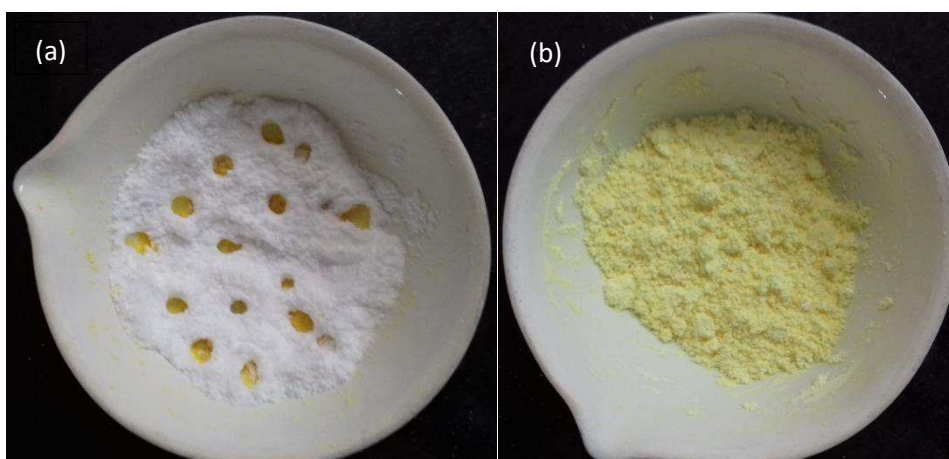
O sólido úmido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Após secagem, foram submetidos ao processo de ativação realizado em duas etapas no forno de calcinação, a primeira etapa consiste em fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 100 mL.g.min⁻¹ com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ para aquecer a amostra da temperatura ambiente até 200 °C permanecendo por 1 hora. A segunda etapa sob fluxo contínuo de ar sintético com vazão de 100 mL.g.min⁻¹ com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ de 200 até 550°C permanecendo por 6 horas nesta temperatura final.

3.2.2 Incorporação dos metais cério e molibdênio na peneira molecular MCM-41

A incorporação do cério na peneira molecular MCM-41 foi via impregnação seca na porcentagem de 25% em relação a massa do suporte (SOUZA, 2015) utilizando o nitrato amoniacal de cério (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Já para os percentuais de molibdênio foram com base nos trabalhos de Sankaranarayanan, et al. (2011) e Bail, et al. (2013).

Inicialmente, o suporte foi a 60 °C por 24 horas seco em estufa. Em seguida, adicionou-se lentamente 3 mL da solução aquosa 0,1 mol/L do sal precursor contendo cério em 2g da peneira molecular em temperatura ambiente. Após completa homogeneização, o material obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas. As Figuras 15 (a), (b) apresentam a peneira molecular MCM-41 no início da impregnação e completa impregnação, respectivamente.

FIGURA 15 – (a) Peneira molecular MCM-41 e (b) impregnada com cério

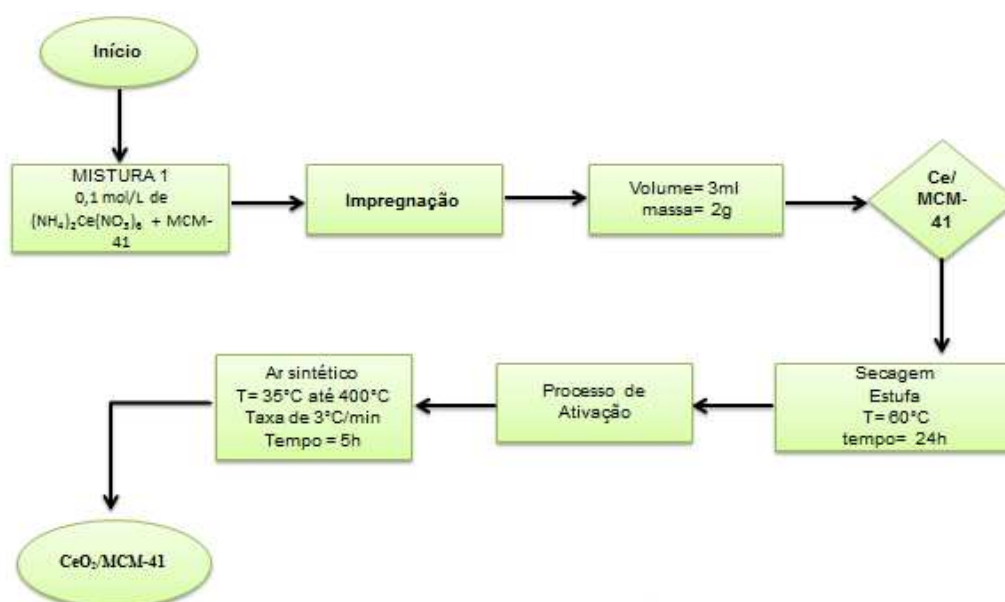


Fonte: Dados da pesquisa.

3.2.2.1 Processo de ativação do CeO_2 na peneira molecular MCM-41

Após secagem o material obtido foi submetido a tratamento térmico que utilizou fluxo contínuo de ar sintético com vazão de 100 mL.gmin^{-1} e rampa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ para aquecer a amostra de temperatura ambiente até $400 \text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo por 5 horas para decomposição do sal precursor em óxido. A Figura 16 apresenta o fluxograma do processo de incorporação do sal precursor de cério e ativação do CeO_2 na peneira molecular MCM-41.

FIGURA 16 – Fluxograma do processo de impregnação do cério e ativação do CeO_2 na MCM-41



Fonte: Adaptada de Souza (2015).

O molibdênio foi incorporado na amostra contendo 25% de cério na peneira molecular MCM-41 ($25CeO_2/MCM-41$) pela técnica de impregnação via seca na porcentagem de 10, 15 e 25% em peso utilizando o heptamolibdato de amônio tetrahidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}H_2O$) como precursor. De acordo com o trabalho de Souza (2015) o catalisador que apresentou melhor seletividade a ésteres foi o que contve 25% de cério na peneira molecular MCM-41, no qual serviu como ponta partida para impregnação do molibdênio.

Inicialmente preparou-se uma solução aquosa de 0,1 mol/L do sal precursor contendo molibdênio e aqueceu-se a uma temperatura de 80°C para completa dissolução. Em seguida inseriu lentamente 3 ml da solução aquosa 0,1 mol/L do sal precursor contendo molibdênio em 2g da amostra $25CeO_2/MCM-41$. A Figura 17 apresenta a amostra $25CeO_2/MCM-41$ após

completa impregnação, o suporte levemente impregnado foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

FIGURA 17 - $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ após completa impregnação com molibdênio

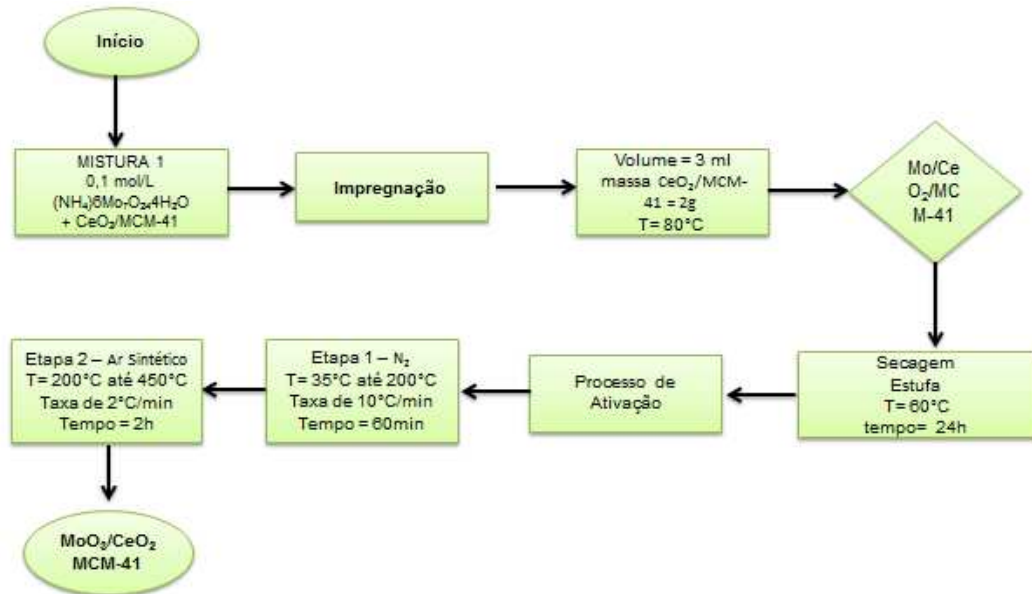


Fonte: Dados da pesquisa.

3.2.2.2 Processo de ativação do MoO_3 no suporte $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$

O processo de ativação foi realizado em duas etapas no forno de calcinação, a 1ª etapa consiste em fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de $100 \text{ mL.g.min}^{-1}$ com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ para aquecer a amostra a temperatura ambiente até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, a segunda etapa é de fluxo contínuo de ar sintético com vazão de $100 \text{ mL.g.min}^{-1}$ com rampa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ até $450 \text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo por 2 horas para decomposição do sal precursor em óxidos. A Figura 18 representa o fluxograma do processo de impregnação do molibdênio e ativação do MoO_3 no suporte $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$.

FIGURA 18 – Fluxograma do processo de impregnação do molibdênio e ativação do MoO₃ no 25CeO₂/MCM-41



Fonte: Dados da pesquisa.

3.3 Caracterização da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores 25CeO₂/MCM-41 e MoO₃/25CeO₂/MCM-41

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG, DTG) e análises de adsorção de N₂ (área superficial BET e volume de poro BJH). A tabela 4 representa a legenda dos catalisadores utilizados na reação de transesterificação.

TABELA 4 – Catalisadores utilizados para obtenção do biodiesel.

Siglas	Porcentagem do metal	Suporte catalítico
25CeO ₂ /MCM-41	25 % de cério	MCM-41
10MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41	10% de molibdênio	25CeO ₂ /MCM-41
15MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41	15% de molibdênio	25CeO ₂ /MCM-41
25MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41	25% de molibdênio	25CeO ₂ /MCM-41

Fonte: Dados da pesquisa.

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

Os precursores foram analisados no equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD – 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, um tamanho de passo de 0,020, tempo por passo de 1000 s e amostras varridas na faixa de 2θ de $1,5^\circ$ a 10° para MCM 41, de $1,5^\circ$ a 80° para 25Ce-MCM-41 e $\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

3.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG)

A peneira molecular MCM-41 e catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-MCM-41}$ foram analisados em um analisador térmico Interface TA-60WS da marca Shimadzu. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, com a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de 25°C até 700°C com fluxo de gás de $50\text{ cm}^3/\text{min}$.

3.3.3 Determinação da capacidade de adsorção (Método de BET)

Para as medidas de área superficial e do diâmetro médio dos poros pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e do volume de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), foi usado um aparelho ASAP 2420 V2.02 da Micromeritics. As amostras foram previamente secas a uma pressão de 10^{-5} torr (vácuo), e as análises foram realizadas a 77 K (-196°C).

3.4 Testes catalíticos

3.4.1 Reação de transesterificação

Os catalisadores $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ foram avaliados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja em Reator PAAR de aço inoxidável Modelo 4848 do tipo batelada, representado na Figura 19. As condições operacionais para os catalisadores de $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ estão apresentados na Tabela 5.

FIGURA 19 – Reator PARR Modelo 4848

Fonte: Souza (2015).

TABELA 5 – Condições de reação da transesterificação dos catalisadores 25CeO₂/MCM-41 e MoO₃/25CeO₂/MCM-41

Variáveis	Condições Operacionais	
	25CeO ₂ /MCM-41	MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41
Óleo/álcool (molar)	1:20	1:20
Catalisador (m/m)	4%	4%
Rotação (rpm)	500	500
Pressão (psi)	Autógena	Autógena
Temperatura (°C)	200	150
Tempo (h)	4	4

Fonte: Dados da pesquisa

A partir da estequiometria da reação, determinou-se a quantidade de álcool a ser adicionado, sendo que para cada mol de óleo soja foram colocados seis mols de metanol. O catalisador, óleo de soja e o álcool (metanol) foram colocados no reator sendo fechado com segurança, ajustado para as condições de operação desejadas e iniciando a reação de transesterificação. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, representado na Figura 20, permanecendo em repouso durante 24 horas para que houvesse a completa separação das fases.

FIGURA 20 – Separação das fases do biodiesel.

Fonte: Dados da pesquisa

Posteriormente a fase mais densa, a glicerina, foi retirada restando apenas o biodiesel. Em seguida, foi realizada a etapa de lavagem do biodiesel. Adicionou-se ao funil de decantação 15 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) a 10%, após 15 minutos removeu-se a fase aquosa em um Becker e repetiu-se a lavagem, após os 15 minutos removeu-se o restante da fase aquosa, o procedimento passou a ser realizado com água deionizada até o pH próximo ou igual a 7. O biodiesel foi submetido a etapa de secagem com sulfato de magnésio para remoção de água e encaminhado para análises.

3.4.2 Caracterização do biodiesel

O biodiesel foi caracterizado por índice de acidez, densidade, viscosidade cinemática e cromatografia.

3.4.2.1 Índice de acidez

É uma análise simples empregada no monitoramento da qualidade dos combustíveis sendo indicada como a primeira análise a ser realizada por informar sobre a característica do produto da reação de transesterificação (CUNHA, 2008). O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar um grama da amostra, conforme Norma NBR 14448.

Para determinar o índice de acidez é necessário pesa-se 2g da amostra de biodiesel, em um Erlenmeyer de 125 mL e adicionar 25 mL de solução de éter - álcool (2:1) previamente neutralizado com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 M, previamente padronizado com biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$). Agita-se a mistura e adicionam-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titula-se a mistura com hidróxido de potássio 0,1 M até que a mesma atinja uma coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos (QUESSADA, 2007). O cálculo do índice de acidez é feito utilizando a Equação 4.

$$I.A = \frac{V_{\text{gasto}} \times \left(\frac{282}{1000}\right) \times 100 \times M \times f}{\text{peso da amostra}} \quad (4)$$

V_{gasto} = Volume gasto da solução de hidróxido de potássio;

F = Fator de correção da solução de hidróxido de potássio;

M = Molaridade da solução de hidróxido de potássio;

$\left(\frac{282}{1000}\right)$ = Equivalente de ácido oleico.

3.4.2.2 Densidade

No biodiesel, a densidade é diretamente proporcional ao comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Porém, o número de insaturações presentes na molécula, assim como a presença de impurezas como o álcool ou substâncias adulterantes influenciam nesse valor (LÔBO et al., 2009). O objetivo deste parâmetro é restringir a utilização de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel, devido a esta característica exercer grande influência em processos como a injeção de combustível e a preparação deste para a ignição automática (CUNHA, 2008).

A densidade do biodiesel foi determinada pelo equipamento Densímetro DMA 4100M + Lovis na temperatura de 20°C sendo realizada no LACCBIO pertencente a Universidade Federal Campina Grande – UFCG.

3.4.2.3 Viscosidade cinemática

É uma propriedade que influencia na operação de injeção do combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, que ocasionam o aumento da viscosidade que afeta a

fluidez do combustível. Para os óleos vegetais e animais puros a viscosidade é 10 a 15 vezes maior que a viscosidade do óleo diesel (em torno de 3,0 m) e mesmo quando transesterificados este valor embora diminua bastante ainda é aproximadamente o dobro do óleo diesel, proveniente dos seus altos pesos moleculares (CUNHA, 2008).

O teste do biodiesel foi realizado pelo equipamento Densímetro DMA 4100M + Lovis, na qual faz escoar, sob a ação da gravidade, uma quantidade controlada da amostra através do tubo capilar de vidro, a uma temperatura de 40°C. Anota-se o tempo necessário ao escoamento, que posteriormente é corrigido conforme o fator do tubo. Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto.

3.4.2.4 Cromatografia Gasosa

Cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percorre a fase estacionária, chamada fase móvel (GASPARINI, 2010).

A EN 14103 utilizada para a quantificação do teor de éster é uma norma europeia. Foi desenvolvida para análise de biodieseis oriundos de oleaginosas, as quais apresentam em sua composição ácidos graxos com cadeias carbônicas predominantemente entre C14:0 e C24:1. Além disso, em seu escopo a norma contempla apenas a quantificação de biodieseis metílicos, largamente produzidos em todo o mundo nos processos de transesterificação para a obtenção de biodiesel (GASPARINI, 2010).

A determinação do teor de éster em biodiesel foi realizada por cromatografia em fase gasosa utilizando o equipamento Cromatografo a Gás GC-2010-AF da Marca Shimadzu. A amostra da solução é inserida no injetor do equipamento, vaporizada e transportada por um gás de arraste através de um tubo, até a coluna cromatográfica, onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvida no gás de arraste e passam por um detector que gera um sinal elétrico proporcional a quantidade de material eluído.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

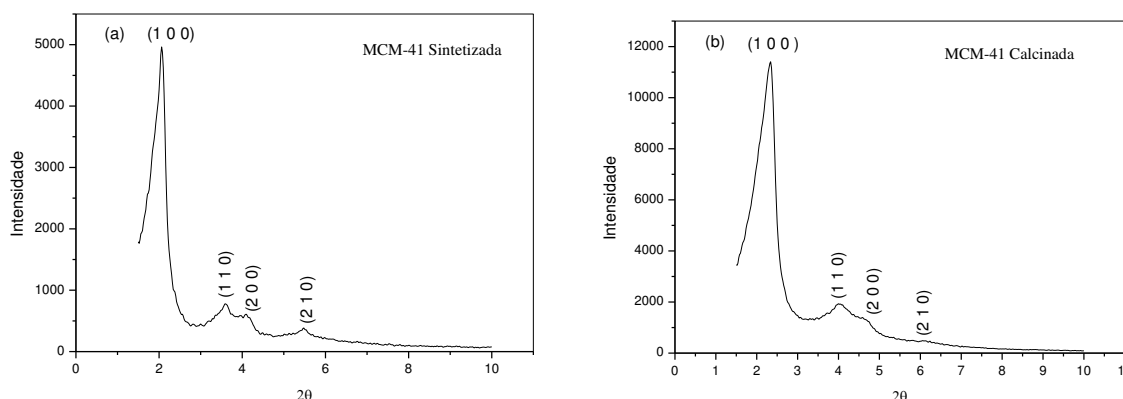
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2\text{-MCM-41}$

4.1.1 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas da peneira molecular mesoporosa MCM-41 sintetizada e calcinada estão apresentados na Figura 21 (a) e (b).

FIGURA 21 – Difratomogramas da peneira molecular MCM-41: (a) sintetizada e (b) calcinada



Fonte: Dados da pesquisa.

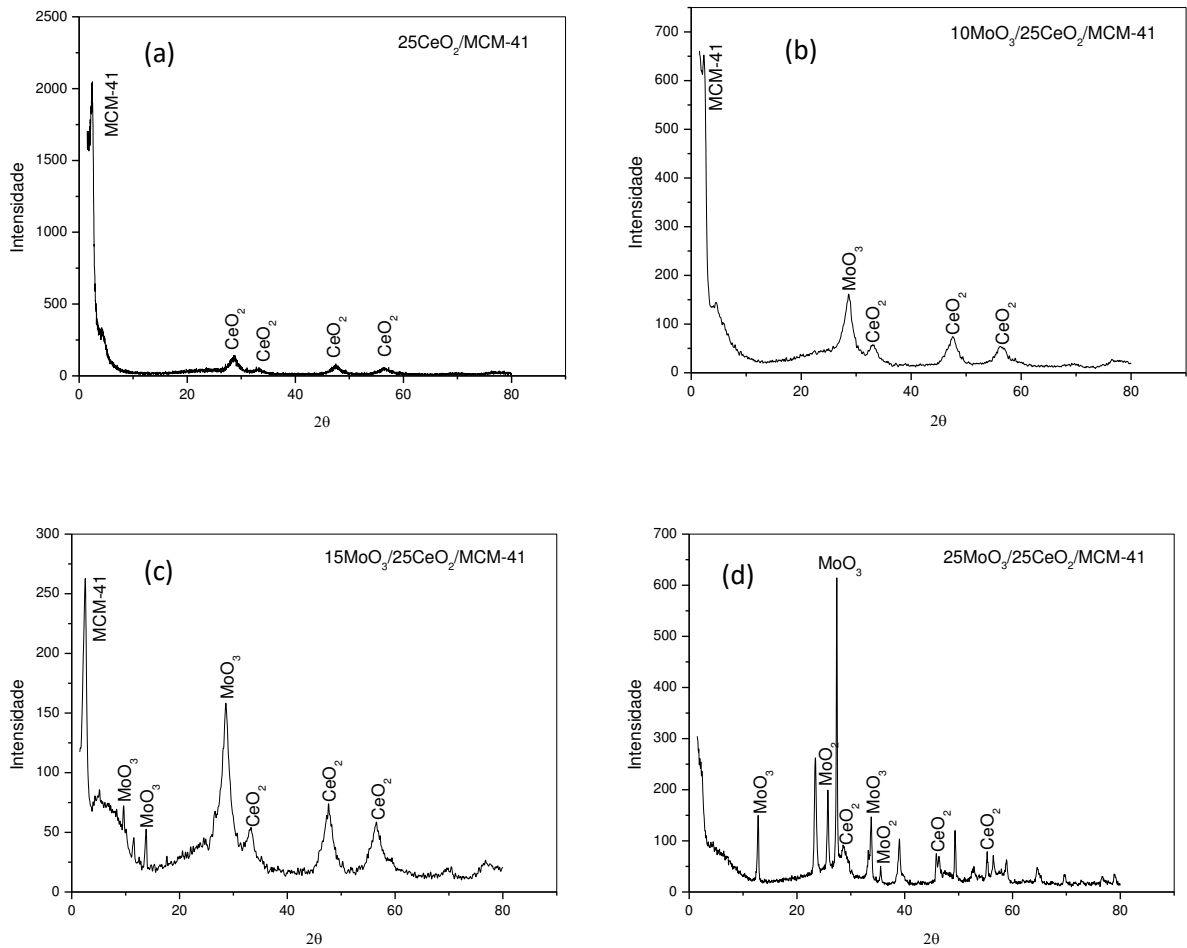
Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 21a evidencia-se que o material obtido é característico da peneira molecular MCM-41, devido a presença de picos entre $2\theta = 2$ e 7 descrito por Beck *et al.*, (1992); Sousa (2009). O primeiro pico possui elevada intensidade que surge em $2,2^\circ$, atribuída a linha de reflexão do plano (1 0 0). Os demais de menor intensidade são correspondente às linhas de reflexão dos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), os quais surgem discretamente no intervalo de 3 a 7° .

O resultado apresentado na Figura 21b indica que o tratamento térmico para retirada do direcionador não comprometeu a estrutura da MCM-41, os picos correspondentes as fases hexagonais foram mantidas. O processo de calcinação favoreceu a organização da estrutura da peneira molecular. Esse fato está relacionado com a contração da estrutura devido a reorganização dos íons de Si-O e a condensação do grupo silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) pela saída do

direcionador com o respectivo deslocamento do ângulo dos picos para valores maiores, essa contração leva a uma maior ordenação do sistema poroso, provocando um aumento da intensidade e área dos picos (WANG *et al.*, 1998; KRUK *et al.*, 2000).

A Figura 22 (a, b, c e d), respectivamente apresentam os difratogramas de raios-X dos catalisadores $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, $10\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, $15\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, $25\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, após o processo de impregnação e calcinação, em escala de $1,5^\circ$ a 80° .

FIGURA 22 – Difratogramas dos catalisadores: (a) $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, (b) $10\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, (c) $15\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e (d) $25\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, após impregnação e calcinação



Fonte: Dados da pesquisa.

No difratograma apresentado na Figura 22 (a), foi possível identificar o primeiro pico correspondente a fase hexagonal da peneira molecular MCM-41 na linha de reflexão do plano (1 0 0) como também a espécie do óxido de cério, formado a partir da decomposição do sal precursor $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41. Os picos característicos do óxido de cério foram identificados com auxílio da biblioteca do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), onde estão disponíveis cartas cristalográficas de diversos materiais. A identificação do CeO_2 foi realizada utilizando-se a carta cristalográfica número 00-004-0593. Estes picos da estrutura do catalisador $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ também foi encontrado por Souza (2015) e Vargas *et al* (2013).

A partir dos difratogramas de raios-X dos catalisadores contendo 10, 15 e 25% de molibdênio no suporte $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ apresentados na Figura 22 (b, c e d), respectivamente, foi possível identificar o primeiro pico da peneira molecular MCM-41 do plano (1 0 0), como também os picos do óxido de cério e da fase do molibdênio formado pela decomposição do sal precursor $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$. Os picos característicos da fase do trióxido de molibdênio (MoO_3) foram identificados com auxílio da carta cristalográfica número 00-021-0569. Através da carta cristalográfica número 00-032-0671 foi identificado a fase do dióxido de molibdênio (MoO_2). A intensidade do pico correspondente a fase hexagonal (1 0 0) diminuiu, após o processo de impregnação e calcinação. Estes processos provocaram a desordem estrutural da peneira molecular mesoporosa, além de provocar um rearranjo molecular observado pela ausência dos picos referentes aos planos (2 0 0) e (2 1 0) devido ao aumento no teor de metais no suporte catalítico.

4.1.2 Análise textural (Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ,) por BET e BJH.

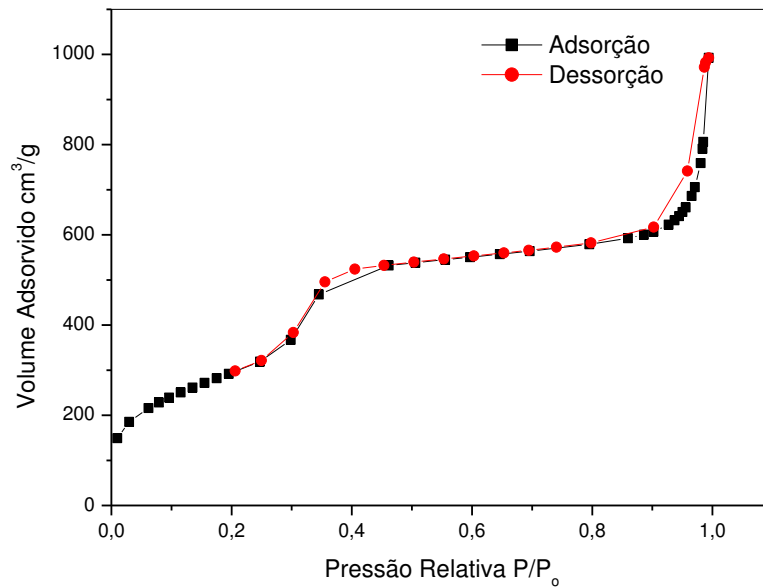
As propriedades texturais da peneira molecular MCM-41 como: área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer- Emmett- Teller (BET); volume de poro e diâmetro de poros foram calculados por meio do método de Barrett- Joyner- Halenda (BJH); ambas obtidas a partir da isoterma de adsorção de N_2 na faixa de pressão relativa 0,01 a 0,20 mostrados na Tabela 6.

TABELA 6 – Propriedades texturais da peneira molecular MCM-41

Material	Área BET (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Volume de Mesoporos (cm ³ /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Diâmetro Médio de Poro (nm)
MCM-41	1072	0,123496	1,019783	1,143279	3,79253

Fonte: Dados da pesquisa.

A peneira molecular MCM-41 da Tabela 6 possui uma área superficial de 1072 m².g⁻¹ próximo do valor obtido por Schwanke (2011) e Ezgi (2016). A Figura 23 apresenta a isoterma de adsorção de nitrogênio da peneira molecular MCM-41 obtida a uma temperatura de 77K.

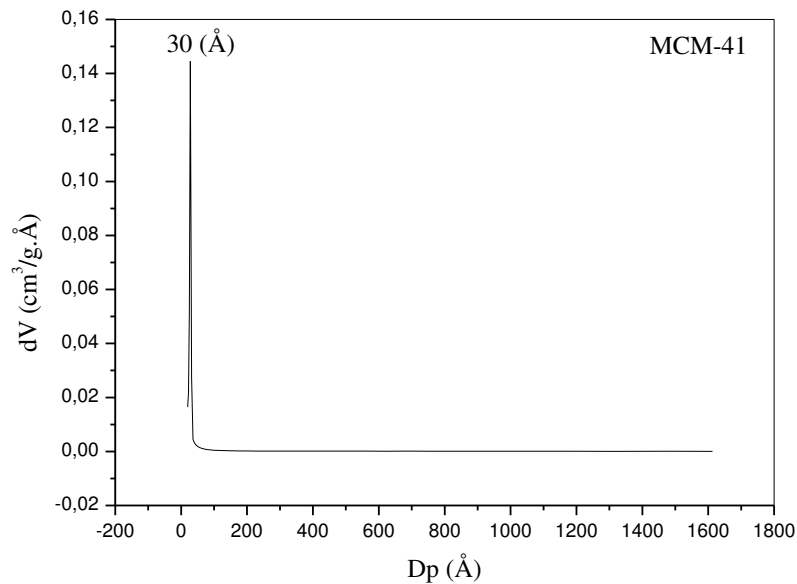
FIGURA 23 – Isotherma de Adsorção de N₂ do suporte MCM-41

Fonte: Dados da pesquisa.

Como pode ser observada na Figura 23, a peneira molecular MCM-41 apresentou a isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC esta isoterma é típica de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamada ocorrendo a existência de um enchimento de todos os poros com o adsorvido volume de líquido em pressões relativas altas,

o que indica a ocorrência de condensação capilar (MORAIS, 2012). Como também a curva apresentou um loop de histerese tipo H4 a pressões parciais (P/P_0) entre 03 e 05. Este tipo de histerese que corresponde a materiais porosos constituídos de poros estreitos em forma de fenda (CALPA, 2011). A Figura 24 representa a distribuição de tamanho de poros do suporte catalítico.

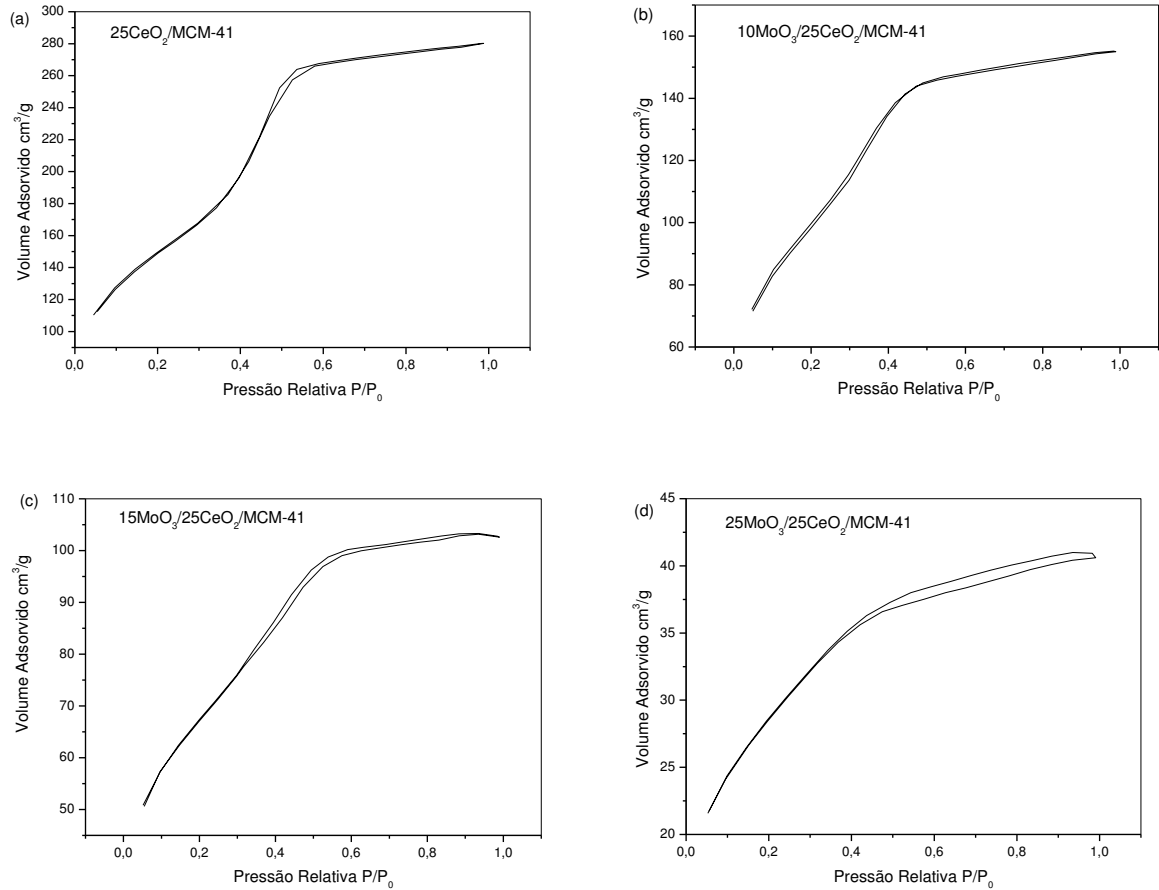
FIGURA 24 – Distribuição de tamanho de poros



Fonte: Dados da pesquisa.

A determinação da distribuição de tamanho de poros da peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi calculada por meio do método Barrett - Joyner- Halenda (BJH). Para a amostra da isoterma da Figura 23 o diâmetro de poros calculado foi de 3,0 nm indicando a presença de mesoporos com diâmetro uniforme. As isotermas de adsorção-dessorção de N dos catalisadores: (a) 25CeO₂/MCM-41, (b) 10MoO₃/25CeO₂/MCM-41, (c) 15MoO₃/25CeO₂/MCM-41, 25MoO₃/25CeO₂/MCM-41 estão apresentadas na Figura 25 (a, b, c, d) respectivamente.

FIGURA 25 – Isotermas de Adsorção de N₂ dos catalisadores: (a) 25CeO₂/MCM-41, (b) 10MoO₃/25CeO₂/MCM-41, (c) 15MoO₃/25CeO₂/MCM-41 e (d) 25MoO₃/25CeO₂/MCM-41, após impregnação e calcinação



Fonte: Dados da pesquisa

Através das Figuras 25 (a) e (b) podem-se observar que os catalisadores 25CeO₂/MCM-41 e 10MoO₃/25CeO₂/MCM-41 apresentaram isotermas do tipo IV e os catalisadores 15MoO₃/25CeO₂/MCM-41 e 25MoO₃/25CeO₂/MCM-41 representados nas Figuras 25 (c) e (d) apresentaram isotermas similares do tipo I característicos de materiais porosos. Os catalisadores mostraram comportamentos quase constantes da curva para altas pressões relativas indicando que não há enchimento de poros após $P/P_0 > 0,4$ (VARGAS *et al.*, 2013). As propriedades texturais como: área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros dos catalisadores contendo cério suportado na peneira molecular MCM-41 e molibdênio no suporte 25CeO₂/MCM-41 estão mostrados na Tabela 7.

TABELA 7 – Propriedades texturais da MCM-41 e dos catalisadores

Catalisador	Área BET (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
MCM-41	1072	1,1433	3,7925
25CeO ₂ /MCM-41	524,3	0,4334	1,653
10MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41	361,4	0,2397	1,327
15MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41	236,4	0,1587	1,314
25MoO ₃ /25CeO ₂ /MCM-41	100,3	0,0628	1,253

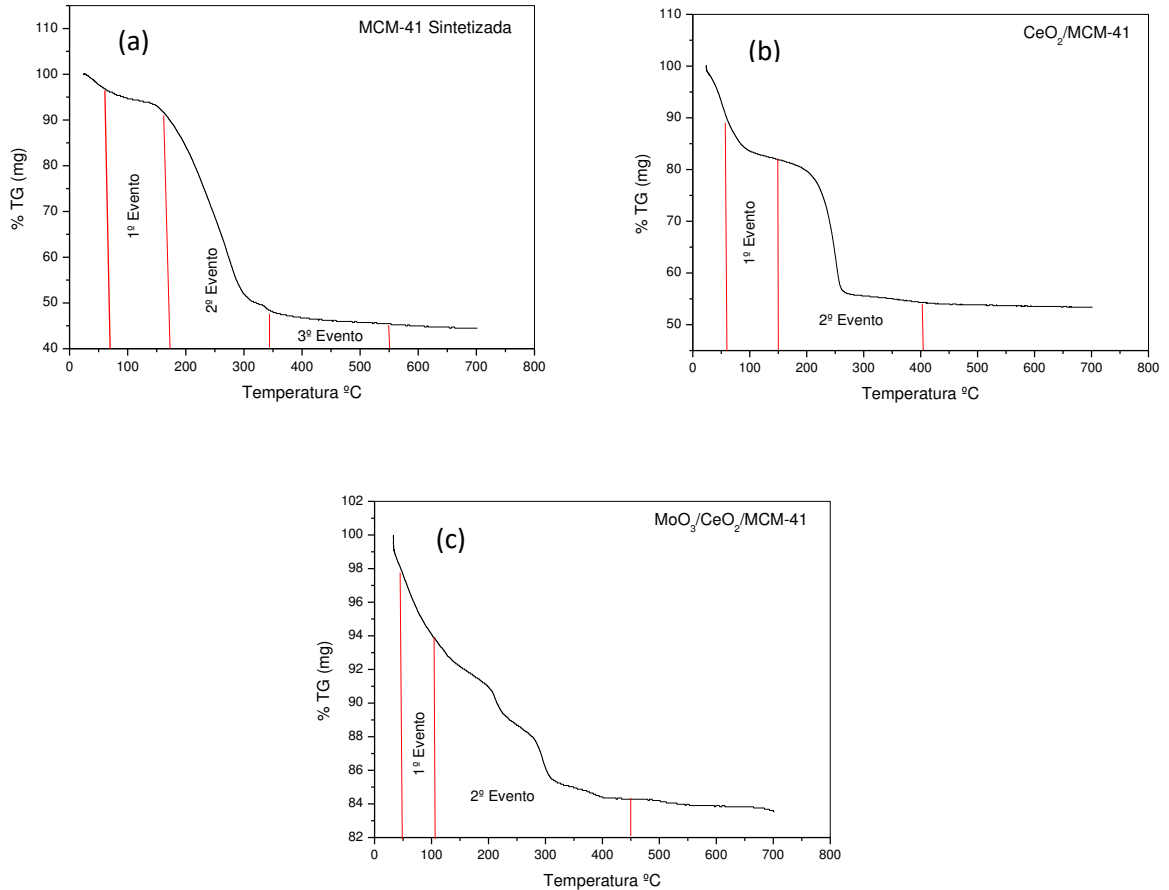
Fonte: Dados da pesquisa

Os valores de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros diminuíram, após a impregnação dos teores de metais, esses resultados sugerem como a estabilidade da estrutura porosa da peneira molecular pode ser modificada pela saturação dos seus poros pelos óxidos de cério e molibdênio (SOUZA, 2007). As amostras em estudo apresentaram resultados de área superficial semelhantes aos encontrados por Souza (2015) e Vargas (2013).

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 26 (a, b, c) apresentam as curvas termogravimétricas da peneira molecular MCM-41, do catalisador CeO₂/MCM-41 e do catalisador MoO₃/CeO₂/MCM-41, respectivamente.

FIGURA 26 – Análise termogravimétrica: (a) peneira molecular MCM-41 sintetizada, (b) do catalisador $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e (c) do catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$



Fonte: Dados da pesquisa.

A partir da curva termogravimétrica da peneira molecular MCM-41 sintetizada representada na Figura 26 (a), podem observar-se três eventos de perda de massa. Esses eventos são atribuídos na faixa de 60 - 150°C referente à dessorção de águas fisiossorida nos poros do material que corresponde a 4% de perda de massa, na faixa de 160 - 350°C atribuído a decomposição dos íons direcionadores (CTABr) onde ocorre a maior perda de massa de 31% e na faixa de 350 - 550°C devido a remoção residual do CTABr, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis correspondendo a 13% (ARAUJO, 2000).

De acordo com a Figura 26 (b) do catalisador $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, nota-se que o primeiro evento de perda de massa de aproximadamente 11% na faixa de 60°C a 120°C

devido a liberação do solvente (água) presente na amostra. O segundo evento ocorre entre 150°C a 400°C, correspondendo a 27% de perda de massa, referente a decomposição do sal precursor $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ em óxido de cério (SENISSE, 2012). Através das curvas termogravimétricas da Figura 26 (c) do catalisador $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$, é possível observar que há uma contínua perda de massa até, aproximadamente, 450°C. A perda inicial de massa de 3% na faixa 50 a 105 °C referente ao solvente (água) presente nas amostras. Já na faixa de 150 a 450 °C pode-se atribuir a decomposição dos sais precursores das fases metálicas de cério e molibdênio correspondendo a uma perda de 11% de massa. O tratamento térmico realizado a 450°C seria suficiente para decomposição dos sais precursores presente nas amostras (SENISSE, 2012).

4.2 Testes catalíticos – Reação Transesterificação

A Tabela 8 apresenta os percentuais de conversão dos triglicerídeos em ésteres a partir da reação de transesterificação metílica do óleo de soja utilizando os catalisadores de $25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/25\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$. O biodiesel obtido a uma pressão autógena e com temperatura de 200°C apresentou aspecto límpido, isento de impurezas e coloração amarelada.

TABELA 8 – Percentuais de conversão de triglicerídeos em ésteres

Catalisador	Ésteres (%)
25CeO₂/MCM-41	6,7
10MoO₃/25CeO₂/MCM-41	41,5
15MoO₃/25CeO₂/MCM-41	92,5
25MoO₃/25CeO₂/MCM-41	89,7

Fonte: Dados da pesquisa

Os resultados da Tabela 8 apresentam as conversões de ácido graxo livre em ésteres metílicos por cromatografia gasosa inferiores ao permitido pela ANP. A baixa conversão do catalisador de cério é devido a sua baixa basicidade e atividade catalítica atribuída ao seu estado de oxidação tetravalente (Ce^{4+}). Uma das soluções para o cério desempenhar seu efeito promotor por armazenar oxigênio na fase trivalente (Ce^{3+}) que seria obtida se ocorresse a reoxidação in situ com fluxo de hidrogênio da fase CeO_2 antes do processo de transesterificação (SOUZA, 2015; TROVARELLI, 1999).

A presença de molibdênio no suporte 25CeO₂/MCM-41 elevou o percentual de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, proveniente da presença de fortes sítios ácidos de Bronsted e de Lewis presente na estrutura do molibdênio (SILVA, 2011). Entretanto, a conversão diminuiu a partir da impregnação de 25% em peso de molibdênio no suporte CeO₂/MCM-41, devido ao aumento da concentração de Mo que pode provocar saturação nos poros do material.

A Tabela 9 mostra os valores do índice de acidez (IA), viscosidade cinemática (mm²/s) e densidade (g/cm³) para o biodiesel obtido pela transesterificação do óleo de soja via metílica com o catalisador de cério e molibdênio.

TABELA 9 – Características do biodiesel com 25CeO₂/MCM-41 e MoO₃/25CeO₂/MCM-41

Amostra	Densidade (g/cm³)	Viscosidade (mm²/s)	Índice de Acidez (mg KOH/g)
25CeO₂/MCM-41	0,907	23,44	0,72
10MoO₃/25CeO₂/MCM-41	0,9130	14,38	0,60
15MoO₃/25CeO₂/MCM-41	0,8832	4,044	0,49
25MoO₃/25CeO₂/MCM-41	0,8830	4,008	0,49

Fonte: Dados da pesquisa

O índice de acidez, viscosidade e densidade são propriedades importantes para a caracterização do biodiesel obtido. Uma acidez elevada poderá ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, provocando a rotura dos mesmos. Valores de densidade acima da norma leva a formação de uma mistura rica de ar/combustível aumentando a emissão de poluentes, valores abaixo da norma leva a formação de uma mistura pobre provocando perda de potência e ao aumento do consumo do combustível. A viscosidade está diretamente ligada a conversão do biodiesel. Uma viscosidade muito elevada indicará que a reação não ocorreu, além de ocasionar um aumento do trabalho da bomba de combustível.

Em relação ao índice de acidez da Tabela 9, os catalisadores 25CeO₂/MCM-41 e 10MoO₃/25CeO₂/MCM-41 apresentaram valores superiores ao permitido pela ANP, que é de no máximo 0,5 mg KOH/g, provenientes da presença de ácidos graxos livres na amostra. Os valores de viscosidade e densidade encontrados também para esses catalisadores estão acima da faixa recomendada para o biodiesel, que é de 3 a 6 mm²/s para viscosidade e 0,850 a 0,900 para densidade. Possivelmente, esses valores são devido a não quebra da cadeia do triglicerídeo através da reação de transesterificação resultando em baixas conversões

(CUNHA, 2008), porém os catalisadores 15MoO₃/CeO₂/MCM-41 e 25MoO₃/CeO₂/MCM-41 apresentaram valores dentro das normas da ANP, devido a maior conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos.

Com base nos estudos de Souza, (2015) que obteve maiores conversões com o catalisador contendo 25% em peso de cério, observou-se que o CeO₂ pode ser utilizado como promotor estrutural devido as suas propriedades, como: mobilidade de oxigênio na sua estrutura, propriedade redox. A introdução do molibdênio na estrutura do CeO₂ promove uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio, maior interação e dispersão da fase ativa entre suporte e metal devido ao Mo apresentar acidez de Lewis e Bronsted (MARTINS, 2005).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível confirmar a fase hexagonal da peneira molecular MCM-41 através dos difratogramas de raios -x que apresentaram picos característicos da peneira.

Os catalisadores $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-MCM-41}$ apresentaram picos característicos do óxido de cério (CeO_2) e óxidos de molibdênio (MoO_3 e MoO_2), confirmando a eficiência dos processos de impregnação e ativação dos óxidos por calcinação, para possível aplicação do mesmo na reação de transesterificação do óleo de soja visando a obtenção de biodiesel.

Através da reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica, utilizando como catalisadores o $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ o catalisador contendo 25% em peso de cério apresentou baixa conversão comparada com as especificações estabelecidas pela resolução ANP N°14, 2012, como também, para as medidas de densidade, viscosidade e acidez.

Com a incorporação do molibdênio no suporte $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ observou um aumento na conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos. O catalisador contendo 15% em peso de molibdênio e 25% em peso de cério apresentou maior rendimento, porém com a aumento do teor de molibdênio de 15 para 25% no suporte $\text{CeO}_2/\text{MCM-41}$ houve uma redução na conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos de 3%, devido a saturação dos poros do suporte catalítico pelos os metais o que levam a uma baixa atividade e seletividade catalítica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Y. V.; OLIVEIRA, M. A. G.; GUERRA, S. M. **Energia, economia, rotas tecnológicas**. Textos selecionados. Universidad de Málaga, 2010.

ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis**. 130 f. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza – CE, 2008.

ALVES, C. T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. 213 f. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial. Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador – BA, 2012.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2012. <disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 20 ago, 2012.

ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M., **Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis**, *Thermoclim. Acta*, V.175, p. 363, 2000.

ASHCROFT, N. W; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Saunders College Publishing, Orlando, Florida, USA, 1976.

AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Ed Artliber, 2009.

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

BAIL, A.; SANTOS, V. C.; FREITAS, M. R.; RAMOS, L. P.; SCHREINER, W. H.; RICCI, G. P.; CIUFFI, K. J.; NAKAGAKI, S. **Investigation of a molybdenum-containing silica catalyst synthesized by the sol-gel process in heterogeneous catalytic esterification**

reactions using methanol and ethanol. Applied Catalysis B: Environmental, v. 130-131, p. 314-324, 2013.

BALAT, M.; BALAT, H. **A critical review of biodiesel as a vehicular fuel.** Energy Conversion and Management, v. 49, p. 2227-2741, 2008.

BALBINO, J. M. **Desenvolvimento de catalisador com dicitohexilguanidina ancorada em sílica para a produção de biodiesel via metanólise.** 78 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. UFRGS, Porto Alegre – RS, 2010.

BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.** I. Computations from Nitrogen Isotherms. Journal of the American chemical Society, v. 73, p. 373, 1953.

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

BIZ, S.; OCCELLI, M.L. **Synthesis and characterization of mesostructured materials, catalysis.** Reviews Science and Engineering, v. 40, p. 329-407, 1998.

BRAGA, P. R. S. **Desenvolvimento de Catalisadores para a Utilização em Química Industrial.** 120 f. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2011.

CALPA, L. R. S. **Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio.** 109 f. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts.** Catalysis Today, v. 77, p. 299-314, 2003.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 132 p. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa – PB, 2008.

CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**. 140 f. Dissertação de Mestrado. UFRN, Natal – RN, 2009.

CARVALHO, W. A.; VARALDO, P. B.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. **Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41**. *Journal Zeolites*, v. 18, p. 408 - 416, 1997.

CHEN, C. F.; BURKETT, S.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. **Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41**. *Microporous Materials*, v. 2, p.17-26, 1993.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. 1 ed, Moderna: Brasil, 1981.

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

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

COSTA, A. A. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores metaloporfínicos suportados em MCM-41**. 2006. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química. Universidade de Brasília – DF, 2006.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Ed. Addison-Wesley, London, 1978.

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

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação das Amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e**

semicondutores. Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIA – PUCRS. Porto Alegre: EDIPUCRS, p. 60, 2007.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative For Diesel Engines**, Londres: Springer-Verlag, v. 1, 2008.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. **Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica**. Revista Virtual de Química, v. 4, n. 6, p. 840-871, 2012.

DOMINGUES, S.; PEREIRA, T. J.; FLORENTINO, A. O. CAVALHEIRO, A. A.; SAEKI, M. J. **Caracterização estrutural da cerâmica $Tix(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-\delta}$ pelo modo de Rietveld**. Cerâmica, v. 53, p. 205-211, 2007.

EZGI, D-T; YUDA, YURUM. **Synthesis of palladium incorporated MCM-41 via microwave irradiation and investigation of its hydrogen storage properties**. International journal of hydrogen energy, v. 41, p. 9828 – 9833, 2016.

FABIANO, D. P. **Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica**. 128 f. Tese de doutorado - UFSCar, São Carlos – SP, 2010.

FARIA, E. A. **Sólidos Ácidos e Básicos de Lewis Aplicados em Reações de Transesterificação de Óleo de Soja**. 2008. 83 f. Tese (Doutorado em Química) -Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

FASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Várias Técnicas**. 54 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2006.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. D.; OSCABIO, A. **Biodiesel de soja- Taxa conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Revista Química Nova. vol.28, n.1, p.19-23, 2005.

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

FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L. M. BESIER, T.; SIEGER, P.; HUO, Q.; WALKER, S. A.; ZASADZINSKI, J. A.; GLINKA, C.; NICOL.; MARGOLESE, D.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B.F. **Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblis**. Science, V. 267, p. 1138, 1997.

FYFE, C. A.; FU, G. **Structure of silicate polyanions with surfactants: A new approach to de syntheses, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials**. Journal American Chemical Society, v.117, p.9709-9714, 1995.

FULVIO, P. F. **Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials**. Doctoral Thesis - Ohio, p. 210, 2009.

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

GASPARINI, F. **Avaliação e Adaptação das Condições da EN 14103 para Quantificação de Ésteres em Biodieseis Etílicos puros de Soja, Babaçu, Palma e Sebo Bovino e em suas Misturas**. 2010. 101 f. Dissertação de Mestrado em Química - Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. **Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis**. Fuel Processing Technology, 90: 1016, 2009.

INTRATEC, **Biodiesel Business Plan**, 200p. 2006, Disponível em: <www.intratec.us/br/>. Acesso em: jun 2016.

IUPAC **Manual of Symbols and Terminology**, Pure Appl.hem.Soc., Chem., 31, p.578, 1978; S.I.

JOTHIRAMALINGAN, R.; WANG, M. K. **Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, p.6162-6172, 2009.

KAFUKU, G.; LAM, M. K.; KANSEDO, J.; LEE, K. T.; MBARAWA, M. **Heterogeneous catalyzed biodiesel production from Moringa oleifera oil.** *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 11, p. 1525–1529, 2010.

KANG, L. **Ceramic membranes for separation and reaction.** London, UK: John Wiley and sons Ltd., p. 306, 2007.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. **Use of CeO based oxides in the threeway catalysis.** *Catalysis today*, 50, p.285-298, 1999.

KHALIL, K. M. S. **Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature.** *Colloid and Interface Science*, 315, 562, 2007.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.** *Nature*, V.359, p.710-712, 1992. Disponível em: <http://www.nature.com/nature/journal/v359/n6397/pdf/359710a0.pdf>. Acesso em: 04 jan.2012.

KRUK, M.; JARONIEC, M. **Gas adsorption characterization of ordered organic - inorganic nanocomposite materials.** *Chemistry of Materials*, v.13, p.3169, 2000.

KUMAR, N.; MAKI-ARVELA, P.; HAJEK, J.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y.; HEIKKILA, T.; LAINE, E.; LAUKKANEN, P.; VAYRYNEN, J. **Physico-chemical and catalytic properties of Ru-MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst: influence of Ru modification methods.** *Microporous Mesoporous Materials*, vol. 69, p. 173-179, 2004.

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

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.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface area and pore texture of catalysts**. *Catalysis Today*, v. 41, p. 207, 1998.

LEUNG, D.; LEUNG, X. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification**. *Applied Energy*, vol. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

Li, X. L., Liu, J. F., & Li, Y. D. **Low-temperature synthesis of large-scale single-crystal molybdenum trioxide (MoO₃) nanobelts**. *Applied Physics Letters*, 81, 4832–4837, 2002.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. **Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid catalyst**. *Catalysis Communications*, vol. 8, n. 7, p. 1107- 1111, 2007.

LÔBO, I. P; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Química Nova*, v. 32, n. 6, 2009.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. **Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais**. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento* n°32, 2004.

MAGALHÃES, P. H. L. **Avaliação dos métodos de capacidade de carga e recalque de estacas hélice contínua via provas de carga** *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília - DF, 2005.

MAGALHÃES, J. B. T. **Síntese de peneira molecularares MCM-41 ativas em catálise básica para a produção de Chalconas**, 2006. 53f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia*

Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2006.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. (Apostila), Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Mecânica - Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens, p. 98, 2004.

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

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Terras Raras: aplicações industriais e biológicas**. Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

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

MITCHELL, D. J.; NINHAM, W.; STUDIES, A.; RESULTS, S. G.; CORRECTIONS, C.; ENERGY, M. F.; MICELLES, E.; CRITERION, L. P.; SHAPES, T. S.; CYLINDER T.; SHAPES, T.; MICELLES, G.; MICELLES, R. SHAPED. **Theory of Self- Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers**. Energy, p. 1525-1568, 1975.

MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. **Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria**. Solid State Ionics, v. 129, p. 63–94, 2000.

MORAIS, L. A. de. **Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41**. 2012. 116. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2012.

MORENO, E. L; RAJAGOPAL, K. **Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido**. Química Nova, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MUTREJA, I.; SINGH, S.; ALI, A. **Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts**. Renewable Energy, vol. 36, n. 8, p. 2253-2258, 2011.

NASCIMENTO, J. C. **Utilização de Catalisadores Heterogêneos do Tipo MCM-41 para Obtenção de Biodiesel via Transesterificação de Óleo de Fritura**. 58 f. Monografia (Graduação) Universidade de Brasília Faculdade do Gama, Brasília, 2014.

NEIVA, L. S.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. **CuO-CeO catalytic systems destined for Co removal synthesized by means of the Pechini method: an evaluation of the structures obtained**. Journal of Chemical Engineering and Materials Science, vol.2, p.69-75, 2011.

ON, D. I. T.; DESPLANTIER – GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. **Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials** Appl. Catal. A, v. 222, p. 299-357, 2001.

PEREIRA, F. de A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. 2010. 98p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - UFPB, João Pessoa – PB, 2010.

PORPINO, K. P. **Biossorção de Ferro (II) por Casca de Caranguejo *Ucides Cordatus***. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraíba, João Pessoa, 2009.

PURANS, J.; KUZMIN, A.; PARENT, Ph.; LAFFON, C. **X-ray absorption study of the electronic structure of tungsten and molybdenum oxides on the O K-edge**. Electrochimica Acta, v. 46, p. 1973-1976, 2001.

QUESSADA, T. P. **Obtenção de biocombustíveis a partir de óleo vegetal utilizando diversos catalisadores**. Relatório (Graduação em Química – Habilitação Bacharelado – opção em Química Tecnológica) – Universidade Estadual de Londrina, 2007.

ROYO, J. **Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro**, 2010. Disponível em: <[Http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materiais/Materia.asp?id=21674esecao=pacotes%20Tecnol%F3gicos](http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materiais/Materia.asp?id=21674esecao=pacotes%20Tecnol%F3gicos)>. Acessado em 06/10/12.

SAMBUGANO, J; TARNOWSKI, K, S; ARAUJO, L. **Síntese e caracterização do biodiesel obtido a partir de gordura suína**. 2012. 127 f. Curso Técnico em Química – Escola Técnica Tupy, Joinville – SC, 2012.

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

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

SANTOS, N. A. **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (orbignya phalerata)**. 2008, P. 129. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB, João Pessoa-PB, 2008.

SANTOS, T. S. S.; LEITE, C. E. T.; ANTUNES JÚNIOR, A. U. SILVA, A. S.; PEREIRA, K. R. de O., CARVALHO, M. W. N. C. **Influência dos metais Ni e Mo, suportados em zeólita USY, na reação de esterificação de óleo de soja**. In: Anais 8º Encontro Nacional de catálise – Regional 1, Natal, 2010a

SAYARI, A. **Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications**. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 102, p. 1-32, 1996.

SCHUTH, F. **Surface Properties and Catalytic Performance of New Mesostructured Oxides**, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 99, p. 1306, 1995.

SCHWANKE, J; PERGHER, C. **Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: Uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica**. Perspectiva Erechim, v.36, p.113, 2012.

SCHWANKE, A. J.; LOPES, C. W.; SILVA, A. O.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. **Emprego da sílica da casca de arroz como única fonte de silício na formação de**

materiais mesoporosos. Anais do 16° Congresso Brasileiro de Catálise. Campos do Jordão, outubro/2011.

SELVAM, P.; BATHIA, S.; SONWANE, C.G. **Nanoporous Materials.** Ind. Eng. Chem. Res.40,3237, 2001.

SENISSE, C. A. de L. **Obtenção de estruturas celulares de óxido de cério a partir de solução coloidal (gelcasting) e caracterização de sua microestrutura e atividade catalítica na combustão de metano.** 2012, 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre - RS.

SEPÚLVEDA, S.; WILKINSON, J.; TIBURCIO, B.; HERRERA, S. **Agroenergia e Desenvolvimento de Comunidades Rurais Isoladas,** vol. 7, 1 ed. Brasília, 2008.

SHANNON, R. D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides:** Acta Cryst, vol. A32, p. 751-767, 1976.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** 2011, P. 142. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande – PB, 2011.

SILVA, C. F. **Influência do tempo e da temperatura de síntese no crescimento direcional do MoO₃.** 2014. 76 p. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, 2014.

SILVA, J.C.M. **Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo MCM-41.** 2009. 72 p Dissertação de Mestrado em Química - Instituto de Química da Universidade de Brasília, DF, 2009.

SILVA, J. D. S. **Avaliação da eficiência de catalisador a base de argila na produção do biodiesel.** Dissertação em Engenharia Química, UFCG, Campina Grande- PB, 2008.

SILVA, A. M. T.; MARQUES, R. R. N.; QUINTA-FERREIRA, R. M. **Catalysts based in cerium oxide for wet oxidation of acrylic acid in the prevention of environmental risks.** Appl. Catal. B-Environ, vol. 47, p. 269-279, 2004.

SILVA, A. S.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CARVALHO, M. W. N. C; SILVA, F. L. H. **Aplicação de peneiras mesoporosas na esterificação e hidrólise do óleo de algodão.** In: Anais 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte, 2010.

SING, K. S.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity.** Pure and Applied Chemistry. v. 57, n.4, p.603-619, 1985.

SING, K. **The Use of Nitrogen Adsorption for the Characterization of Porous Materials:** Review. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 187–188, p. 3–9, 2001.

SOLDI, R. A; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, C.; Maria, A. F. **Alcoólise de Óleos Vegetais e Gordura Animal Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos.** Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 1. Brasília, 2006.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados á reação de Fischer-Tropsch.** 164 f. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos e de Recursos Humanos da ANP - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande - PB, 2009.

SOUZA, A. M. G. P. **Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de Zircônio modificados por óxidos de Tungstênio e Molibdênio contendo Platina para reação de isomerização de n-parafinas.** 2007, p. 247. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal – RN, 2007.

SOUZA, E. L. S. **Aplicação do Catalisador CE-MCM-41 na Reação de Transesterificação.** 2015, 65p. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal – RN, 2005.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUESE, J. P.; ALVES, M. B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** Química Nova, vol. 32, n. 32, p. 768-775, 2009.

SUNU, S. S., PRABHU, E., JAYARAMAN, V., GNANASEKAR, K. I., & GNANASEKARAN, T. **Gas sensing properties of PLD made MoO₃ films.** Sensor Actuat Chem, 94, 189–196. 2003.

TABARELLI, T. R. E. **Síntese e caracterização de catalisadores de Céria e Zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano.** Porto Alegre, 2012. Dissertação (Mestrado em engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais). Programa de pós-graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. **Ordered mesoporous materials in catalysis.** Microporous and Mesoporous Materials, vol. 77, p. 1, 2005.

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

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. **The utilization of ceria in industrial catalysis.** Catalysis Today, vol. 50, p. 353-367, 1999.

TUEL, A. **Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework.** Microporous Mesoporous Materials, vol. 27, p. 151, 1999.

VARGAS, O. A. G; HEREDIA, J. A. R.; CASTELLANOS, A. M.; CHEN, L. F.; WANG, J. A. **Cerium incorporating into MCM-41 mesoporous materials for Co oxidation.** Materials Chemistry and Physics, v. 139, p.125, 2013.

WACHS, I. E., **Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials.** Catalysis Today, v. 100, p. 79-94, 2005.

WAN, Y.; ZHAO, D. Ordered mesoporous material. In: JONG, K.P. **Synthesis of solid catalyst**, 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 423, 2009.

WANG, X.; DOU, T.; XIAO, Y. **Synthesis of double- mesopore silica using aqueous ammonia as catalyst.** Chemical Communications, p. 1035, 1998.

WARDLE, D. A. **Global sale of green air travel supported using biodiesel.** Renewable Sustainable Energy Review, vol. 7, p. 1-64, 2003.

WINJGAARDEN, R. J.; KRONBERG, A.; WESTERTERP, K. R. **Industrial catalysis: optimizing catalysts and process.** New York: Wiley-VCH, 1996.

YAO, W.H.; CHEN, Y.J.; MIN, L.; FANG, H.; YAN, Z.Y.; WANG, H.L.; WANG, J.Q. **Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 246, p. 162-166, 2006.

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

ZHOU, C. X.; WANG, Y. X.; YANG, L. Q.; LIN, J. H. **Syntheses of Hydrated Molybdenum Bronzes by Reduction of MoO₃ with NaBH₄.** Inorganic Chemistry, v.40, P.1521-1526, 2001.

ZHANG, Q.; WANG, Y.; OHISHI, Y.; I., SHISHIDO, T.; TAKEHIRA, K. **Vanadium-Containing MCM-41 for partial oxidation of lower alkanes.** Journal of Catalysis, vol.202, p. 308, 2001.

ZHENG Y.; Li, Z.; SHEN, X.; LIN, L. **Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM-41.** Materials Letters, vol. 60, p. 3221, 2006.

ZIOLEK, M.; NOWAK, I. **Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41.** Catalysis. Letters, vol, p.259, 1997.