



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

**PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ E $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ COM
FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA DESTINADOS À REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

GUSTAVO MEDEIROS DE PAULA

Campina Grande

2017

GUSTAVO MEDEIROS DE PAULA

**PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ E $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ COM
FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA DESTINADOS À REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande

2017

P324p

Paula, Gustavo Medeiros de.

Preparação dos catalisadores $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ e $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ com fontes alternativas de sílica destinados à reação de transesterificação do óleo de soja / Gustavo Medeiros de Paula. – Campina Grande, 2017.

116 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

Referências.

1. MCM-41. 2. SBA-15 3. Cinzas de Casca de Arroz. 4. Argila Chocolate. 5. Pó de Vidro. 6. Biodiesel. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 66.01(043)

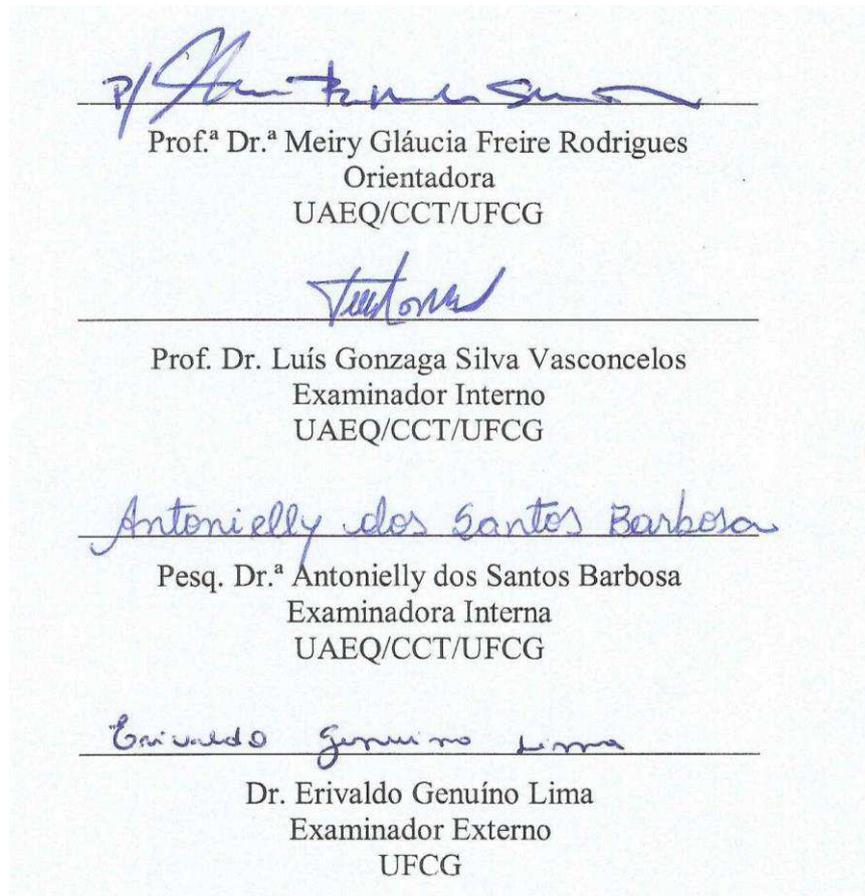
GUSTAVO MEDEIROS DE PAULA

**PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES MoO₃/SBA-15 E MoO₃/MCM-41 COM
FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA DESTINADOS À REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

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

Dissertação aprovada em: 30 / 03 / 2017

EXAMINADORES



Campina Grande

2017

A Deus, o arquiteto e engenheiro do universo, o maior de todos os cientistas, que projetou um universo tão complexo e lindo, micro e macroscopicamente, o ser que rege as leis da física e que merece toda honra e toda glória.

Aos meus pais, Luiz Francisco de Paula Filho e Maria Betânia Medeiros de Paula, meus eternos professores.

Dedico este trabalho!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela determinação, força e fé que me deu para alcançar meus sonhos.

Aos meus pais, Luiz Francisco de Paula Filho e Maria Betânia Medeiros de Paula, às minhas irmãs, Chanthelly Lurian Medeiros de Paula e Érica Medeiros de Paula, ao meu avô Francisco das Chagas Neto e especialmente à minha avó Maria Auxiliadora de Medeiros, em memória.

À minha noiva, Luana do Nascimento Rocha, por todos os beijos, abraços, olhares, por todos os momentos que esteve comigo, até mesmo por videoconferência durante o tempo que morou na França, por cada palavra e gesto de afeto. Eu te amo! I love you! Je t'aime!

À Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação, apoio, atenção, paciência e incentivo em todos os momentos, ao longo de quase cinco anos de trabalho (2 anos e 10 meses de graduação e 2 anos de mestrado). À senhora tenho grande admiração, respeito e estima e agradeço por me ensinar a pesquisar, escrever e a ser um cientista.

Aos integrantes da banca examinadora, Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior, Prof. Dr. Luís Gonzaga Silva Vasconcelos, Dr.^a Antonielly dos Santos Barbosa e Dr. Erivaldo Genuíno Lima pela disponibilidade de tempo e sugestões.

À toda a equipe de trabalho do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pelo apoio e ajuda. Em especial gostaria de agradecer muito a Erivaldo e Tellys pela amizade, pelo incentivo, atenção e apoio ao longo dos trabalhos desenvolvidos.

Aos meus amigos: Jacyelli Cardoso Marinho dos Santos, Paulo Fernandes Medeiros Júnior, Edielson da Silva Araújo, Rienzy de Medeiros Brito, Jaffton Ferreira Régis Batista, Rômulo Vinícius Trigueiro Monteiro, Ademir Moraes de Medeiros e Israel Nogueira de Oliveira. Independentemente de onde estarei em um futuro próximo ou distante, aonde quer que eu vá ou esteja, saibam que lembrarei de nossas brincadeiras e momentos vividos e que sempre terei vocês como amigos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e todos os professores do Departamento de Engenharia Química.

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

Enfim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação e conclusão de mais esta etapa de minha vida.

*“E ainda se vier noites traiçoeiras
Se a cruz pesada for, Cristo estará contigo
O mundo pode até fazer você chorar
Mas Deus te quer sorrindo”.*

(Noites Traiçoeiras, José Carlos Papae).

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

LIMA, E. G.; RODRIGUES, J. J.; PAULA, G. M.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização de catalisadores do tipo (Mo/VD e Mo/SBA-15) destinados a aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja. In: XIX Congreso Argentino de Catálisis e VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, 2015, Bahía Blanca.

PAULA, G. M.; ROCHA, L. N.; LIMA, E. G.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização do catalisador 20% Co/SBA-15: Influência da temperatura na formação da peneira molecular SBA-15. In: XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016, Montevideo.

PAULA, G. M.; ROCHA, L. N.; LIMA, E. G.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F. Transesterificação de óleo de soja sobre catalisadores (Ni, Co, Mo/SBA-15). In: XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016, Montevideo.

ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; PAULA, G. M.; LIMA, F. S.; RODRIGUES, M. G. F. CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ARGILAS BRASGEL ORGANOFÍLICA E NATURAL. In: II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás e Biocombustível e IV Workshop de Engenharia de Petróleo, 2016, Natal.

ROCHA, L. N.; LIMA, E. G.; PAULA, G. M.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR (Mo/VD) PREPARADO A BASE DE ARGILA ESMECTÍTICA VERDE DURA PARA PRODUÇÃO DE ÉSTER METÁLICO. In: II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás e Biocombustível e IV Workshop de Engenharia de Petróleo, 2016, Natal.

SEVERO, W. K. G.; PAULA, G. M.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-5 EMPREGANDO FONTE DE SÍLICA ALTERNATIVA: CINZAS DE CASCA DE ARROZ. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia.

SEVERO, W. K. G.; PAULA, G. M.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. ESTUDO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 PREPARADA COM PÓ DE VIDRO COMO FONTE DE SÍLICA ALTERNATIVA. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; MARINHO, J. C.; BARBOSA, A. S.; PAULA, G. M.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização e aplicação dos catalisadores NaMOR e MoNaMOR na reação de transesterificação do óleo de girassol. In: XXV Congresso Iberoamerica de Catálisis, 2016, Montevideo.

Resumos publicados em anais de congressos

PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Influence of Synthesis Parameters on 10wt% Co/SBA-15 Catalyst Preparation. In: International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions, 2015, Cuernavaca.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, utilizando fontes alternativas de sílica, e preparar os catalisadores MoO₃/MCM-41 e MoO₃/SBA-15 e avaliar seu potencial catalítico na reação de transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel. As peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 foram sintetizadas empregando TEOS, argila chocolate B, cinzas de casca de arroz e pó de vidro como fontes de sílica. As fontes alternativas de sílica foram previamente dissolvidas em solução de NaOH (1 mol.L⁻¹) a 100°C por 6 horas. Em seguida, as misturas foram filtradas, e os filtrados contendo sílica dissolvida foram armazenados para posterior utilização nas sínteses das peneiras moleculares. As sínteses da MCM-41 ocorreram em duas etapas, o envelhecimento térmico ocorreu a 28 °C por 2 horas e as sínteses hidrotérmicas ocorreram a 150 °C por 96 horas. As sínteses da SBA-15 foram realizadas em duas etapas, o envelhecimento térmico ocorreu a 35 °C por 24 horas e as sínteses hidrotérmicas ocorreram a 100 °C por 48 horas. Os produtos das sínteses foram, lavados com água destilada e secos a 60 °C por 24 horas. A deposição do MoO₃ sobre os suportes MCM-41 e SBA-15 foi realizada por meio de impregnação úmida utilizando-se solução aquosa de Heptamolibdato de Amônio (0,1 mol.L⁻¹), seguida de calcinação. As matérias-primas, assim como as peneiras moleculares e os catalisadores foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os catalisadores foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol em reator batelada sem agitação, com temperatura de 100 °C durante 3 horas. Os resultados de DRX e FRX-ED das fontes de sílica mostram que todas são compostas por sílica amorfa e cristalina, evidenciando o potencial dos materiais. Os resultados de DRX, MEV e FTIR das peneiras moleculares mostraram a eficácia dos processos de síntese da MCM-41 e SBA-15 e dos catalisadores MoO₃/MCM-41 e MoO₃/SBA-15 com todas as fontes de sílica. Os biodieseis obtidos foram caracterizados utilizando técnicas de determinação de massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez. Os produtos gerados evidenciaram o poder catalítico dos catalisadores, porém revelaram que as condições reacionais empregadas são insuficientes para produção de biodiesel B100.

Palavras-Chave: MCM-41; SBA-15; cinzas de casca de arroz; argila chocolate; pó de vidro; biodiesel.

ABSTRACT

The study aimed to synthesize the MCM-41 and SBA-15 molecular sieves, using alternative silica sources, and to prepare the MoO₃/MCM-41 and MoO₃/SBA-15 catalysts and to evaluate their catalytic potential in the transesterification reaction of soybean for biodiesel production. The MCM-41 and SBA-15 molecular sieves were synthesized using TEOS, chocolate B clay, rice husk ash and glass powder as silica sources. The molecular sieves were synthesized using a hydrothermal method. Alternative silica sources were previously dissolved in NaOH solution (1 mol.L⁻¹), filtered and the filtrates containing silica in the liquid phase were stored for further use in the molecular sieve synthesis. The MCM-41 synthesis occurred in two steps, the thermal ageing occurred at 28 °C for 2 hours and the hydrothermal synthesis occurred at 150 °C for 96 hours. The SBA-15 synthesis occurred in two steps, the thermal ageing occurred at 35 °C for 24 hours and the hydrothermal synthesis occurred at 100 °C for 48 hours. The synthesis products were washed with distilled water, filtered, dried at 60 °C for 24 hours and calcined at 550 °C for 7 hours. The MoO₃ deposition on MCM-41 and SBA-15 support was performed by means of wetness impregnation using an aqueous solution of 0,1 mol.L⁻¹ Ammonium Heptamolybdate. After the impregnation process, the material was subjected to calcination. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (ED-XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The catalysts were evaluated in the transesterification reaction of soybean oil with ethanol in a batch reactor without stirring at 100 °C for 3 hours. The results of XRD and ED-XRF of the silica sources show that all are composed of amorphous and crystalline silica, evidencing the potential of the materials. The results of XRD, SEM and FTIR of the molecular sieves showed the efficiency of the synthesis of MCM-41 and SBA-15 and MoO₃/MCM-41 and MoO₃/SBA-15 catalysts with all silica sources. The biodiesel were characterized using techniques for determining specific mass, kinematic viscosity and acid index. The products generated evidenced the catalytic power of the catalysts, but revealed that the reaction conditions employed are insufficient for the production of B100 biodiesel.

Keywords: MCM-41; SBA-15; chocolate clay; rice husk ash; glass powder; biofuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.	24
Figura 2 – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos.	26
Figura 3 – Reações envolvidas na reação de transesterificação de triglicerídeos.	28
Figura 4 – Mecanismo para reação de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo ácido.	32
Figura 5 – Mecanismo para reação de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo básico.	33
Figura 6 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. a. hexagonal; b. cúbica; c. Lamelar.	35
Figura 7 – Estruturas micelares (A) esfera, (B) cilíndrica, (C) bicamada planar, (D) micela reversa, (E) fase bicontínua, (F) lipossomas.	36
Figura 8 – Mecanismo de formação das sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15.	37
Figura 9 – Estrutura da peneira molecular CTA-MCM-41.	42
Figura 10 – Esquema ilustrativo da estrutura da SBA-15.	43
Figura 11 – Representação esquemática da presença de microporos nas paredes de um material mesoporoso com arranjo hexagonal.	44
Figura 12 – Estrutura da argila esmectítica.	47
Figura 13 – Diagrama de tratamento ácido da argila chocolate B (lixiviação).	51
Figura 14 – Diagrama do teste de dissolução e precipitação da argila chocolate B.	52
Figura 15 – Diagrama do teste de dissolução e precipitação das cinzas de casca de arroz. ...	53
Figura 16 – Diagrama do teste de dissolução e precipitação do pó de vidro.	54
Figura 17 – Diagrama de síntese da peneira molecular MCM-41 (síntese convencional).	56
Figura 18 – Diagrama de preparação das fontes alternativas de sílica.	57
Figura 19 – Diagrama das sínteses das peneiras moleculares MCM-41 via rota verde.	58
Figura 20 – Diagrama de síntese da peneira molecular SBA-15 (síntese convencional).	59
Figura 21 – Diagrama de preparação das fontes alternativas de sílica (argila chocolate B lixiviada, cinzas de casca de arroz e pó de vidro).	60
Figura 22 – Diagrama de síntese da SBA-15 via rota verde.	61
Figura 23 – Diagrama de síntese dos catalisadores 10% MoO ₃ /MCM-41 e 10% MoO ₃ /SBA-15.	63
Figura 24 – Esquema do sistema reacional para transesterificação.	65

Figura 25 – Difractogramas das matérias-primas: (a) argila chocolate B e (b) argila chocolate B lixiviada.....	72
Figura 26 – Difractogramas das matérias-primas: (a) cinzas de casca de arroz; (b) pó de vidro.	73
Figura 27 – Difractogramas das peneiras moleculares MCM-41; a) MCM-41 TEOS; b) MCM-41 Argila; c) MCM-41 Arroz; d) MCM-41 Vidro.....	74
Figura 28 – Difractogramas dos catalisadores, a) 10% MoO ₃ /MCM-41 TEOS; b) 10% MoO ₃ /MCM-41 Argila.....	75
Figura 29 – Imagens obtidas por MEV das amostras de MCM-41 sintetizadas, com magnitude de 1000x, a) MCM-41 TEOS; b) MCM-41 Argila; c) MCM-41 Arroz; d) MCM-41 Vidro...	77
Figura 30 – Espectros na região de infravermelho das peneiras moleculares MCM-41, a) MCM-41 TEOS; b) MCM-41 TEOS calcinada; c) MCM-41 Argila; d) MCM-41 Argila calcinada; e) MCM-41 Arroz; f) MCM-41 Arroz calcinada; g) MCM-41 Vidro; h) MCM-41 Vidro calcinada.	79
Figura 31 – Difractograma das peneira moleculares SBA-15; a) SBA-15 TEOS; b) SBA-15 Argila; c) SBA-15 Arroz; d) SBA-15 Vidro.	86
Figura 32 – Difractograma dos catalisadores, a) 10% MoO ₃ /SBA-15 TEOS; b) 10% MoO ₃ /SBA-15 Argila.	88
Figura 33 – Imagens obtidas por MEV das peneiras moleculares SBA-15 sintetizadas, com magnitude de 1000x, a) SBA-15 TEOS; b) SBA-15 Argila; c) SBA-15 Arroz; d) SBA-15 Vidro.	89
Figura 34 – Espectros na região de infravermelho das peneiras moleculares SBA-15, a) SBA-15 TEOS; b) SBA-15 TEOS calcinada; c) SBA-15 Argila; d) SBA-15 Argila calcinada; e) SBA-15 Arroz; f) SBA-15 Arroz calcinada; g) SBA-15 Vidro; h) SBA-15 Vidro calcinada.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações técnicas do biodiesel B100.	22
Tabela 2 – Nomenclatura das amostras das peneiras moleculares MCM-41 com diferentes condições de sínteses.	58
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras das peneiras moleculares SBA-15 com diferentes condições de sínteses.	61
Tabela 4 – Nomenclatura das amostras de biodieseis e respectivas condições reacionais.	66
Tabela 5 – Composição química da argila chocolate B, argila chocolate B lixiviada, cinza de casca de arroz e pó de vidro.	69
Tabela 6 – Testes de dissolução das fontes de sílica em NaOH e precipitação com HCl.	71
Tabela 7 – Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras de MCM-41 e dos catalisadores 10% MoO ₃ /MCM-41 TEOS e 10% MoO ₃ /MCM-41 Argila.	76
Tabela 8 – Dados relativos às frequências vibracionais para os espectros de infravermelho das amostras de peneiras moleculares MCM-41 não calcinadas e calcinadas.	81
Tabela 9 – Massa específica aferida para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG2, BG3 e BG4.	82
Tabela 10 – Viscosidade cinemática aferida para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG2, BG3 e BG4.	83
Tabela 11 – Índice de acidez para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG2, BG3 e BG4.	85
Tabela 12 – Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras de SBA-15.	88
Tabela 13 – Dados relativos às frequências vibracionais para os espectros de infravermelho das amostras de peneiras moleculares SBA-15 não calcinadas e calcinadas.	93
Tabela 14 – Massa específica aferida para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.	94
Tabela 15 – Viscosidade cinemática aferida para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.	95
Tabela 16 – Índice de acidez para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.	97

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIPO – Aluminofosfatos
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM – American Society for Testing and Materials
BUN – Bentonit União Nordeste S.A.
CCT – Centro de Ciências e Tecnologia
CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem
CEN – Comité Européen de Normalisation
CERTBIO – Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
CTMABr – Brometo Cetiltrimetilamônio
DRX – Difração de raios X
FRX-ED – Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
FTIR – Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl – Ácido Clorídrico
H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico
ISO – International Organization for Standardization
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
LABNOV – Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LaMMEA – Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas
LaPTec – Laboratório de Plasmas Tecnológico
LCM – Laboratório de Caracterização de Materiais
LQB – Laboratório de Química e Biomassa
MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MCM-41 – Mobil Composition of Matter-41
MCM-48 – Mobil Composition of Matter-48
MCM-50 – Mobil Composition of Matter-50
MeAIPO – Metaloaluminofosfatos
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MME – Ministério de Minas e Energias
M41S – Mobil 41 Synthesis
NaOH – Hidróxido de sódio

P123 – Pluronic 123

PEO – Polioxietileno

pH – Potencial Hidrogeniônico

PPO – Polioxidopropileno

SAPO – Silicoaluminofosfatos

SBA-15 – Santa Barbara Amorphous-15

TEOS – Tetraetilortosilicato

TMAOH – Hidróxido de Tetrametilamônio pentahidratado

UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

UNESP – Universidade Estadual Paulista

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVOS	20
1.1.1 Geral	20
1.1.2 Específicos	20
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	23
2.1.1 Craqueamento (Pirólise)	23
2.1.2 Esterificação	25
2.1.3 Transesterificação	27
2.2 CATALISADORES	29
2.3 PENEIRAS MOLECULARES	34
2.3.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas	35
2.3.2 Peneira Molecular MCM-41	37
2.3.3 Peneira Molecular SBA-15.....	42
2.4 FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA	46
2.4.1 Argila	46
2.4.2 Casca de Arroz	48
2.4.3 Resíduo Vítreo (Pó de vidro).....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 MATERIAIS.....	50
3.1.1 Materiais utilizados na síntese das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15, e na síntese do biodiesel.....	50
3.2 METODOLOGIA	51
3.2.1 Tratamentos das Matérias-primas: argila chocolate B, casca de arroz e pó de vidro	51
3.2.1.1 Tratamentos ácido e básico da argila chocolate B	51
3.2.1.2 Tratamentos térmico e básico da casca de arroz	52
3.2.1.3 Tratamento básico do pó de vidro	54
3.2.2 Síntese das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15.....	55
3.2.2.1 Sínteses das peneiras moleculares MCM-41 utilizando a rota convencional com TEOS e a rota verde com fontes de sílica alternativas	55

3.2.2.2 Sínteses das peneiras moleculares SBA-15 utilizando a rota convencional com TEOS e a rota verde com fontes de sílica alternativas	59
3.2.3 Preparação dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15	62
3.2.3.1 Impregnação do molibdênio sobre os suportes MCM-41 e SBA-15 e tratamento térmico dos catalisadores 10% MoO ₃ /MCM-41 e 10% MoO ₃ /SBA-15	62
3.3 CARACTERIZAÇÃO.....	63
3.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	63
3.3.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	63
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
3.3.4 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	64
3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL	64
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DOS BODIESEIS.....	66
3.5.1 Massa Específica.....	66
3.5.2 Viscosidade Cinemática	67
3.5.3 Índice de Acidez.....	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS: ARGILA CHOCOLATE B, ARGILA CHOCOLATE B LIXIVIADA, CINZAS DE CASCA DE ARROZ E PÓ DE VIDRO	69
4.1.1 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	69
4.1.2 Testes de Dissolução e Precipitação de Sílica	70
4.1.3 Difração de Raios X (DRX).....	71
4.2 PENEIRA MOLECULAR MCM-41	74
4.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	74
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	77
4.2.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	78
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DOS BODIESEIS: TESTES CATALÍTICOS BG1, BG2, BG3 E BG4.....	82
4.3.1 Massa Específica.....	82
4.3.2 Viscosidade Cinemática	83
4.3.3 Índice de Acidez.....	84

4.4 PENEIRA MOLECULAR SBA-15.....	86
4.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	86
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	89
4.3.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	91
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DOS BIODIESEIS: TESTES CATALÍTICOS BG1, BG5, BG6 E BG7.....	94
4.5.1 Massa Específica.....	94
4.5.2 Viscosidade Cinemática	95
4.5.3 Índice de Acidez.....	96
5 CONCLUSÃO	98
REFERÊNCIAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

O emprego de óleos vegetais como combustível é conhecido desde o final do século XIX, quando em 1900, em uma exposição em Paris, a companhia francesa Otto mostrou ao público um motor de combustão interna funcionando com óleo de amendoim (FERRARI et al., 2005; RAMOS et al., 2011). Portanto, é incorreta a afirmação de que Rudolf Diesel desenvolveu um motor de combustão interna com o objetivo de utilizar óleos vegetais como combustíveis. Na verdade, o motor Diesel foi desenvolvido por razões termodinâmicas, com o objetivo de converter de forma eficiente o calor gerado nas reações de combustão em trabalho (KNOTHE et al., 2006; RAMOS et al., 2011).

Na primeira metade do século XX, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial, o emprego de óleos vegetais como combustível emergencial ganhou grande destaque ocupando posição estratégica nesse período. Contudo, após a Segunda Guerra, os combustíveis derivados do petróleo tornaram-se baratos e abundantes no mercado, constituindo-se, assim, na principal fonte de energia da matriz energética mundial. Com as duas grandes crises do petróleo, em 1973 e 1979, a busca por novas e renováveis fontes de energia tem crescido enormemente (MA & HANNA, 1999; DIB, 2010, RAMOS et al., 2011).

O primeiro relato do que hoje se nomeia biodiesel é de uma patente Belga de 1937 (patente número 422.877), concedida ao pesquisador Charles Chavanne da Universidade de Bruxelas. Nesta patente foi relatada a utilização de ésteres etílicos obtidos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido. Porém, o termo biodiesel foi publicado pela primeira vez em um trabalho chinês em 1988 (KNOTHE et al., 2006, RAMOS et al., 2011).

Grande parte da produção mundial de biodiesel ocorre por transesterificação do óleo de soja utilizando metanol e catalisadores alcalinos, via catálise homogênea. Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, o que determina o uso de um determinado tipo de óleo e/ou álcool para produção de biodiesel em uma determinada região são fatores como a geografia, o clima e a economia (FERRARI et al., 2005; SABOYA, 2012).

A utilização de processos catalíticos homogêneos, contudo, apresenta como desvantagem a dificuldade de recuperação dos catalisadores para sua posterior reutilização, além de poder favorecer a produção de sabões e corrosão de equipamentos que oneram gastos nos processos de produção (SCHUCHARDT et al., 1998; MA & HANNA, 1999; SUAREZ et al., 2007).

Com o objetivo de minimizar os problemas dos processos homogêneos, várias pesquisas têm sido realizadas com o propósito de identificar os melhores catalisadores heterogêneos capazes de serem aplicados nos processos de produção de biodiesel, que podem ser facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes e os custos nos processos (LOBO, et al., 2009; LIMA, 2013). Inúmeros trabalhos relatam a utilização de catalisadores heterogêneos, como por exemplo, as zeólitas, catalisadores do tipo metálico suportado e até mesmo enzimas, principalmente na reação de transesterificação (SUAREZ et al., 2007; HAERTEL, 2009; KUSUMA et al., 2013).

Em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Corporation descobriram a família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporos M41S. Um dos membros mais importantes da família M41S é a peneira molecular MCM-41 caracterizada por apresentar um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro que pode variar de 2 – 8 nm, elevada estabilidade térmica e área superficial de 700 – 1000 m²/g (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992; LIMA, 2015).

A peneira molecular SBA-15 é um silicato mesoporoso sintetizado primeiramente por Zhao e colaboradores em 1998. Esse material é caracterizado pelos poros tubulares uniformes ordenados hexagonalmente e conectados por microporos, possui elevada estabilidade térmica, área superficial de 500 - 1000 m²/g e grau de ordenação estrutural, além disso, possui espessura e diâmetro dos poros maiores que os da MCM-41.

As características texturais e morfológicas da MCM-41 e da SBA-15 conferem a esses materiais a possibilidade de serem usados como suportes para catalisadores da síntese de biodiesel. Entretanto, as sínteses de tais peneiras moleculares geralmente utilizam fontes de sílica de elevada reatividade tais como, tetraetilortosilicato (TEOS) e sílica aerosil, onerando os custos de produção das mesmas. As sínteses de peneiras moleculares a partir de fontes de reagentes naturais constituem uma rota economicamente atrativa devido a propriedades promissoras dos produtos obtidos a partir deles (SELIEM et al., 2011). Nesse sentido este trabalho tem como objetivo sintetizar as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS), argila chocolate B, cinzas de casca de arroz e pó de vidro como fontes de sílica e preparar os catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15 e aplicá-los na transesterificação de óleo de soja via rota etílica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Desenvolver as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, utilizando fontes alternativas de sílica. Além disso, preparar os catalisadores do tipo 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15 por impregnação úmida, visando sua aplicação na reação de transesterificação de óleo de soja com etanol para produção de biodiesel em reator batelada sem agitação.

1.1.2 Específicos

- Sintetizar as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, utilizando o método de síntese hidrotérmica, com fontes alternativas de sílica, tais como tetraetilortosilicato (TEOS), argila chocolate B, cinzas de casca de arroz e pó de vidro. Preparar os catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15 por impregnação úmida.
- Caracterizar as peneiras moleculares e os catalisadores através da técnica de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).
- Avaliar o efeito de cada fonte alternativa de sílica sobre as propriedades estruturais e morfológicas das peneiras moleculares e dos catalisadores.
- Avaliar o potencial catalítico dos materiais (CTA-MCM-41, P123-SBA-15, 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15) na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção de biodiesel em reator batelada, sem agitação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

De uma forma sucinta, o biodiesel é considerado um combustível natural usado em motores ciclo-diesel, produzido através de fontes renováveis e atendendo a certos padrões de qualidade especificados, no caso do Brasil, especificados pela ANP – Agência Nacional do Petróleo (KRAUSE, 2008). Uma definição mais ampla descreve o biodiesel como combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e/ou de gorduras animais, designado B100 (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS et al., 2003; FERRARI et al., 2005; LOBO, et al., 2009).

O biodiesel encontra-se registrado na Agência de Proteção Ambiental Americana – USA/EPA (USA Environmental Protection Agency) como combustível e aditivo para combustível, podendo ser usado puro (B100), em mistura com o diesel de petróleo (BX, com X superior a 5 %), ou numa proporção de 1 a 5% como aditivo (KNOTHE, 2002; FERRARI et al., 2005; KRAUSE, 2008).

Como combustível o biodiesel apresenta algumas características vantajosas em relação ao diesel, tais como: virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, HC, CO e CO₂; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (FERRARI et al., 2005; DEMIRBAS, 2008). Entretanto, o biodiesel também apresenta algumas desvantagens, como: custo de produção relativamente elevado; emissão dos óxidos nítricos (NO_x); tendência à oxidação quando exposto ao ar; e quanto às suas propriedades de fluxo (viscosidade, por exemplo) quando utilizado em locais de clima frios (KNOTHE et al., 2006; DIB, 2010).

No Brasil, a especificação dos padrões de qualidade do biodiesel foi realizada segundo a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e normas internacionais como a American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO) e Comité Européen de Normalisation (CEN), sendo as mesmas regulamentadas pela ANP. Várias propriedades físicas e químicas foram padronizadas, tais como massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de enxofre, número de cetano, teor de glicerina livre e total, teor de acilgliceróis, entre outras. Dentre os vários parâmetros, a viscosidade e o teor de éster apresentam-se como as principais propriedades, 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. É de grande importância que o biodiesel brasileiro atenda às especificações mínimas de qualidade, o que

não somente preservaria a integridade dos veículos automotores, mas também atenderia aos padrões internacionais do produto (DIB, 2010). Na Tabela 1 estão apresentadas as principais especificações do biodiesel puro B100 de acordo com as normas da ANP.

Tabela 1 – Especificações técnicas do biodiesel B100.

Característica	Unidade	Limite
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	200,0
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
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. (7)	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1
Número de cetano (6)	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de lodo	g/100g	anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	H	8

Fonte: ANP (2016).

2.1 SÍNTESE DO BIODIESEL

No início das pesquisas, final do século XIX e início do século XX Inicialmente, os óleos vegetais foram testados como combustíveis na sua forma “in natura”, contudo, devido a sua alta viscosidade sérios problemas operacionais ocorrem, tais como: diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização dos óleos; obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores; produção de acroleína durante a combustão, entre outros (RAMOS et al., 2003; RAMOS et al., 2011).

Alguns processos foram desenvolvidos com o intuito de solucionar o problema da alta viscosidade dos óleos, esses processos levaram à produção de monoésteres alquílicos de baixa viscosidade análogo ao diesel de petróleo. Começava a surgir desses estudos os processos de síntese do biodiesel.

Na literatura são relatados pelo menos três processos de produção de biodiesel, o craqueamento (Pirólise), a esterificação e a transesterificação, sendo este último o processo o mais comumente utilizado. A esterificação e a transesterificação ocorrem na presença de catalisadores, geralmente catalisadores homogêneos, e a pirólise pode ocorrer na presença ou ausência de catalisadores (KNOTHE et al., 2006; SUAREZ et al., 2007; HAERTEL, 2009; RAMOS et al., 2011).

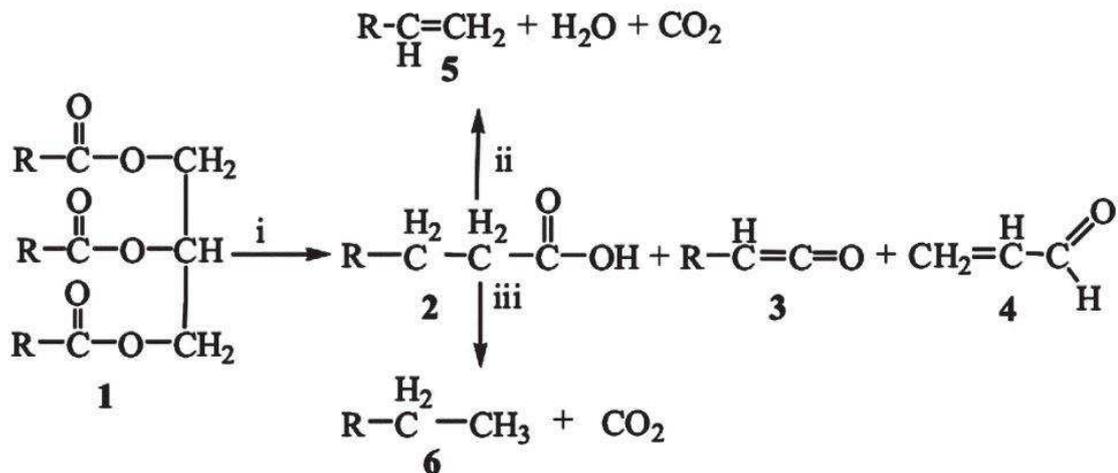
2.1.1 Craqueamento (Pirólise)

A pirólise consiste na conversão de uma substância em outras por meio da quebra de ligações químicas através de aquecimento com uma faixa de temperatura que pode variar de 450°C a 850°C. Esse processo de quebra de ligações químicas pode ocorrer na presença ou na ausência de catalisadores, seja a pressão atmosférica ou na ausência de oxigênio (MA & HANNA, 1999; GOMES, 2009; SABOYA, 2012).

A pirólise de biomassa pode utilizada para produzir gases, biocarvão e bio-óleo a partir de diversas fontes de biomassa. A pirólise de óleos vegetais e gorduras animais têm sido estudada desde a Primeira Guerra Mundial, na época uma tentativa de sintetizar petróleo a partir de óleos vegetais (MA & HANNA, 1999; RAMOS 2011; YODER, 2011). O mecanismo reacional foi inicialmente proposto por Chang e Wan (1947) e posteriormente confirmado por Gusmão et al. (1989). Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto gerando uma gama de produtos tais como ésteres, ácido carboxílico, cetenos e acroleína, sendo esses dois

facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. A Figura 1 apresenta os mecanismos da decomposição térmica de triglicerídeos.

Figura 1 – Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.



Fonte: SUAREZ et al. (2007).

Entretanto, apesar da simplicidade do uso de altas temperaturas para realizar o craqueamento, existem algumas desvantagens nesse processo, tais como: a obtenção de compostos oxigenados no produto final, que o tornam levemente ácido, a geração de combustível mais equivalente à gasolina que ao diesel, o elevado custo dos equipamentos utilizados nesse processo e rendimentos modestos (GARCIA, 2006; SUAREZ et al, 2007; GOMES, 2009).

Diversos estudos relataram a complexidade desse tipo de processo. Condições reacionais de temperatura entre 450°C e 550°C, elevada taxa de aquecimento e pequeno tempo de residência resulta no máximo rendimento de geração de produtos líquido. Altas temperaturas de 500°C e 850°C, baixa taxa de aquecimento e tempo de residência longo maximiza o rendimento de gás combustível. Os estudos também relatam os reatores de leito fixo, leito fluidizado e fluxo contínuo como os mais utilizados para o processo de craqueamento catalítico (CHEW & BHATIA, 2008; FELICI et al., 2009; HAERTEL, 2009).

2.1.2 Esterificação

A formação de ésteres por meio da reação de ácidos graxos e álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), sendo o metanol amplamente utilizado, pois apresenta maior reatividade, no processo catalítico, ocorrendo a formação de água como subproduto no final da reação. (RONNBACK et al., 1997; BOUAID et al., 2007; SABOYA, 2012).

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas alternativas promissoras para obtenção de biodiesel, uma vez que a reação de transesterificação é sensível a ácidos graxos livre, que eleva a acidez dos óleos favorecendo a formação de sabões (LOTERO et al., 2005; RAMOS, 2011; VIEIRA, 2011). Dessa forma, uma das principais diferenças entre as reações de esterificação e transesterificação, se encontra na qualidade da matéria prima a ser utilizada. A transesterificação exige uma matéria prima refinada de alto custo, o que encarece o produto final. Por outro lado, os processos de esterificação utilizam óleos de elevada acidez, maior que 2 mgKOH.g^{-1} , como matéria prima, tais como, óleo de fritura e gordura animal e estão usualmente associados a processos híbridos com etapas de esterificação seguida transesterificação; esterificação simultânea à transesterificação ou hidrólise seguida de esterificação (RAMOS 2011; BORGES & DÍAZ, 2012; SANTOS & REZENDE, 2012).

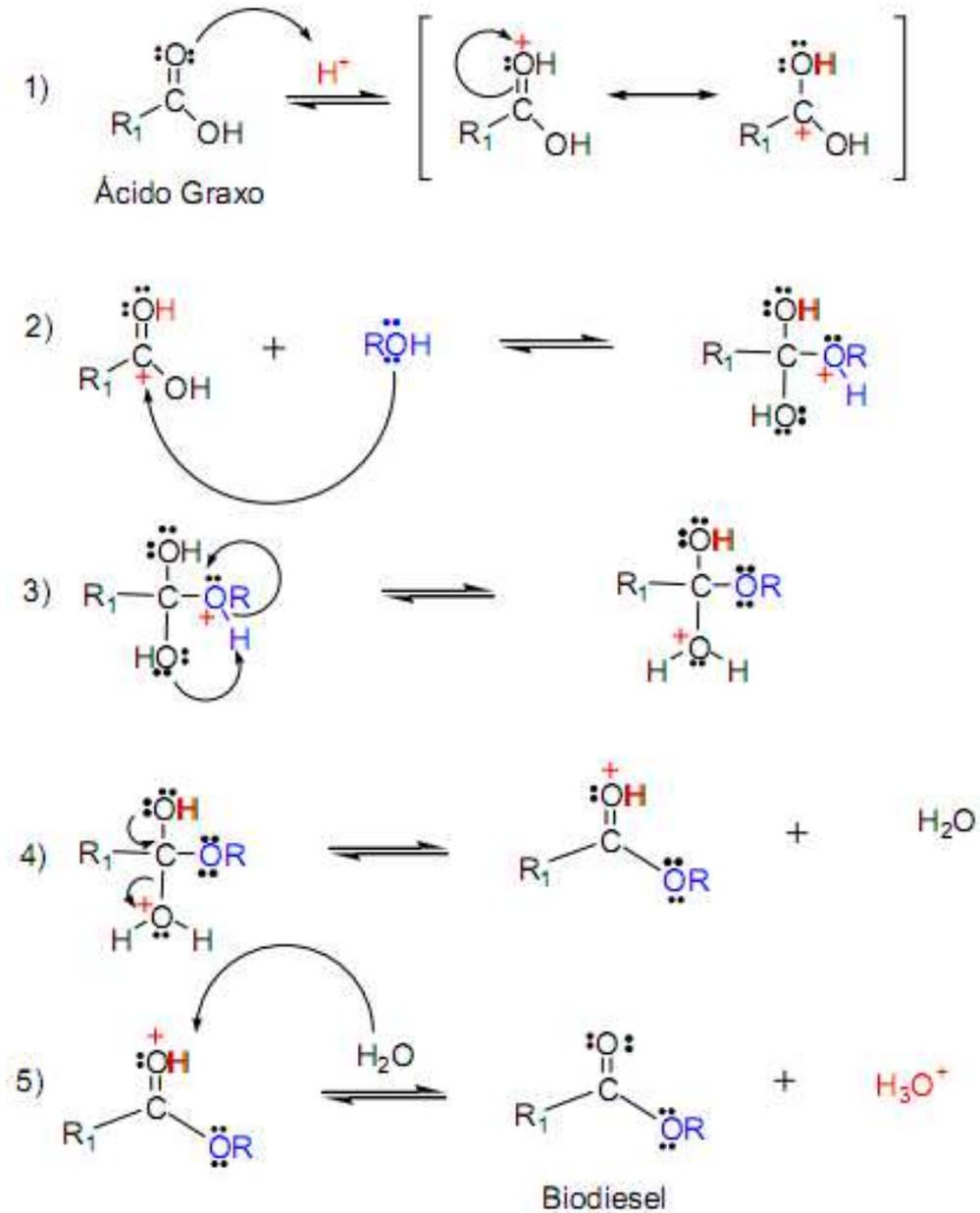
A reação de esterificação, regida pelo princípio de Le Chatelier, é um processo reversível. Portanto, o catalisador catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto a reação inversa (hidrólise do éster), podendo esse equilíbrio ser atingido em menos de 1 (uma) hora nas condições adequadas de reação. Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (NEVES, 2008; LEÃO, 2009; RAMOS, 2011; VIEIRA, 2011).

A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos, com acidez de Brønsted ou de Lewis, ou por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (CARDOSO, 2008). Normalmente os catalisadores empregados são ácidos inorgânicos homogêneos, como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico, contudo, são associados a problemas de corrosão e dificuldade de separação e reutilização de catalisadores (LOTERO et al., 2005; VIEIRA, 2011; SABOYA, 2012).

Na Figura 2 está apresentado o mecanismo da reação de esterificação. O mecanismo mostra a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação um carbocátion, e posteriormente ocorre um ataque nucleofílico do álcool $R_1\text{-OH}$, produzindo um intermediário

tetraédrico que elimina água e leva à formação do éster e à regeneração do catalisador H^+ (CARDOSO, 2008; RAMOS, 2011).

Figura 2 – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: CARDOSO (2008).

2.1.3 Transesterificação

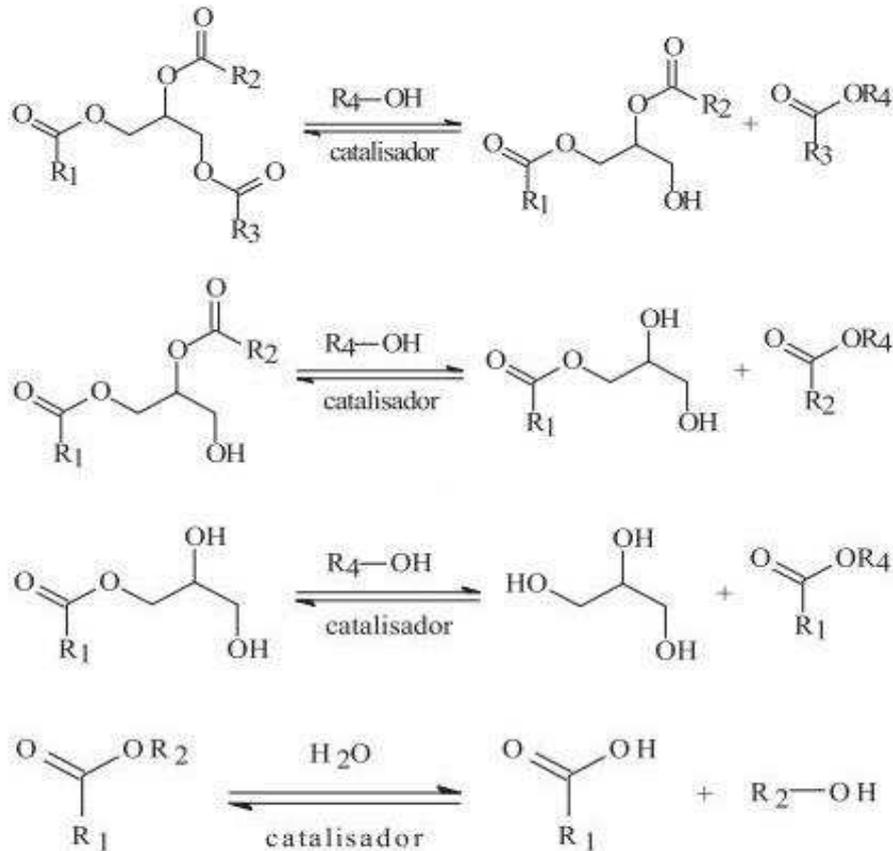
É a principal rota de produção de biodiesel, o termo transesterificação é utilizado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, onde um éster é transformado em outro. Quando o éster inicial é forçado a reagir com um álcool o processo de transesterificação passa a ser chamado de alcoólise (SCHUCHARDT et al., 1998).

Na transesterificação de óleos vegetais ou gordura, com índice de acidez inferior a 2 mgKOH.g⁻¹, o triglicerídeo reage com três moléculas de álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerina. Esta reação é reversível e seu rendimento depende essencialmente da relação molar entre o óleo e o álcool, da temperatura de reação, do álcool utilizado, da quantidade e do tipo de catalisador (ácido ou base forte) e também do tempo de reação (MA & HANNA, 1999; SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS, et al., 2011; VIEIRA, 2011).

A Estequiometria da transesterificação requer uma razão molar 3:1 de álcool em relação ao triglicerídeo, mas como se trata de uma reação reversível, normalmente, é utilizado excesso de álcool com o intuito de deslocar o equilíbrio da reação favorecendo a formação de biodiesel (MA & HANNA, 1999).

A transesterificação consiste em três etapas consecutivas de reações reversíveis. Na primeira etapa, o triglicerídeo reage com uma molécula de álcool produzindo diglicerídeo e uma molécula de éster de ácido graxo. Na segunda etapa, o diglicerídeo reage com outra molécula de álcool produzindo monoglicerídeo e a segunda molécula de éster. Na terceira etapa, o monoglicerídeo reage com outra molécula de álcool produzindo a terceira e última molécula de éster e glicerina. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois). Considerando a reversibilidade da reação, haverá sempre a compostos intermediários que não reagiram presentes no produto final (SCHUCHARDT et al., 1998; SUAREZ, et al., 2007; HAERTEL, 2009; VIEIRA, 2011). Na Figura 3 estão apresentadas as reações envolvidas na reação de transesterificação

Figura 3 – Reações envolvidas na reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: Adaptado de SUAREZ et al. (2007).

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja e canola. Na literatura são encontrados diversos trabalhos que relatam o uso de óleos vegetais de diferentes oleaginosas, óleo de frituras e gorduras animais em reações de craqueamento, esterificação e transesterificação. Basicamente, qualquer fonte de triglicerídeo pode ser usada para obtenção de biodiesel (NETO et al.,2000; SOUZA et al.,2005; CARRAPATO, 2010; OSAKI & BATALHA, 2011; SABOYA, 2012).

O Brasil é atualmente o segundo maior produtor mundial de soja com uma produção de 95,631 milhões de toneladas na safra 2015/2016, ficando atrás apenas dos Estados Unidos com uma produção de 106,934 milhões de toneladas no mesmo período (EMBRAPA, 2016). Conseqüentemente, é de se esperar que a produção industrial de biodiesel no Brasil seja focada na utilização do óleo de soja como matéria-prima fonte de triglicerídeos e isso tem se mostrado verdade. Uma pesquisa realizada nos bancos de dados da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) revelou que até 2014 a soja continuava sendo a principal matéria-prima utilizada, correspondendo a cerca de 76,87% da produção nacional, seguida do

sebo bovino em 19,79%, do óleo de algodão em 2,25% e de outras matérias-primas, que contribuíram com apenas 1,09% do total (ANP, 2016).

Um fator de grande importância é o tipo de álcool a ser utilizado na reação. Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são os álcoois de cadeia curta, metanol e etanol. O metanol é mais aplicado nas reações de síntese de biodiesel, pois apresenta maior reatividade, o que implica em menor temperatura e tempo de reação. Contudo, o etanol tem sido alvo de pesquisas e estudos, haja vista que além de ter produção consolidada no Brasil, não apresenta toxicidade se comparado ao metanol, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubrificidade (RAMOS et al., 2003; LOBO et al., 2009). A maior desvantagem de utilizar o etanol, está no fato dele promover uma elevada dispersão da glicerina, dificultando a separação dos produtos no fim da reação (KISS et al., 2006; MICIC et al., 2014).

Conforme o levantamento de dados realizado pelo MME (Ministério de Minas e Energias), os Estados Unidos foram o maior produtor de etanol em 2015, com 56,1 milhões de m³, seguido pelo Brasil, com 30,0 milhões de m³ produzidos (MME, 2016). Apesar dos dois países (Estados Unidos e Brasil) serem os maiores produtores de etanol, os mesmos utilizam tecnologias e processo de produção diferentes. Os Estados Unidos produzem etanol a partir de milho e o Brasil produz a partir de cana-de-açúcar (MAFIOLETT et al., 2011).

De acordo com o levantamento da safra 2015/2016 realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil produziu 665,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar nesta safra (CONAB, 2015). O cultivo de cana-de-açúcar, além de alavancar a produção de energia verde, pode ser ainda mais explorado se a grande quantidade dos restos do bagaço de cana-de-açúcar forem aproveitados na produção de energia através da queima do material (KOHLHEPP, 2010).

2.2 CATALISADORES

Os processos de esterificação e transesterificação ocorrem na presença de catalisadores. Os catalisadores são espécies que atuam diminuindo a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo da reação, além de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho (ASAKUMA et al., 2009; VIEIRA, 2011).

No caso da pirólise não necessariamente utiliza-se catalisadores, nesse caso, a própria temperatura atua como catalisador da reação favorecendo o craqueamento das moléculas de

triglicerídeo (MA & HANNA, 1999). Contudo, apesar da simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido. Para alterar a seletividade dos produtos da pirólise de triglicerídeos, além da variação de temperatura, diferentes estratégias têm sido adotadas, uma delas é o uso de catalisadores (DA ROCHA FILHO et al., 1993; SUAREZ et al., 2007).

A estratégia do uso de catalisadores para melhorar a seletividade na reação de craqueamento foi proposta há muitos anos. Desde 1945, quando foi publicado um artigo de revisão onde foram relatadas diversas experiências no sentido de realizar a pirólise de óleos vegetais assistida por catalisadores heterogêneos. Desde então diversos catalisadores têm sido estudados, como por exemplo: zeólitas, espinélios de óxido de alumínio (γ -alumina) ou análogos formados por óxidos mistos de silício de alumínio, óxidos básicos MgO e CaO ou Nb₂O₅, óxidos de molibdênio e níquel suportados sobre alumina, entre outros. Porém, os melhores resultados alcançados com zeólitas ácidas, devido a esse sólidos possuírem elevado número de sítios ácidos de Brønsted, principalmente os grupos hidroxila (-OH) no interior dos poros, tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (GUSMÃO et al., 1989; SUAREZ et al., 2007).

No caso das reações de esterificação e transesterificação, ambas são catalisadas por ácidos, com acidez de Brønsted ou de Lewis, ou por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (SUAREZ et al., 2007; CARDOSO, 2008). Com relação aos catalisadores, os mais tradicionais aplicados à esterificação são ácidos inorgânicos homogêneos, como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico. Já para a reação de transesterificação, os mais tradicionais aplicados à transesterificação são as bases e ácidos de Brønsted, sendo mais eficientes os catalisadores homogêneos KOH, NaOH e H₂SO₄. Apesar de serem mais eficientes os catalisadores homogêneos podem favorecer a formação de sabões e a corrosão de equipamentos, além de dificultar os processos de recuperação dos catalisadores (SCHUCHARDT et al., 1998; LOTERO et al., 2005; SUAREZ et al., 2007; VIEIRA, 2011).

Um dos grandes desafios da catálise para a síntese de biodiesel é a busca e desenvolvimento de um catalisador que reúna todas as vantagens dos catalisadores homogêneos, como seletividade e atividade e as dos catalisadores heterogêneos, como a facilidade da separação e a reutilização, além também de ser tolerante à água e estável em temperaturas mais elevadas e baixa produção de efluentes (VIEIRA, 2011).

Nesse contexto, o número de pesquisas que buscam desenvolver catalisadores heterogêneos para a síntese de biodiesel tem crescido bastante. Inúmeros trabalhos relatam a utilização de catalisadores heterogêneos, como por exemplo, as zeólitas, catalisadores do tipo metálico suportado e até mesmo enzimas, principalmente na reação de transesterificação (SUAREZ et al., 2007; HAERTEL, 2009; KUSUMA et al., 2013).

Na catálise heterogênea, os catalisadores básicos são os mais usualmente empregados na reação de transesterificação de triglicerídeos, devido à apresentar sítios de Lewis ou de Brønsted em suas estruturas. Os catalisadores heterogêneos ácidos possuem algumas limitações reacionais, tais como, taxas de reações lentas e possibilidades de reações secundárias indesejáveis. Para utilizar esses catalisadores na reação de transesterificação são requeridas temperaturas mais elevadas, nesse tipo de catalisador a natureza dos sítios ácidos podem ser de Lewis ou Brønsted (BART et al., 2010).

Nos catalisadores heterogêneos, o triglicerídeo é adsorvido sobre a superfície do catalisador por protonação. Este mecanismo pode ser baseado em Brønsted e/ou Lewis. Duas hipóteses têm sido propostas para o mecanismo de sólidos para catalisar reações de transesterificação e/ou esterificação. Podem obedecer o mecanismo de sítio único (Eley-Rideal - ER) ou mecanismos de sítio duplo (Langmuir e Hinshelwood - LH) (SUWANNAKARN et al., 2007; DOSSIN et al., 2006).

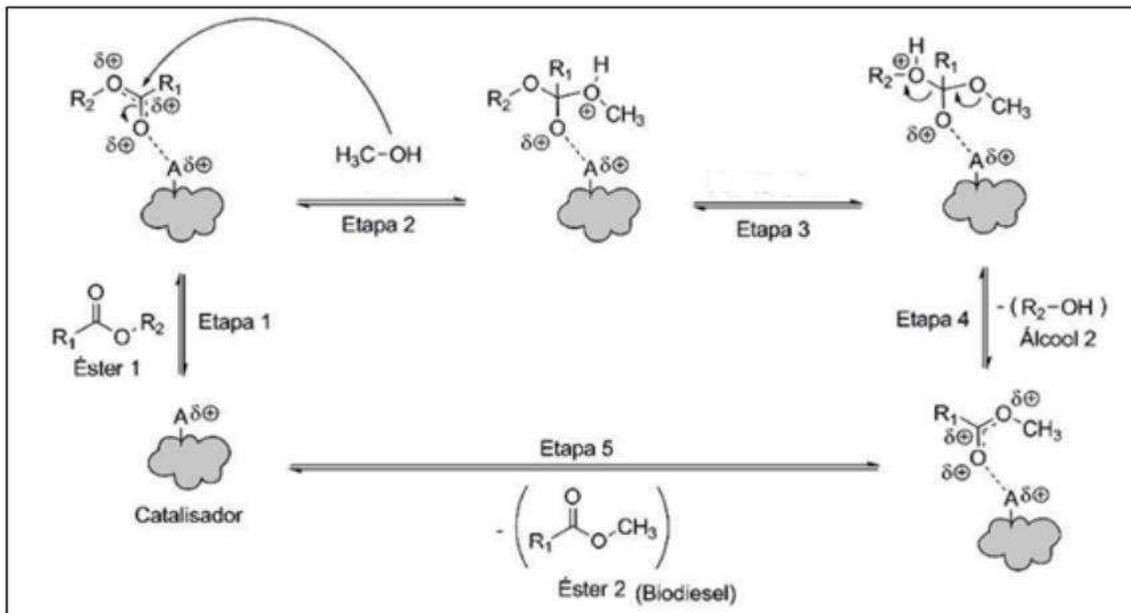
No mecanismo de reação de sítio único a carboxila dos triglicerídeos é adsorvida no sítio ativo do catalisador e protonizada para em seguida reagir com o álcool. Entretanto, no mecanismo de sítio duplo os reagentes (triglicerídeos e álcool) são adsorvidos sobre os sítios ativos do catalisador para que a reação ocorra com as espécies adsorvidas (SUWANNKARN et al., 2007).

Suwannkarn et al. (2007), sugerem que o tipo de mecanismo de reação depende do álcool utilizado, quando o álcool é de cadeia longa com mais de 6 carbonos considera-se o mecanismo sítio duplo, porém quando o álcool apresenta pequena quantidade de carbono, como o metanol e o etanol é apontado como mecanismo de sítio único. O mecanismo da reação de transesterificação na presença de um catalisador heterogêneo ácido, ocorre por etapas consecutivas, conforme apresentado na Figura 4.

Na primeira etapa (1), ocorre a adsorção física e química do triglicerídeos (Éster 1) com os sítios ácidos (A) do catalisador. O átomo de oxigênio da carbonila dos triglicerídeos reage com o sítio ácido. Essa associação origina um carbono eletrofílico na carboxila dos triglicerídeos. Na segunda etapa (2) ocorre o ataque do álcool no carbono eletrofílico, que cria um composto intermediário tetraédrico instável. Nas etapas (3 e 4) acontece a liberação do

grupo glicêmico (Álcool 2) e a separação do éster, seguido da dessorção da molécula formada da superfície do catalisador. O processo é repetido para cada produção éster (SUWANNKARN et al., 2007; PEREIRA, 2010).

Figura 4 – Mecanismo para reação de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo ácido.



A: Sítio ácido na superfície do catalisador.

R_1 : Grupo alquil do ácido graxo.

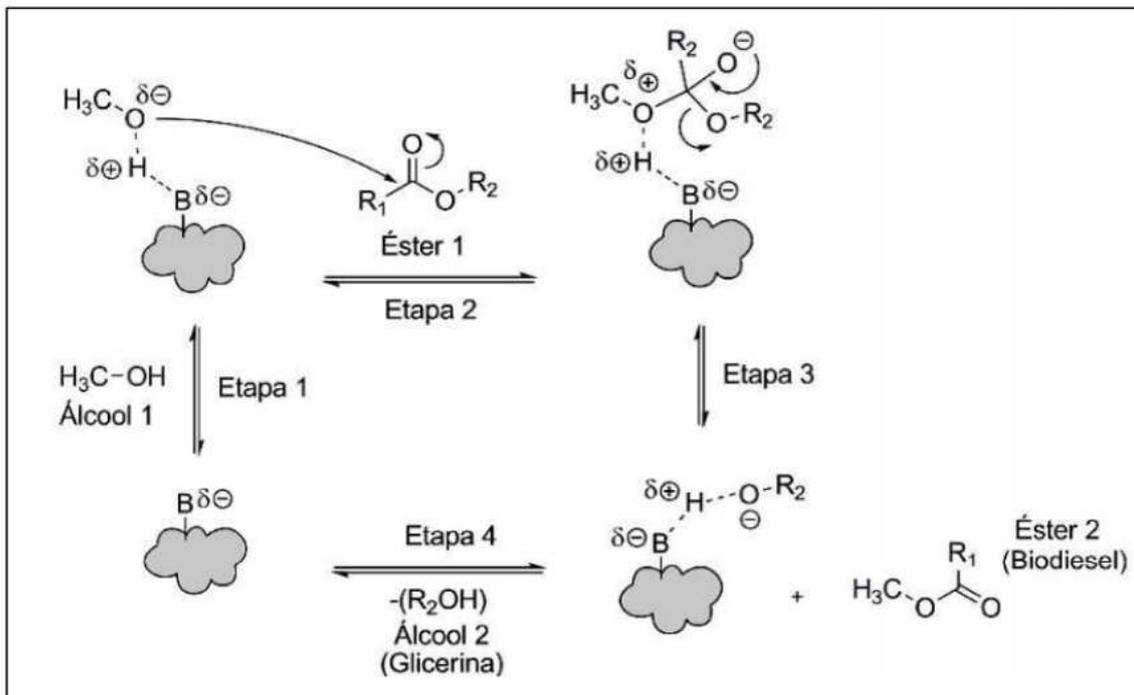
R_2 : Grupo glicerínico do triglicerídeo.

Fonte: Sales (2009); Pereira (2010).

Para os catalisadores heterogêneos básicos, o mecanismo ocorre de forma similar por etapas consecutivas (Figura 5).

Na etapa (1) ocorre a geração do alcóxido por adsorção do álcool (Álcool 1) no sítio básico (B) do catalisador, na etapa (2) acontece o ataque nucleofílico da carbonila do triglicerídeo (Éster 1), gerando um intermediário tetraédrico instável, na etapa (3) libera o grupo éster, por fim ocorre a liberação do grupo glicêmico e regeneração do catalisador (SUWANNKARN et al., 2007; PEREIRA, 2010).

Figura 5 – Mecanismo para reação de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo básico.



B: Sítio ácido na superfície do catalisador.

R₁: Grupo alquil do ácido graxo.

R₂: Grupo glicérico do triglicerídeo.

Fonte: Sales (2009); Pereira (2010).

As principais espécies metálicas utilizadas para sintetizar catalisadores para as reações de esterificação e transesterificação são: óxido de cálcio, óxidos misto de cálcio e zinco, óxido de potássio, óxido de níquel, óxido de molibdênio, entre outros. Esse fato deve-se à possibilidade desses óxidos de apresentarem sítios ativos de Lewis ou Brønsted (KUSUMA et al., 2013). Esses sítios surgem a partir do rompimento da ligação M-O criando excesso de cargas, gerando uma superfície iônica com elevada densidade eletrônica (CHORKENDORFF & NIEMANTSVERDIET, 2003). Para os óxidos ou metais de transição quando se apresentam no estado de oxidação mais baixo, possuem maior reatividade (SCHMAL, 2011).

O Molibdênio (Mo) é um metal do grupo (d) da tabela periódica. Ocupando uma posição especial no campo da ciência dos materiais devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. (WANG et al., 2013; MANUKYAN et al., 2011; ZENG et al., 2010).

Na forma de óxido o trióxido de molibdênio (MoO_3) é um dos mais importantes óxidos de metais de transição. Devido ao sua imensa aplicação na indústria química, associada com

múltiplos estados de valência, e a sua elevada estabilidade térmica e química. O MoO_3 tem muitas aplicações avançadas em catalisadores, sensores, materiais fotossensíveis, dispositivos eletroquímicos, entre outras, etc (ZHOU et al., 2011).

O molibdênio tem sido estudado como um catalisador heterogêneo para a transesterificação de diferentes tipos de fontes renováveis de lipídios derivadas de óleo de soja. O molibdênio (VI) apresenta elevada alta acidez Lewis e quando em contato com álcool produz uma espécie transitória que tem caráter alto poder nucleofílico (NAKAGAKI et al., 2008). Segundo estudos realizados por Umbarkar et al.(2006), a adição de molibdênio na estrutura de SiO_2 ou Al_2O_3 promove o aumento da quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, e tal característica, teoricamente, permite o uso deste na obtenção de biodiesel.

Os catalisadores baseados em compostos de molibdênio apresentam alta eficiência e elevada seletividade. No entanto, a aplicação e estudo mais detalhado este tipo de catalisador não foi amplamente investigado na literatura para a transesterificação de óleos vegetais.

2.3 PENEIRAS MOLECULARES

Peneiras moleculares são sólidos de porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. As primeiras sínteses de peneiras moleculares em laboratório tentavam imitar suas condições de formação natural a elevadas temperaturas e pressões por longos períodos de tempo. Com o avanço das pesquisas e descobertas de materiais mais reativos a síntese de peneiras moleculares evoluiu e inúmeros materiais foram desenvolvidos e descobertos, sob condições mais brandas, alguns inclusive frutos de síntese laboratoriais, não existindo na natureza (MASCARENHAS et al., 2001).

O crescente interesse pelos materiais porosos levou à busca pela geração de novos materiais, explorando novas composições estruturais além dos materiais já bastante conhecidos de silicatos e aluminosilicatos. Um significativo avanço na síntese de peneiras moleculares ocorreu em 1982 quando uma nova classe de material microporoso foi descoberto, os aluminofosfatos (AlPO), com poros unidimensionais de $8,0\text{\AA}$ de diâmetro Sua estrutura é composta por tetraedros de $[\text{AlO}_4]^-$ $[\text{PO}_4]^+$ alternados (PAULINO, 1999; MASCARENHAS et al., 2001). A introdução de silício ou metais na estrutura dos aluminofosfatos gera os silicoaluminofosfatos (SAPO) ou os metaloaluminofosfatos (MeAlPO).

As pesquisas por sínteses de peneiras moleculares com maiores dimensões de poros, peneiras moleculares mesoporosas, foram impulsionadas pela necessidade de um maior aproveitamento da fração mais pesada do petróleo, devido à necessidade de suportes catalíticos

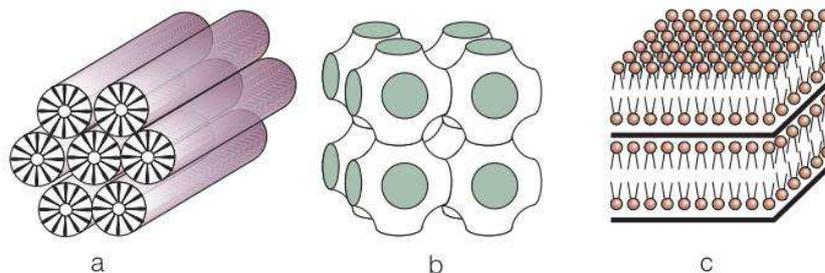
que possibilitassem o craqueamento de moléculas longas e ramificadas (MASCARENHAS et al., 2001).

2.3.1 Peneiras Moleculares Mesoporosas

De acordo com a IUPAC peneiras moleculares são classificadas pelo diâmetro dos poros (DP) como: Peneiras microporosas ($DP < 2 \text{ nm}$), peneiras mesoporosas ($2 \text{ nm} < DP < 50 \text{ nm}$) e peneiras macroporosas ($DP > 50 \text{ nm}$) (IUPAC/MEYNEN et al., 2009).

Em 1992 ocorreram as primeiras sínteses de peneiras moleculares com poros realmente maiores. Essa família de silicatos e aluminosilicatos mesoporosos ficou conhecida como M41S (Mobil 41: Synthesis) e é composta por três membros. O primeiro deles, de síntese simples possui um arranjo hexagonal de poros paralelos chamado de MCM-41. O outro é formado por tubos organizados em um arranjo cúbico, MCM-48 e o terceiro é o sólido lamelar não estável MCM-50 (MEYNEN et al., 2009; MASCARENHAS et al., 2001). A Figura 6 estão apresentados os três tipos de mesofases para a família M41S.

Figura 6 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. a. hexagonal; b. cúbica; c. Lamelar.

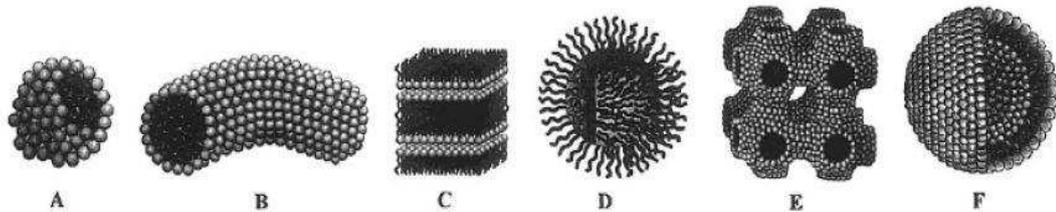


Fonte: MASCARENHAS et al. (2001).

Os materiais mesoporosos são preparados através do processo sol-gel onde os agentes direcionadores, que são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico, podem ser surfactantes moleculares, copolímeros em bloco anfifílico, dendrímeros ou biomoléculas. Esses agentes são, geralmente, moléculas volumosas contendo cabeças polares e caudas apolares. Assim, em solução podem formar micelas, em torno das quais ocorre a condensação do precursor inorgânico para formação da estrutura mesoporosa. Fatores como a razão entre a cabeça e a cauda do surfactante, razão molar $\text{SiO}_2/\text{direcionador}$, a carga, o pH e a temperatura fazem com que as micelas formem estruturas diferentes, possibilitando as sínteses de diferentes

materiais (MEYNEN et al., 2009; SOLER-ILLIA et al., 2002; RODRIGUES, 2011). Algumas estruturas micelares típicas estão apresentadas na Figura 7.

Figura 7 – Estruturas micelares (A) esfera, (B) cilíndrica, (C) bicamada planar, (D) micela reversa, (E) fase bicontínua, (F) lipossomas.



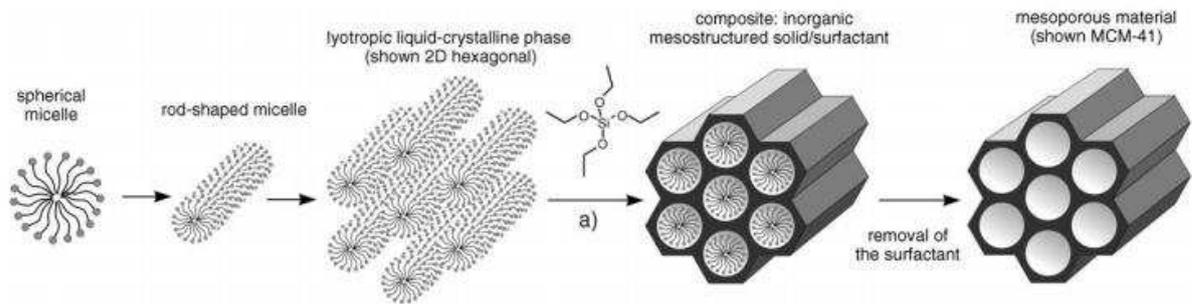
Fonte: SOLER-ILLIA et al. (2002).

Muitos modelos foram propostos para explicar a formação de materiais mesoporosos e fornecer uma base reacional para as várias rotas de síntese. Os pesquisadores da Mobil propuseram um mecanismo, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LCT –Liquid Crystal Templating) (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992; CORMA, 1997), baseados nas semelhanças entre os resultados experimentais obtidos para a formação da estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos e as estruturas das fases líquido cristalinas (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água (MEYNEN et al., 2009).

O mecanismo de direcionamento por cristal líquido é dividido em duas principais rotas, na primeira a fase líquido-cristalina está intacta antes da adição das espécies de sílica. De acordo com essa rota, monômeros de surfactantes se agrupam em um arranjo hexagonal (fase líquido-cristalina). As espécies de silicato sofrem polimerização na superfície dos agregados de surfactantes, criando então as paredes inorgânicas do material (SOUSA, 2006). Após a remoção do agente direcionador (surfactante), o material mesoporo é obtido. Na segunda rota a adição das espécies de sílica produz o ordenamento das micelas de surfactantes diluídas (10^{-2} a 10^{-3} mol.L⁻¹), a interação dos ânions silicato com a micela de surfactante ocasiona à formação dos cilindros e ao arranjo silicato/micela para formar a fase hexagonal. Esse caminho é denominado de rota cooperativa. Antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares cilíndricas e/ou esféricas. Após a adição da sílica, ânions silicato deslocam os contra-íons originais do surfactante, como uma consequência direta da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares catiônicas do

surfactante, em virtude da diminuição da repulsão entre as mesmas. Assim, estruturas orgânico-inorgânicas são geradas e se organizam numa mesofase, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa (ZHOLOBENKO et al., 2008). Na Figura 8 está mostrado o processo de formação de materiais mesoporosos.

Figura 8 – Mecanismo de formação das sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15.



Fonte: HOFFMANN et al. (2006).

2.3.2 Peneira Molecular MCM-41

Um dos membros mais importantes da família M41S é a MCM-41. A peneira molecular MCM-41 é um silicato mesoporoso caracterizado pelo arranjo hexagonal e unidirecional de seus mesoporos com diâmetro de poro que pode variar de 2 – 8 nm, elevada estabilidade térmica e área superficial de 700 – 1000 m²/g. Estas características vem tornando o MCM-41 um material bastante promissor na catálise, servindo como suporte para catalisadores heterogêneos, oferecendo novos caminhos para a síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos e novas oportunidades no encapsulamento de várias espécies ativas de catalisadores para aplicação catalítica em um número muito maior de substratos do que zeólitas comuns (RANI et al., 2005).

A peneira molecular MCM-41 pode ser sintetizada seguindo uma ampla variedade de procedimentos, utilizando basicamente três reagentes principais: agente mineralizante, uma fonte de sílica e o agente direcionador da estrutura, o surfactante, que é peça chave para a formação desse material (SCHWANKE et al., 2010).

Utiliza-se um agente mineralizante (solução de hidróxido de sódio ou amônio) para dissolver a fonte de sílica, formando os íons silicato. Na presença das microemulsões micelares do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície da peneira molecular MCM-41 (CHEN et al., 1993).

O direcionador é o agente que orienta a estrutura durante a síntese, ao seu entorno é que vai se formar o esqueleto inorgânico da peneira molecular. Existem vários direcionadores, sendo mais comum a utilização dos íons quaternários de amônio com cadeias alquilas pequenas, que durante a síntese se transformam em longos tubos com forma de bastão (JABARIYAN & ZANJANCHI, 2012).

De acordo com o trabalho original, a estrutura formada depende da razão molar direcionado/SiO₂. Se esta razão for inferior a um (<1) a estrutura obtida é hexagonal da MCM-41; se esta razão molar estiver entre 1,0 e 1,5 a estrutura formada será cúbica da MCM-48; se a razão molar estiver entre 1,5 e 2,0 os materiais são termicamente instáveis e a estrutura formada será lamelar; e se a razão molar for superior a dois (>2,0) formam-se octâmero cúbico, ou silicato de cetiltrimetilamônio (SCHUETH et al., 1995).

Os parâmetros de síntese dos materiais da família M41S influenciam significativamente na obtenção dos três materiais distintos (MCM-41, MCM-48 e MCM-50). Os parâmetros de síntese podem ser divididos fatores químicos e fatores físicos, dentre os quais destacam-se: natureza dos reagentes, pH, temperatura de cristalização e razão molar surfactante/SiO₂ (LIMA, 2015).

Dependendo das diferentes condições de síntese (fonte de sílica; pH; comprimento da cadeia do surfactante; entre outras) a cristalização pode acontecer à temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80 - 120 °C. Menezes (2014) relatou a síntese da MCM-41 utilizando sílica aerosil com temperatura de cristalização de 150 °C com diferentes tempo de cristalização, que variaram de dois dias a 7 dias de síntese. A baixa temperatura, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então por interações iônicas. A altas temperaturas (> 50 °C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para a sua diminuição, inicializado pelo agrupamento dos silicatos (SAYARI, 1996). O efeito do pH na síntese da MCM-41 varia muito de acordo com a metodologia usada. O pH pode variar desde extremamente ácido até muito básico (SILVA, 2009). Na síntese original, proposta pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation, o pH deve ser ajustado entre 9-10 com adição de um ácido ou uma base. A alcalinidade da mistura reacional favorece a formação de espécies de silicatos altamente solubilizadas na forma de monômeros e dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização e formação da MCM-41 (LIMA, 2015).

As sínteses da peneira molecular MCM-41 geralmente utilizam fontes de sílica de elevada reatividade tais como, tetraetilortosilicato (TEOS), TMA-silicato (tetrametilamônio

silicato) e sílica aerosil, onerando os custos de produção das mesmas (LIMA, 2015). As sínteses de peneiras moleculares a partir de fontes de reagentes naturais constituem uma rota economicamente atrativa devido a propriedades promissoras dos produtos obtidos a partir deles (SELIEM et al., 2011)

Diversos trabalhos e patentes já foram publicados relatando a síntese da peneira molecular MCM-41 utilizando fontes de sílica alternativas, porém um estudo mais aprofundado sobre esse assunto ainda se faz necessário. Silva (2009) e Melo et al. (2010), patente PI0901183-8 A2, relataram o uso de pó de quartzo como fonte alternativa de sílica para a síntese da MCM-41 e da Al-MCM-41 e o rejeito da produção de diatomita como fonte de alumínio para a síntese da Al-MCM-41. Bhagiyalakshmi et al. (2010) relatou a síntese de três peneiras moleculares distintas (MCM-41, MCM-48 e SBA-15) utilizando cinzas de casca de arroz como fonte de sílica. O trabalho propõe a dissolução das cinzas em solução de NaOH durante 24 horas de tratamento térmico e posterior utilização da solução como fonte de sílica para preparar o gel de síntese das peneiras moleculares, porém, essa longa duração do tratamento térmico onera o custo de produção dos materiais.

Jijun et al. (2012), Patente CN 101973554 B, sugeriu a aplicação das cinzas de cascas de arroz, na forma de pó, diretamente ao gel de síntese da MCM-41. A metodologia proposta consiste em lixiviar as cinzas com solução de HCl com concentração entre $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e 4 mol.L^{-1} , numa faixa de temperatura variando entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, com duração entre 2 horas e 4 horas. Posteriormente, preparar o gel de síntese da MCM-41 com diferentes razões molares, contendo cinzas lixiviadas, NaOH, H_2O e direcionador de estrutura. Em seguida, o gel síntese é envelhecido sob agitação, com duração entre 8 horas e 24 horas e destinado a síntese hidrotérmica com temperatura que pode variar entre $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $260 \text{ }^\circ\text{C}$, com duração entre 12 horas e 72 horas.

Chenggao et al. (2013), Patente CN 103073006 A, propôs uma metodologia de síntese da MCM-41 utilizando cinzas de casca de arroz, na qual as cinzas são destinadas a uma etapa de tratamento com uma solução de ácido inorgânico, numa faixa de temperatura entre $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e $105 \text{ }^\circ\text{C}$, com duração entre 1 hora e 4 horas. Posteriormente, as cinzas são tratadas, dissolvidas em uma solução de carbonato de sódio ou carbonato de potássio, numa faixa de temperatura entre $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e $120 \text{ }^\circ\text{C}$, com duração entre 1 hora e 8 horas. Por fim, a partir da solução contendo sílica dissolvida em carbonato de sódio ou carbonato de potássio é preparado o gel de síntese da MCM-41, adicionando-se o direcionador de estrutura, que passa por envelhecimento térmico, com temperatura que pode variar entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, com duração entre 2 horas e 24

horas. Em seguida, uma etapa de síntese hidrotérmica, com temperatura entre 80 °C e 135 °C, sob pressão entre 0,05 kPa e 15 kPa e com duração variando entre 12 horas e 24 horas.

Alves et al. (2013), Patente BR 102012007055-3 A2, relatou o uso de uma mistura de silicato de sódio (fonte de sílica usual) e pó de vidro (fonte de sílica alternativa) na síntese da MCM-41. A metodologia proposta consiste em preparar o gel de síntese da MCM-41, contendo silicato de sódio, pó de vidro, H₂O e direcionador de estrutura. Em seguida, o gel de síntese passa por uma etapa de envelhecimento térmico a 30 °C durante 1 hora, e por uma etapa de síntese hidrotérmica, numa faixa de temperatura entre 80 °C e 120 °C, por 24 horas.

Lima (2015) relatou a síntese da MCM-41 utilizando três fontes de sílica na forma de pó (argila chocolate B, cinzas de casca de arroz e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar) e silicato de sódio (fonte de sílica usual). A metodologia proposta consiste em tratar, lixiviar a argila com solução de HCl (6 mol.L⁻¹) e as cinzas de casca de arroz e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar com solução de HCl (1 mol.L⁻¹) sob temperatura de 100 °C por 2 horas a 4 horas. Posteriormente, preparar o gel de síntese da MCM-41 contendo, silicato de sódio, H₂O e direcionador de estrutura. Em seguida, o gel de síntese passa por uma etapa de envelhecimento a temperatura ambiente por 1 hora, e por uma etapa de síntese hidrotérmica a 100 °C por 168 horas (7 dias). Os resultados obtidos, contudo, revelaram que o uso das três fontes de sílicas em estudo, quando usadas na forma de pó, produzem a peneira molecular MCM-41 contaminada por cristais de quartzo não reagidos.

Santos et al. (2016), Patente BR 102014025283-5 A2, relata o processo de obtenção de sílica precipitada a partir de areia de praia. A metodologia proposta consiste em coletar a areia da praia, peneirá-la, e destiná-la a um tratamento básico para dissolução da sílica, utilizando uma solução de hidróxido alcalino, sob aquecimento em forno mufla com temperatura numa faixa de 100 °C a 500 °C, durante cerca de 1 hora a 5 horas. Em seguida, a mistura ainda quente é filtrada e o produto solúvel é acidificado com ácido inorgânico, com concentração que pode variar entre 1 mol.L⁻¹ e 6 mol.L⁻¹, até precipitação da sílica. O produto precipitado é então seco, numa faixa de temperatura que vai de 50 °C a 120 °C, durante cerca de 6 a 12 horas. Na mesma patente, embora não seja objetivo de proteção da invenção, é relatado um processo de síntese da peneira molecular MCM-41 utilizando a sílica proveniente da areia de praia. A metodologia de síntese da MCM-41 proposta consiste em dissolver a areia de praia em solução de NaOH, conforme descrito anteriormente, utilizar a solução para produção do gel de síntese da MCM-41. Em seguida, o gel de síntese passa por uma etapa de envelhecimento a temperatura ambiente por cerca de 1 hora a 3 horas, e por uma etapa de síntese hidrotérmica, numa faixa de temperatura de 80 °C a 150 °C, com duração variando entre 3 dias e 4 dias.

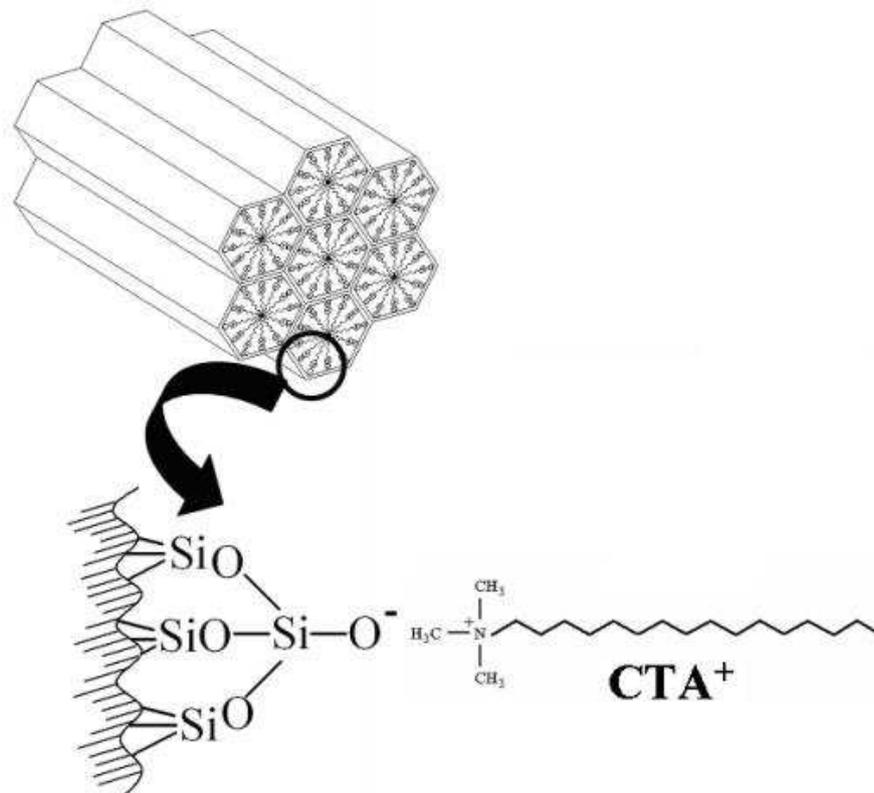
Existem de fato vários trabalhos referentes à síntese da MCM-41 com fontes alternativas de sílica, trabalhos utilizando metodologias distintas, outros adaptando metodologias já existentes, alguns focam na utilização de apenas uma fonte alternativa de sílica e outros propõem outras fontes de sílica, trabalhos que utilizam as sílicas alternativas previamente dissolvidas e trabalhos que propõem o uso das sílicas na forma de pó. Um confronto entre as diversas metodologias propostas e os resultados obtidos revelam que a síntese da MCM-41 utilizando fontes de sílicas de baixa reatividade, na forma de pó, pode até ser viável, porém, afim de proporcionar uma dissolução da sílica no meio básico, e conseqüentemente elevar sua reatividade, faz-se necessário um ajuste em outros parâmetros de síntese, tais como: Temperatura envelhecimento, tempo de envelhecimento, temperatura de síntese hidrotérmica, tempo de síntese hidrotérmica, entre outros.

Apesar de tantos estudos já realizados, diversos autores relatam o quão trabalhoso é a síntese da MCM-41 a partir de um material de partida de baixo custo e baixa reatividade. E muitos focam os estudos em desenvolver uma metodologia destinada ao uso de apenas uma fonte de sílica alternativa, sendo as cinzas de casca de arroz o material mais estudado, devido às diferentes reatividades que diferentes materiais podem apresentar. Dessa forma, surge a necessidade de se desenvolver uma metodologia que se aplique ao maior número de fontes de sílica possível.

Quimicamente, a estrutura da MCM-41 é composta por sílica amorfa e praticamente neutra, possuindo apenas uma pequena acidez desprezível devido à presença de grupos silanóis em sua estrutura, o que torna esse material cataliticamente inerte para a maioria das reações químicas, podendo ser utilizada apenas em situações bem específicas. Todavia, a acidez da MCM-41 pode ser modificada a partir da incorporação de um heteroátomo, como por exemplo, Ti, Al, Fe, Co, Ni, Ru, entre outros, na estrutura da sílica, seja por síntese direta, ou posterior incorporação de um metal por impregnação (TANEV et al., 1994; BLASCO et al., 1995; FABIANO, 2010; FONTES et al., 2015).

Mais tarde, estudos realizados por Kubota et al. (2004) e Kubota et al. (2006) evidenciaram fortes propriedades básicas da MCM-41 tal como sintetizada, com o surfactante ocluído nos poros da peneira molecular mesoporosa. A basicidade desse material, CTA-MCM-41, é devida à formação do ânion siloxi (SiO^-), compensado pelo cátion CTA⁺ ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+$) proveniente do direcionador para a formação da MCM-41, conforme mostrado na Figura 9 (FABIANO, 2010; ARAÚJO et al, 2013; CRUZ & CARDOSO, 2014).

Figura 9 – Estrutura da peneira molecular CTA-MCM-41.



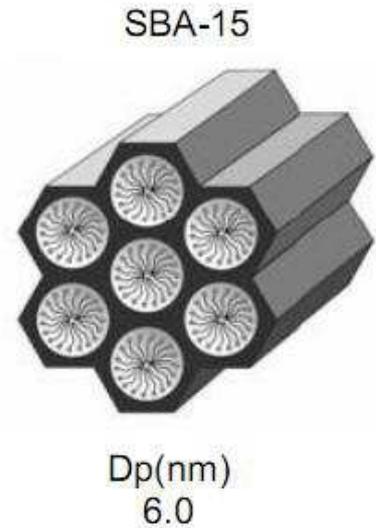
Fonte: FABIANO (2010).

As propriedades catalíticas desse material, CTA-MCM-41, foram avaliadas inicialmente na reações de condensação de Knoevenagel, e posteriormente na transesterificação de óleos vegetais com etanol para produção de biodiesel, onde alcançou-se 65% de conversão em condições similares às usadas em processos industriais para produção de biodiesel, via catálise homogênea (FABIANO, 2010; CRUZ & CARDOSO, 2014).

2.3.3 Peneira Molecular SBA-15

A peneira molecular SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso, caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente, estabilidade térmica mais elevada em comparação com M41S, elevado grau de ordenação estrutural, com área superficial elevada de 500-1000 m²/g, espessura de paredes e diâmetros de poros maiores que os poros característicos da estrutura da MCM-41 (LIMA et al., 2010; PAULA, 2014a PAULA, 2014b; ZHAO et al., 1998). Na Figura 10 está mostrado um esquema da estrutura dos poros da SBA-15.

Figura 10 – Esquema ilustrativo da estrutura da SBA-15.



Fonte: RODRIGUES (2011).

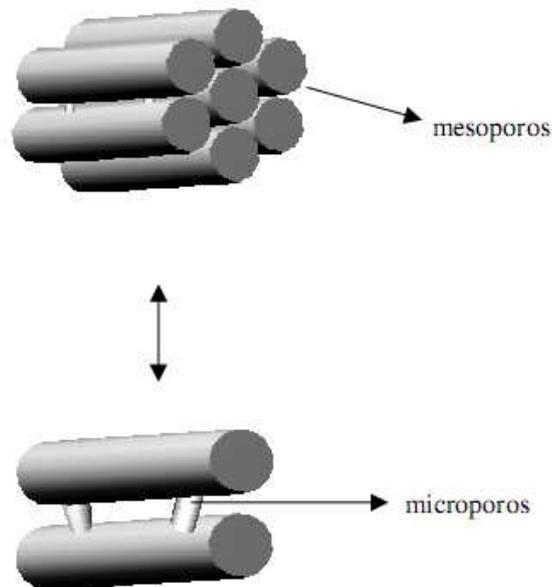
A SBA-15 é sintetizada usando, geralmente, (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco, poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) PEO-PPO-PEO como agente direcionador, dissolvidos em meio ácido. A síntese clássica da SBA-15 é realizada através de uma etapa de envelhecimento térmico seguido de um tratamento hidrotérmico (LIMA, 2009; ZHAO et al., 1998).

Os copolímeros em bloco apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas e podem ser usados para sintetizar uma variedade de diferentes materiais mesoporosos ordenados com tamanhos de poros maiores, entre elas a estrutura da SBA-15, sob condições fortemente ácidas, onde as unidades PEO e as espécies catiônicas de sílica interagem para formar as mesoestruturas organizadas (ZHOLOBENKO et al, 2008; RODRIGUES, 2011).

Uma característica interessante da SBA-15 é a possibilidade de existência de microporos conectando seus mesoporos, conforme está mostrado na Figura 11. Síntese da SBA-15 em temperaturas de envelhecimento superiores a 80 °C não há formação de microporosidades, os diâmetros de poros aumentam e as paredes de poros ficam finas. Esse fenômeno pode ser causado pelo comportamento dos blocos hidrofílicos do copolímero, em solução ácida, os blocos hidrofílicos EO interagem com a sílica protonada e, assim, estão associados com as paredes inorgânicas. Aumentando a temperatura, ocorre um aumento na hidrofobicidade do bloco EO e diminui, em média, o comprimento desses segmentos que são associados com a parede de sílica. Isso tende a aumentar o volume hidrofóbico dos agregados de surfactantes, e pode

explicar o aumento do diâmetro de poros observado para o SBA-15 preparado a temperaturas acima de 80 °C (SOUSA, 2006; LIMA, 2009).

Figura 11 – Representação esquemática da presença de microporos nas paredes de um material mesoporoso com arranjo hexagonal.



Fonte: SOUSA (2006).

Uma diferença importante entre essas peneiras moleculares mesoporosas e as microporosas e zeólitas está na organização das paredes desses materiais. Nas paredes das peneiras moleculares mesoporosas não é possível definir células unitárias nem posição cristalográfica. Dessa forma, esses materiais possuem paredes amorfas possuindo uma organização estrutural menor que as peneiras moleculares microporosas e zeólitas (MASCARENHAS, 2001).

A estrutura da SBA-15 é praticamente neutra, possuindo apenas uma pequena acidez desprezível devido à presença de grupos silanóis em sua estrutura, o que confere baixa reatividade ao material, impossibilitando o mesmo de ser usado em reações de catálise ácida. A fraca reatividade da superfície da sílica é capaz, apenas, de formar ligações de hidrogênio em moléculas gasosas ou em soluções aquosas ionizadas (SZCZODROWSKI et al., 2009). Uma forma de contornar esse problema seria a incorporação de um heteroátomo, como por exemplo, Al, Zn e Ti, na estrutura da sílica por síntese direta, ou posterior incorporação de um metal por impregnação (ZENG et al., 2005; SZCZODROWSKI et al., 2009). Diferentemente da MCM-41 ainda não se sabe qual o comportamento, quais as características do material P123-SBA-15,

SBA-15 com poros obstruídos pelo direcionador, se a presença do direcionador nos poros da SBA-15 altera a acidez ou basicidade do material e se ele tem potencial para ser usado como catalisador.

O uso de tetraetil ortosilicato (TEOS) como fonte de sílica na síntese da peneira molecular SBA-15 onera o custo de preparação da peneira molecular. As sínteses de peneiras moleculares a partir de fontes de reagentes naturais constituem uma rota economicamente atrativa devido a propriedades promissoras dos produtos obtidos a partir deles (SELIEM et al., 2011).

Na última década, as considerações de ordem econômica e ambiental, despertou o interesse na utilização de silicatos inorgânicos baratos como material de partida e os argilominerais com alto teor de SiO_2 e Al_2O_3 podem ser considerados como estas fontes alternativas para a síntese de peneiras moleculares, com um custo mais baixo e caracterizado como um processo verde (YANG et al., 2010).

Alguns trabalhos já foram publicados relatando a síntese da peneira molecular SBA-15 utilizando fontes de sílica alternativas, porém um estudo mais aprofundado sobre esse assunto ainda se faz necessário. Bhagiyalakshmi et al. (2010) relatou a síntese de três peneiras moleculares distintas (MCM-41, MCM-48 e SBA-15) utilizando cinzas de casca de arroz como fonte de sílica. O trabalho propõe a dissolução das cinzas em solução de NaOH durante 24 horas de tratamento térmico e posterior utilização da solução como fonte de sílica, porém, essa longa duração do tratamento térmico onera o custo de produção das peneiras moleculares.

Chunfang et al. (2014), Patente CN 104016369 A, relatou o uso de caulim como fonte simultânea de sílica e alumínio para a síntese da peneira molecular Al-SBA-15. A peneira molecular Al-SBA-15 é uma modificação bastante conhecida para a síntese da SBA-15, com o intuito de inserir alumínio na estrutura da SBA-15 para proporcionar a esse material uma acidez característica maior que a acidez da SBA-15. A metodologia proposta consiste em calcinar o caulim, numa faixa de temperatura entre 600 °C e 900 °C, com duração entre 2 horas e 6 horas. Em seguida lixiviar o caulim com solução de H_2SO_4 e HCl, numa faixa de temperatura entre 40 °C e 80 °C, com duração entre 0,5 hora e 6 horas. Posteriormente, destinar o caulim lixiviado a um calcinação secundária, numa faixa de temperatura entre 700 °C e 950 °C, com duração entre 1 hora e 5 horas. Em seguida, destinar o caulim a um tratamento básico com solução de NaOH (3 mol.L⁻¹ a 8 mol.L⁻¹), numa faixa de temperatura que vai desde a temperatura ambiente a 180 °C, sob pressão controlada que pode variar entre 0,5 MPa a 1 MPa, com duração entre 1 dia a 6 dias. Por fim, a partir da solução contendo caulim dissolvido em NaOH é preparado o gel de síntese da Al-SBA-15, com HCl e direcionador de estrutura. O gel de síntese por sua vez

passa por uma etapa de envelhecimento térmico a 40 °C, com duração variando entre 12 horas e 48 horas, e por uma etapa de síntese hidrotérmica, numa faixa de temperatura entre 100 °C e 200 °C, com duração variando entre 12 horas e 72 horas.

Paula (2014a) relatou a tentativa de síntese da SBA-15 utilizando três fontes de sílica distintas (Argila chocolate B, cinzas de casca de arroz e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar). A metodologia proposta consiste em tratar, lixiviar os materiais com solução de H₂SO₄ a 100 °C por 2 horas. Posteriormente, preparar o gel de síntese da SBA-15, contendo uma das fontes de sílica lixiviada, HCl, H₂O e direcionador de estrutura. Em seguida, o gel de síntese passa por uma etapa de envelhecimento térmico a 35 °C por 24 horas e por uma etapa de síntese hidrotérmica a 100 °C durante 48 horas. Os resultados obtidos, contudo, revelaram que o uso das três fontes de sílicas em estudo, quando usadas na forma de pó, não produzem a peneira molecular SBA-15.

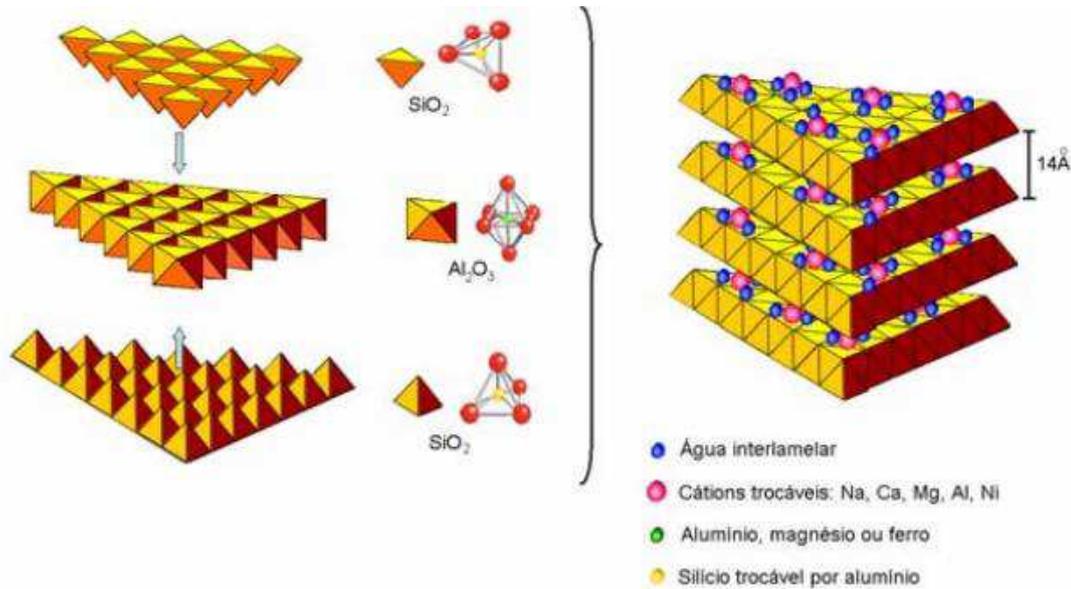
A síntese da peneira molecular SBA-15 utilizando fontes alternativas de sílica, diferentemente da peneira molecular MCM-41, é menos relatada na literatura e isso se deve ao fato das sílicas alternativas serem de baixa reatividade e ao fato da síntese da SBA-15 ocorrer em meio ácido, o que dificulta a obtenção desse material. Dessa forma, surge a necessidade e oportunidade de se desenvolver uma metodologia simples, que foque na redução do custo de produção da SBA-15 e que se aplique ao maior número de fontes de sílica possível.

2.4 FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA

2.4.1 Argila

Geologicamente, bentonita é definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (ROSS & SHANNON, 1926). Quimicamente as argilas são formadas essencialmente por camadas formadas por uma folha octaédrica de Al₂O₃ entre duas folhas tetraédricas de SiO₂, nas posições octaédricas os cátions podem ser Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ e na folha tetraédrica pode ocorrer substituições de Si⁴⁺ por Al³⁺ (MARTINS et al. ,2007; SOUZA SANTOS, 1992). A Figura 12 ilustra a estrutura cristalina da argila.

Figura 12 – Estrutura da argila esmectítica.



Fonte: MARTINS et al. (2007).

As argilas podem ser utilizadas em diversas áreas tecnológicas, entre elas destaca-se a utilização na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina (VALENZUELA-DÍAZ, 2001).

A produção mundial de bentonita em 2011 aumentou 6,5% em relação a 2010. Esse aumento foi influenciado, especialmente, pelo aumento de produção dos EUA e da Turquia, principais produtores mundiais de bentonita. A produção de bentonita bruta no Brasil em 2011 teve um aumento de 6,5% em relação a 2010, alcançando um nível de produção de 566.267 t. A produção bruta teve a seguinte distribuição geográfica: Paraíba (80,21%), a Bahia (15,37%), São Paulo (4,17%) e Paraná (0,25%) (DNPM, 2013).

Nove empresas de mineração atuam no estado da Paraíba, concentradas no município de Boa Vista, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A. (BUN), com três unidades fabris localizadas nos municípios de Campina Grande, Boa Vista e João Pessoa (SILVA & FERREIRA, 2008).

Por ser um material, fonte de sílica, que não agride o meio ambiente e pela sua abundância e baixo custo, as argilas têm sido objetivo de estudo e pesquisas na síntese de peneiras moleculares (JIANG et al., 2007; JIANG et al., 2008; DU et al., 2011).

2.4.2 Casca de Arroz

A casca de arroz, um dos mais abundantes resíduos agroindustriais, é um material fibroso composto principalmente por celulose, lignina e resíduo orgânico. A casca e a palha de arroz são matérias-primas de baixo custo, possui elevado volume e baixa densidade. Esses materiais quando incinerados para geração de energia produzem grandes volumes de cinzas e devido à sua lenta biodegradação, permanecem inalteradas por longos períodos de tempo, gerando enorme dano ao meio ambiente (DELLA, et al., 2001; JUNIOR et al., 2007).

Em termos de valores produzidos, para cada tonelada de arroz em casca, 23% correspondem à casca, e 4% correspondem a cinzas. Sem valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, a casca de arroz é normalmente usada devido a seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg), como fonte alternativa de energia em fornos para secagem de grãos, produção de blocos e painéis na construção civil através de suas cinzas, nas vidrarias, como refratários, etc (DELLA et al., 2001).

O Brasil com uma produção de 13.356.300 toneladas de arroz ocupa o 9º lugar na lista dos maiores produtores mundiais, com uma produção anual de aproximadamente 534.252 toneladas de cinzas (DELLA, et al., 2005). As projeções de produção e consumo de arroz, avaliadas pela Assessoria de Gestão Estratégica do MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento), mostram que o Brasil vai colher 14,12 milhões de toneladas de arroz na safra 2019/2020, que equivale ao aumento anual da produção de 1,15% nos próximos dez anos (MAPA, 2013).

O processo de queima desse material leva à obtenção de sílica, aproximadamente de 95 a 98% de sílica no estado amorfo, cuja coloração varia de cinzenta a preta dependendo do teor de impurezas inorgânicas e carbono presentes (FONSECA, 1999; KRISHNARAO, 2001). Apesar das grandes possibilidades de utilização deste resíduo, sua maior aplicação ainda é como aterro, a qual é uma solução insatisfatória tanto sob o ponto de vista ambiental como econômico.

2.4.3 Resíduo Vítreo (Pó de vidro)

O vidro é uma substância inorgânica, homogênea e amorfa, formado por óxidos de sílica (74%) e de sódio (12%) muito embora outros elementos tais como o sódio, cálcio, magnésio, alumínio e potássio façam parte da composição final (COELHO, 2009). Os vidros coloridos são produzidos acrescentando-se à composição, corantes como o Selênio (Se), Óxido de Ferro (Fe_2O_3) e Cobalto (Co_3O_4) para atingir as diferentes cores (MARÇAL, 2011; COTA, 2013).

Existem várias definições para os vidros, onde os vidros são considerados como líquidos super-resfriados. A ASTM (American Society for Testing and Materials) define vidros como um produto inorgânico de fusão que adquiriu uma condição rígida após ser resfriado sem cristalizar (CARTER & NORTON, 2007). Segundo Zarzycki (1982), o vidro fisicamente é um líquido super-resfriado, que não tem um ponto de fusão definido, possui viscosidade elevada; quimicamente é um sólido resultante da união de óxidos inorgânicos não-voláteis, provenientes da decomposição e fusão de álcalis, compostos alcalino-terrosos, areia e outros constituintes, que resulta num produto de estrutura atômica randômica. Gupta (1996) define o vidro como sólidos não cristalinos que podem ser divididos em duas classes: vidros e sólidos amorfos. Para ser considerado vidro, o material deve possuir uma rede de curto alcance e exibir uma temperatura de transição vítrea. Enquanto um sólido amorfo não possui um relaxamento de sua rede de curto alcance não apresentando, assim, o fenômeno de transição vítrea (MARÇAL, 2011).

De acordo com MARÇAL (2011), é possível dividir os vidros em 6 principais famílias: Sílica Vítrea, Vidros Alumino-silicato, Vidros Sodo-cálcicos, Vidro ao Chumbo e Vidro Borossilicatos. Usualmente, o vidro é fabricado a partir do processo de aquecimento de óxidos e derivados, entre 1600°C a 1800°C. No momento em que os constituintes possuem fluidez suficiente, o vidro é moldado e, posteriormente, resfriado (ANTÔNIO, 2012; DANTAS, 2015).

Existem registros de que o vidro já era usado pelos povos da Babilônia e pelos fenícios há pelo menos 5000 anos atrás. No entanto, ele só foi amplamente popularizado no mundo antigo pelos romanos (400 a.C até 476 d.C). Na idade média, ele já era muito usado na construção de igrejas, principalmente nos vitrais (COELHO, 2009).

No Brasil, a história do vidro iniciou com as invasões holandesas, no período de 1624 a 1635, em Olinda e Recife, Pernambuco, quando quatro artesões montaram uma oficina que fabricava vidros para janelas, copos e frascos (CRIVANNI 2010; COTA, 2013).

De acordo com um levantamento realizado pelo Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE) em 2012 o Brasil gerou algo em torno de 198,8 mil toneladas de lixo por dia, sendo 2,4% a contribuição do vidro nesse montante final e apenas cerca de 47% desse vidro foi reciclado (CEMPRE, 2016). Neste sentido, devido à esse material ser uma fonte de sílica de grande abundância e baixo custo o pó de vidro tem sido objetivo de estudos nas sínteses de peneira moleculares (MONTENEGRO, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Materiais utilizados na síntese das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15, e na síntese do biodiesel

- Tetraetilortosilicato (TEOS) – (ALDRICH, 99%)
- Cascas de arroz
- Vidro
- Argila Chocolate B – (BENTONISA)
- Ácido Clorídrico (HCl) – (ALDRICH, 37%)
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) – (Vetec, 98%)
- Pluronic 123 (P123) – ALDRICH
- Água destilada
- Papel de pH – Merck
- Hidróxido de Tetrametilamônio pentahidratado (TMAOH) – (Vetec, 98%)
- Hidróxido de sódio (NaOH) – (Vetec, 97%)
- Brometo Cetiltrimetilamônio (CTMABr) – (Vetec, 98%)
- Heptamolibdato de Amônio – MERCK
- Óleo de soja comercial – Soya
- Álcool Etílico – FMaia

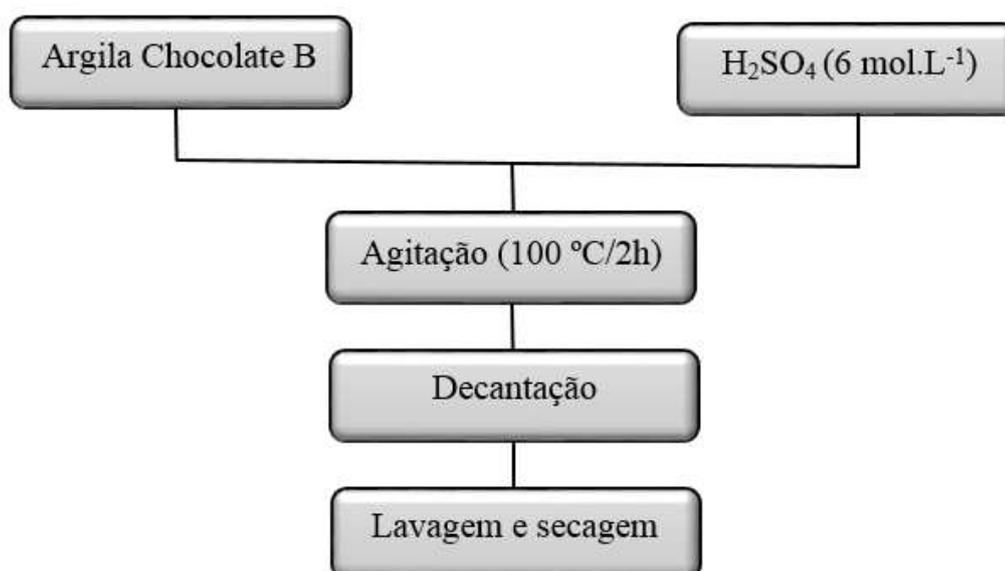
3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Tratamentos das Matérias-primas: argila chocolate B, casca de arroz e pó de vidro

3.2.1.1 Tratamentos ácido e básico da argila chocolate B

A argila chocolate B utilizada nas sínteses das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 como fonte de sílica, foi proveniente da empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no estado da Paraíba, Brasil. Antes de ser utilizada, a mesma foi passada em peneira de malha 200 mesh e submetido a um tratamento ácido (lixiviação). O processo de lixiviação da argila foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Paula (2014a) e ocorreu da seguinte maneira: preparou-se uma solução de ácido sulfúrico 6 mol.L^{-1} e adicionou-se a argila chocolate B com razão de 1:6 de massa de argila para volume de solução sob agitação, o material foi mantido sob agitação a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Em seguida o material foi previamente separado por decantação e o sólido final foi lavado com água destilada e filtrado até pH 7, e depois foi seco em estufa a 100°C por 24 horas. Na Figura 13 está apresentado o diagrama do tratamento ácido da argila chocolate B.

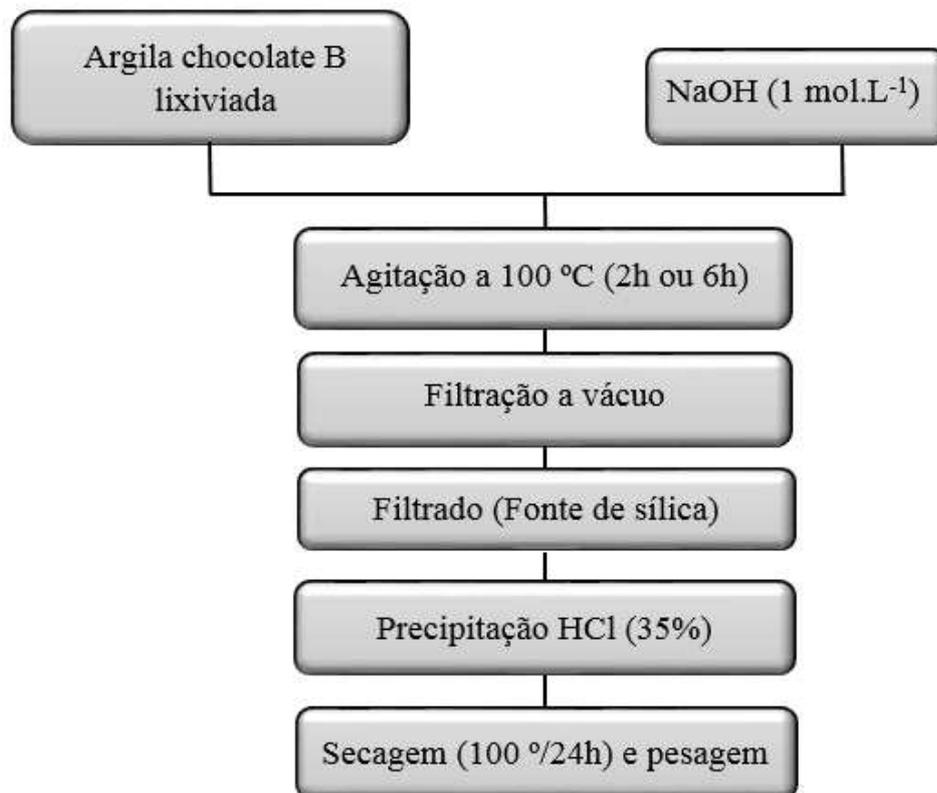
Figura 13 – Diagrama de tratamento ácido da argila chocolate B (lixiviação).



A argila chocolate B lixiviada foi então submetida a um tratamento básico com uma solução de hidróxido de sódio para avaliar a sua capacidade de dissolução na solução básica em

2h e 6h de tratamento. Este procedimento foi baseado na metodologia descrita por Bhagiyalakshmi et al. (2010) e ocorreu da seguinte maneira: preparou-se uma solução de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} e adicionou-se a argila chocolate B com razão de 1:7 de massa de argila para volume de solução, o material foi mantido sob agitação a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e 6 horas. Em seguida as soluções foram filtradas e a parte líquida, o filtrado, foi destinado à testes de precipitação com HCl (37%). Basicamente, adicionou-se HCl ao filtrado até que toda a sílica se precipitasse, ou até que a solução atingisse pH 7. A sílica precipitada foi então seca a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e posteriormente pesada e a partir de um balanço de massa obteve-se a quantidade de argila que seria possível dissolver em 2 horas e 6 horas de tratamento básico. Na Figura 14 está apresentado o diagrama do teste de dissolução e precipitação da argila chocolate B lixiviada.

Figura 14 – Diagrama do teste de dissolução e precipitação da argila chocolate B.

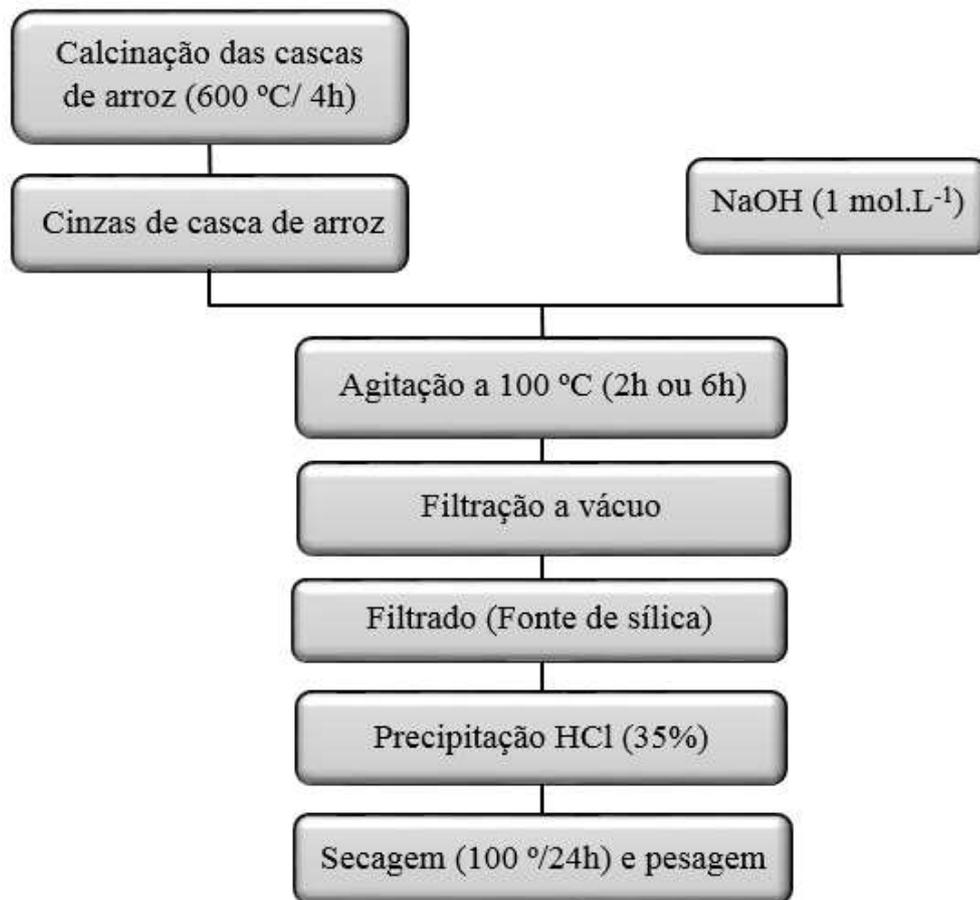


3.2.1.2 Tratamentos térmico e básico da casca de arroz

A matéria prima, cascas de arroz, que foi utilizada neste trabalho é oriunda da cidade de Caicó, Rio Grande do Norte, Brasil. O tratamento das cascas de arroz consistiu em um tratamento térmico em forno mufla, para obtenção das cinza, no qual as cascas de arroz foram

submetida a um aquecimento gradual de temperatura, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, até atingir a temperatura máxima de (600°C), permanecendo por 4 horas. As cinzas de casca de arroz produzidas foram então submetidas a um tratamento com uma solução de hidróxido de sódio para avaliar a sua capacidade de dissolução na solução básica em 2h e 6h de tratamento, conforme está mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Diagrama do teste de dissolução e precipitação das cinzas de casca de arroz.



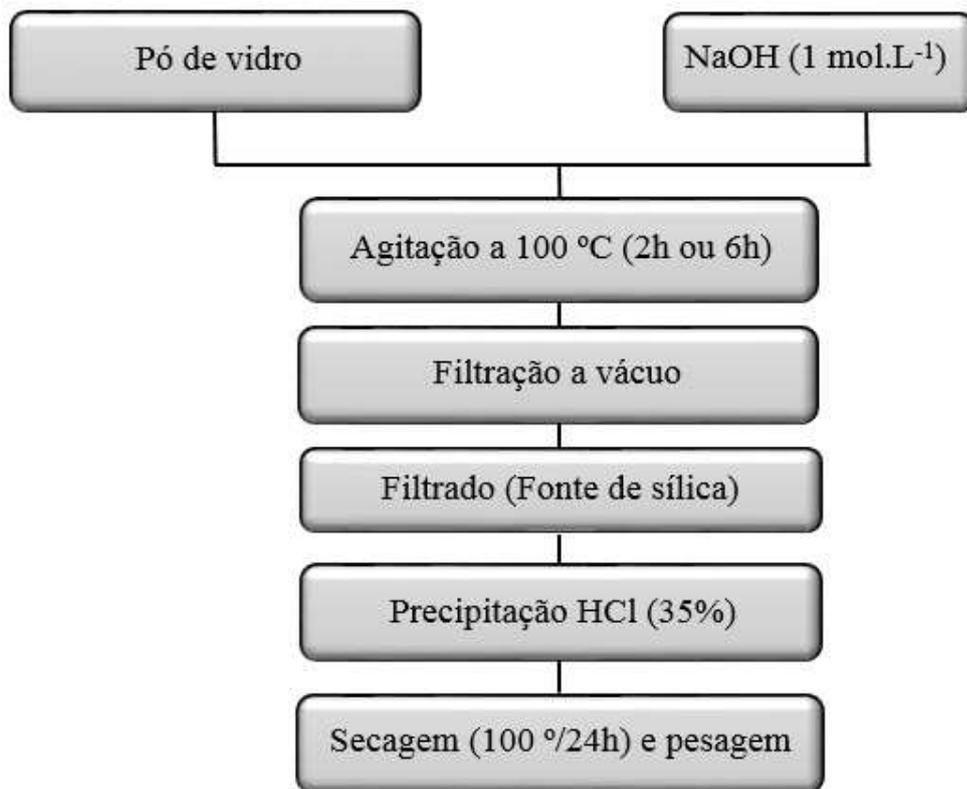
Este procedimento foi baseado na metodologia descrita por Bhagiyalakshmi et al. (2010) e ocorreu seguinte maneira: preparou-se uma solução de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹ e adicionou-se cinzas de casca de arroz com razão de 1:7 de massa de cinzas para volume de solução, o material foi mantido sob agitação a 100 °C por 2 horas e 6 horas. Em seguida as soluções foram filtradas e a parte líquida, o filtrado, foi destinado à testes de precipitação com HCl (37%). Basicamente, adicionou-se HCl ao filtrado até que toda a sílica se precipitasse, ou até que a solução atingisse pH 7. A sílica precipitada foi então seca a 100 °C por 24 horas e

posteriormente pesada e a partir de um balanço de massa obteve-se a quantidade de cinzas que seria possível dissolver em 2 horas e 6 horas de tratamento básico.

3.2.1.3 Tratamento básico do pó de vidro

O vidro incolor, proveniente da vidraçaria Vidros Vip, situada na cidade de Campina Grande, Paraíba, Brasil, foi triturado e peneirado em peneira de malha 50 mesh para obtenção do pó de vidro. O pó de vidro produzido foi então submetido a um tratamento com uma solução de hidróxido de sódio para avaliar a sua capacidade de dissolução na solução básica em 2h e 6h de tratamento, conforme está mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Diagrama do teste de dissolução e precipitação do pó de vidro.



Este procedimento foi baseado na metodologia descrita por Bhagiyalakshmi et al. (2010) e ocorreu seguinte maneira: preparou-se uma solução de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹ e adicionou-se pó de vidro com razão de 1:7 de massa de pó para volume de solução, o material foi mantido sob agitação a 100 °C por 2 horas e 6 horas. Em seguida as soluções foram filtradas e a parte líquida, o filtrado, foi destinado à testes de precipitação com HCl 37%. Basicamente,

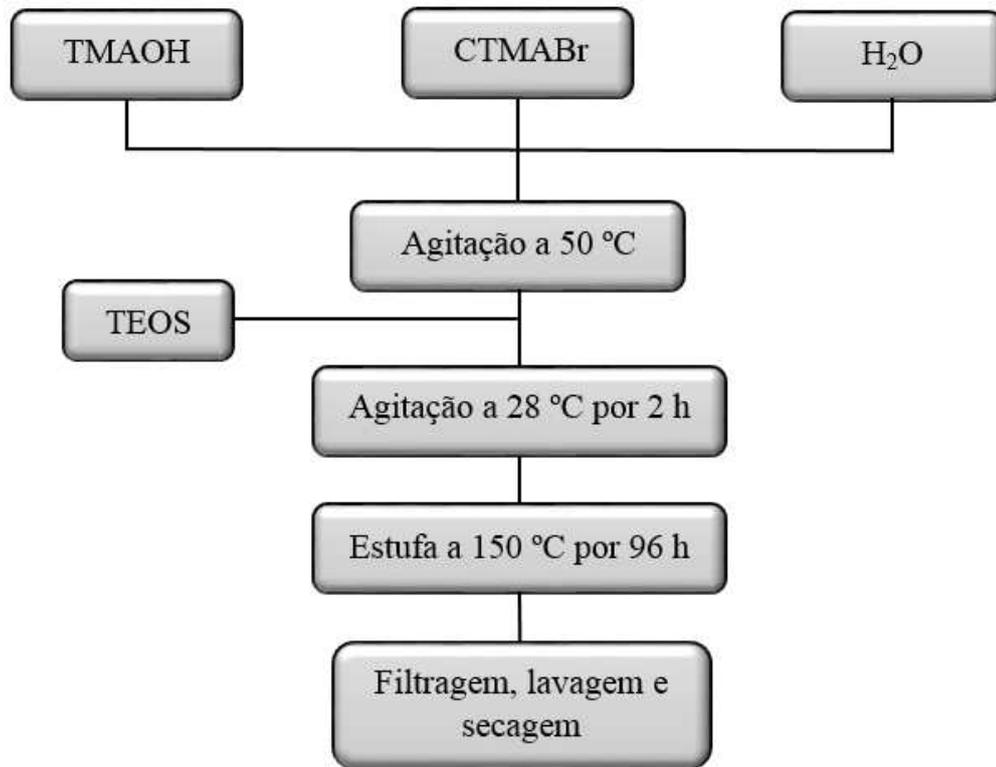
adicionou-se HCl ao filtrado até que toda a sílica se precipitasse, ou até que a solução atingisse pH 7. A sílica precipitada foi então seca a 100 °C por 24 horas e posteriormente pesada e a partir de um balanço de massa obteve-se a quantidade de cinzas que seria possível dissolver em 2 horas e 6 horas de tratamento básico.

3.2.2 Síntese das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15

3.2.2.1 Sínteses das peneiras moleculares MCM-41 utilizando a rota convencional com TEOS e a rota verde com fontes de sílica alternativas

A síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada nas metodologias descritas por Cheng et al. (1997) e Menezes (2014), síntese convencional, utilizando-se uma mistura reacional com composição molar: 1,0 SiO₂: 0,27 CTMABr: 0,19 TMAOH: 40 H₂O. Inicialmente, preparou-se uma solução de TMAOH com água destilada e dissolveu-se o surfactante CTMABr sob agitação e aquecimento de 50 °C, mantendo-se estas condições até a homogeneização da solução. Após total dissolução do direcionador na solução básica, resfriou-se a mistura até temperatura ambiente (28 °C) e adicionou-se a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional. O gel de síntese ficou em envelhecimento por 2 horas e teve seu pH controlado, quando necessário, com ácido clorídrico ou TMAOH até atingir pH 10. Em seguida, o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico a 150 °C durante 96 horas (4 dias), em cadinho de teflon envolvido em uma autoclave de aço inoxidável. Concluída esta etapa, o material obtido, com pH próximo a 10, foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, sendo em seguida colocado para secar a 60 °C por 24 horas. Na Figura 17 está apresentado o diagrama de síntese da MCM-41 via síntese convencional.

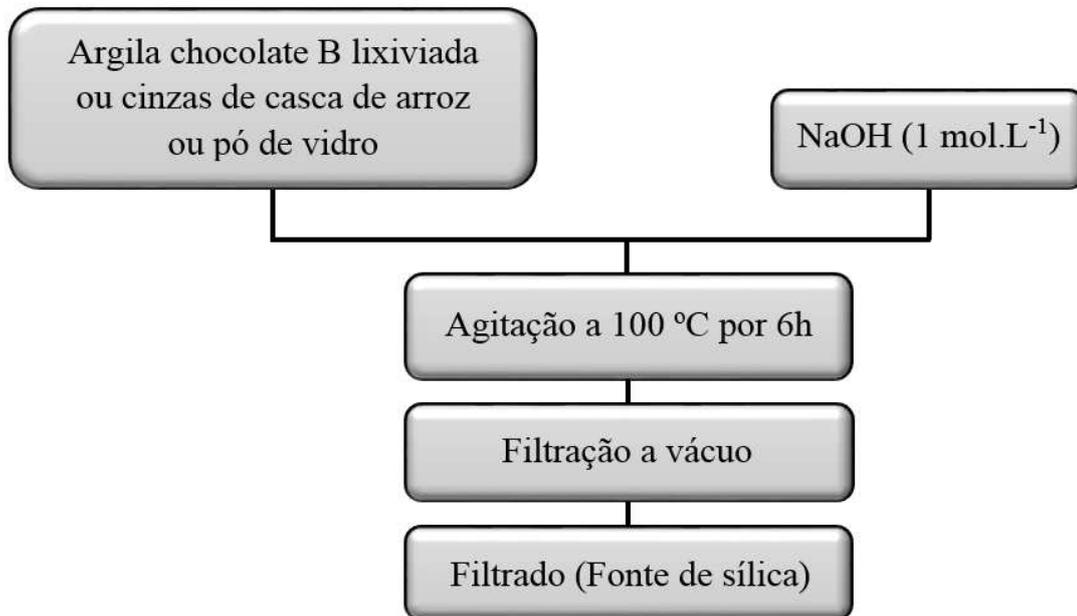
Figura 17 – Diagrama de síntese da peneira molecular MCM-41 (síntese convencional).



As sínteses das peneiras moleculares MCM-41 com fontes de sílica alternativas (argila chocolate B lixiviada, cinzas de casca de arroz e pó de vidro), denominadas sínteses verdes, foram realizadas em duas etapas, baseadas nas metodologias descritas por Cheng et al. (1997), Bhagiyalakshmi et al. (2010) e Menezes (2014).

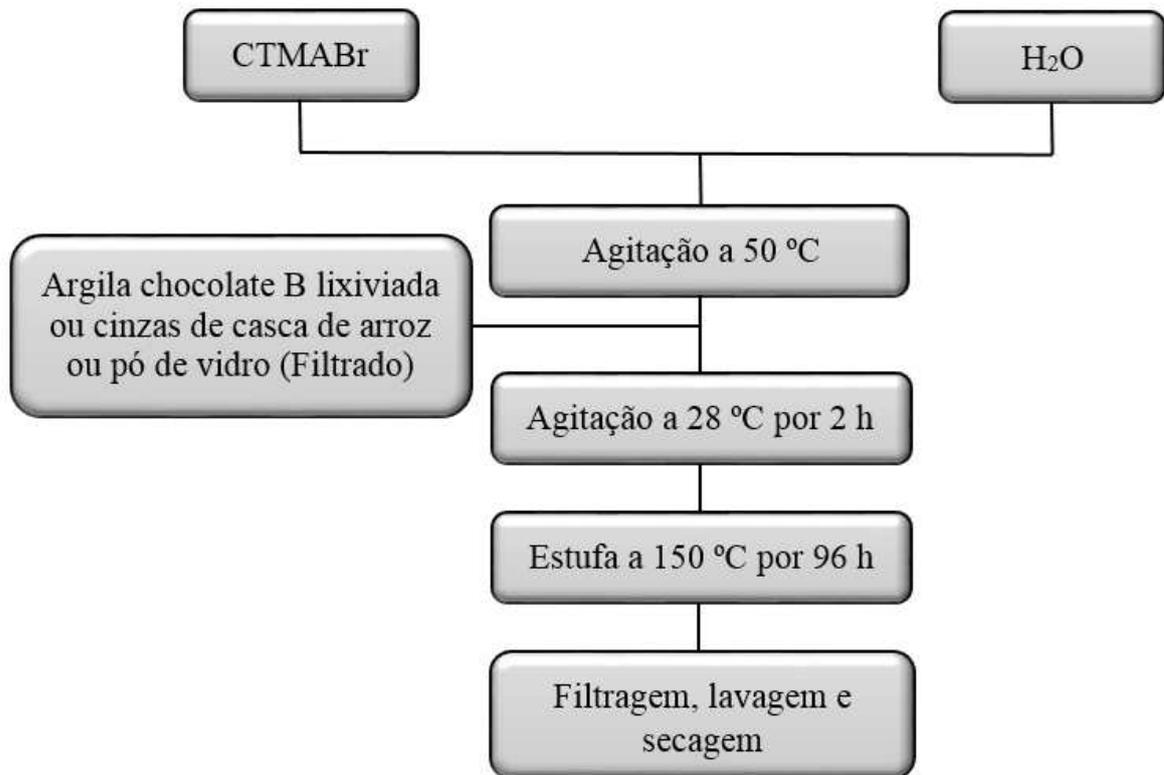
A primeira etapa corresponde à preparação das fontes de sílica, que ocorreu da seguinte forma: Inicialmente preparou-se uma solução de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹, em seguida misturou-se 18g de argila chocolate B lixiviada com 126 ml solução de NaOH (1:7 m/v), 15g de cinzas de casca de arroz com 105 ml de solução de NaOH (1:7 m/v) e 24g de pó de vidro com 168 ml de solução de NaOH (1:7 m/v), sob agitação e aquecimento de 100 °C por 6 horas. Com o término das 6 horas, as misturas distintas foram filtradas com o auxílio de bomba a vácuo, e as fases líquidas (os filtrados) foram devidamente armazenadas para sua posterior utilização como fontes de sílica para as sínteses da MCM-41 via rota verde. Na Figuras 18 está apresentado o diagramas de preparação das fontes alternativas de sílica.

Figura 18 – Diagrama de preparação das fontes alternativas de sílica.



A segunda etapa corresponde à síntese das peneiras moleculares MCM-41 utilizando as fontes alternativas de sílica, que ocorreu da seguinte forma: Inicialmente, dissolveu-se 4,723g de surfactante CTMABr em 30 ml de água destilada, sob agitação e aquecimento a 50 °C, permanecendo nessas condições até total dissolução do CTMABr. Após total dissolução do direcionador, resfriou-se a mistura até temperatura ambiente (28 °C). Na sequência, a fonte de sílica previamente dissolvida em hidróxido de sódio foi adicionada e a síntese permaneceu em envelhecimento sob agitação e temperatura ambiente (28 °C) por 2 horas, e teve seu pH controlado, quando necessário, com HCl (37%) ou NaOH até atingir pH 10. Em seguida, o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico a 150 °C durante 96 horas, em cadinho de teflon envolvido em uma autoclave de aço inoxidável. Concluída esta etapa, o material obtido, com pH próximo a 10, foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, sendo em seguida colocado para secar a 60 °C por 24 horas. Na 19 está apresentado o diagrama de síntese da MCM-41 via síntese verde.

Figura 19 – Diagrama das sínteses das peneiras moleculares MCM-41 via rota verde.



A partir da rota de síntese convencional parâmetros de síntese foram alterados e os materiais sintetizados foram nomeados de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras das peneiras moleculares MCM-41 com diferentes condições de sínteses.

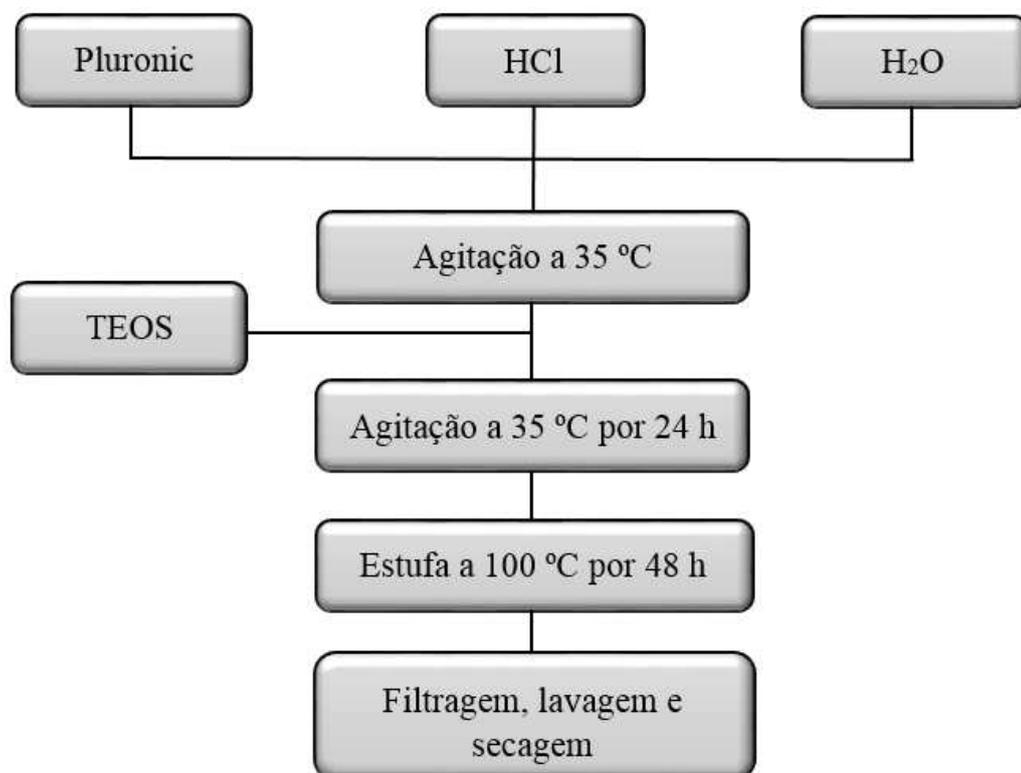
Material	Fonte de sílica	Amostra
MCM-41	TEOS	MCM-41 TEOS
	Argila chocolate B	MCM-41 Argila
	Cinzas de casca de arroz	MCM-41 Arroz
	Pó de vidro	MCM-41 Vidro

Para a remoção do direcionador (CTMABr) dos poros das amostras de MCM-41 sintetizadas, foi utilizada a técnica de calcinação em mufla. Os materiais foram calcinados da temperatura ambiente até 550 °C com rampa de aquecimento de 2 °C/min permanecendo nesta temperatura por 7 horas.

3.2.2.2 Sínteses das peneiras moleculares SBA-15 utilizando a rota convencional com TEOS e a rota verde com fontes de sílica alternativas

A síntese da peneira molecular SBA-15 foi baseada na metodologia descrita por ZHAO et al. (1998), síntese convencional, utilizando-se uma mistura reacional com composição molar: 1,0 SiO₂: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H₂O. Inicialmente, dissolveu-se o surfactante Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)), em HCl concentrado, em seguida adicionou-se água, sob agitação e aquecimento a 35 °C, permanecendo por 4 horas para total dissolução do pluronic. Na sequência, o TEOS (tetraetilortosilicato) foi adicionado e a síntese permaneceu em envelhecimento sob agitação e aquecimento a 35 °C por 24 horas. Em seguida, o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico a 100 °C durante 48 horas (2 dias), em cadinho de teflon envolvido em uma autoclave de aço inoxidável. Concluída esta etapa, o material obtido, com pH próximo a 1, foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, sendo em seguida colocado para secar a 60 °C por 24 horas. Na Figura 20 está apresentado o diagrama de síntese da SBA-15 via síntese convencional.

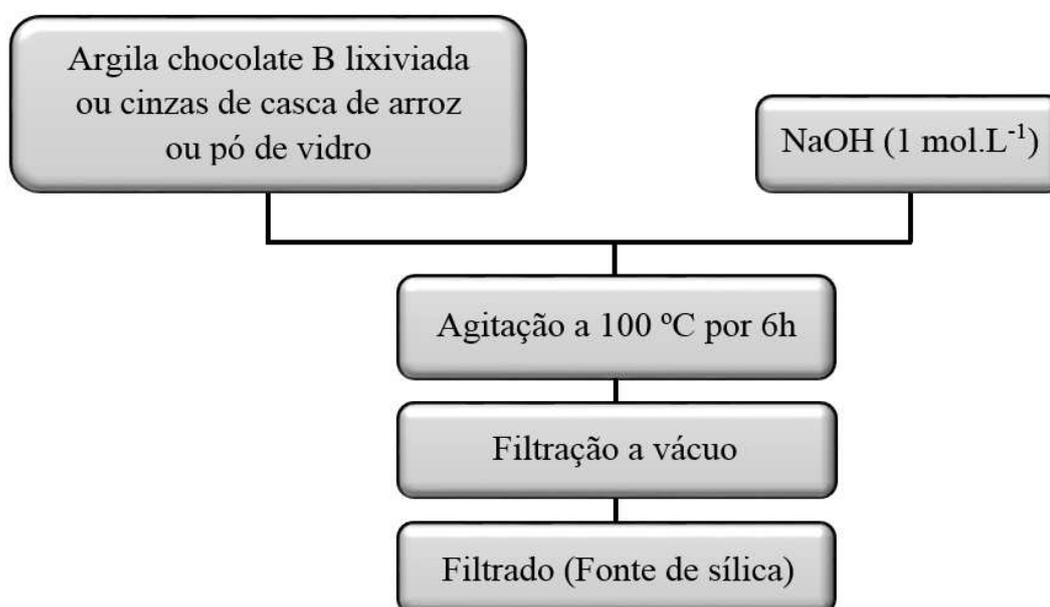
Figura 20 – Diagrama de síntese da peneira molecular SBA-15 (síntese convencional).



As sínteses das peneiras moleculares SBA-15 com fontes de sílica alternativas, rota verde, foram realizadas baseadas nas metodologias descritas por Zhao et al. (1998) Bhagiyalakshmi et al. (2010).

A primeira etapa corresponde à preparação das fontes de sílica e corresponde exatamente como está descrito na seção 3.2.2.1. Na Figura 21 está apresentado o diagrama de preparação das fontes alternativas de sílica.

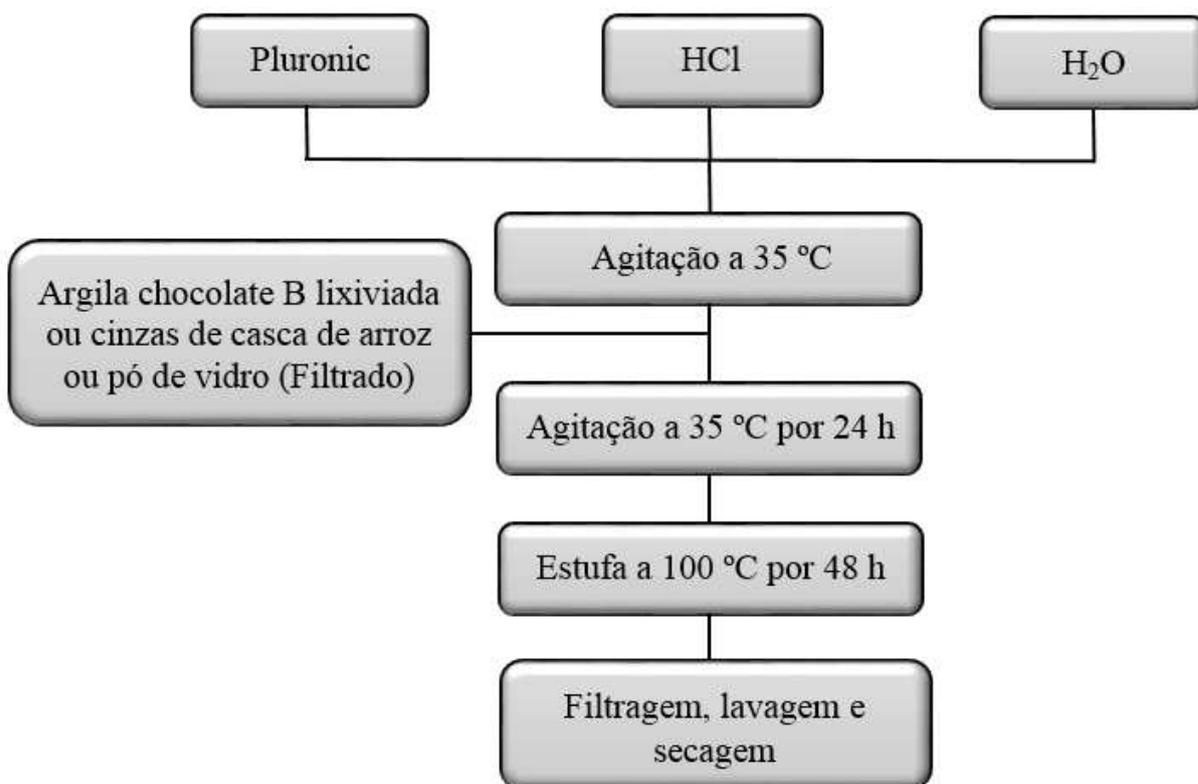
Figura 21 – Diagrama de preparação das fontes alternativas de sílica (argila chocolate B lixiviada, cinzas de casca de arroz e pó de vidro).



A segunda etapa corresponde às sínteses das peneiras moleculares SBA-15 utilizando as fontes alternativas de sílica (argila chocolate B, cinzas de cascas de arroz e pó de vidro), que ocorreram da seguinte forma: Inicialmente, dissolveu-se 5g de surfactante Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)), em 23,6 ml de HCl concentrado, em seguida adicionou-se 160 ml de água, sob agitação e aquecimento a 35 °C, permanecendo por 4 horas para total dissolução do pluronic. Na sequência, a fonte de sílica previamente dissolvida em hidróxido de sódio foi adicionada, e o pH do gel de síntese foi controlado, quando necessário, com ácido clorídrico até atingir pH 1. Uma vez controlado o pH, o gel de síntese permaneceu em envelhecimento sob agitação e aquecimento a 35 °C por 24 horas. Em seguida, o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico a 100 °C durante 48 horas (2 dias), em cadinho de teflon envolvido em uma autoclave de aço inoxidável.

Concluída esta etapa, o material obtido, com pH próximo a 1, foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, sendo em seguida colocado para secar a 60 °C por 24 horas. Na Figura 22 está apresentado o diagrama de síntese da SBA-15 via rota verde.

Figura 22 – Diagrama de síntese da SBA-15 via rota verde.



A partir da rota de síntese convencional parâmetros de síntese foram alterados e os materiais sintetizados foram nomeados de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras das peneiras moleculares SBA-15 com diferentes condições de sínteses.

Material	Fonte de sílica	Amostra
SBA-15	TEOS	SBA-15 TEOS
	Argila chocolate B	SBA-15 Argila
	Cinzas de casca de arroz	SBA-15 Arroz
	Pó de vidro	SBA-15 Vidro

Para a remoção do direcionador (P123) dos poros das amostras de SBA-15 sintetizadas, foi utilizada a técnica de calcinação em mufla. Os materiais foram calcinados da temperatura

ambiente até 550 °C com rampa de aquecimento de 2 °C/min permanecendo nesta temperatura por 7 horas.

3.2.3 Preparação dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15

O processo de preparação dos catalisadores foi realizado em duas etapas, impregnação e calcinação. O processo de impregnação dos suportes MCM-41 e SBA-15 utiliza um sal de molibdênio (Heptamolibdato de Amônio) e o processo de calcinação ocorre sob atmosfera ambiente e tem por finalidade converter o sal precursor, Heptamolibdato de Amônio, em MoO₃. Para preparar os catalisadores foram escolhidas como suportes as amostras de MCM-41 sintetizadas com TEOS e argila (MCM-41 TEOS e MCM-41 Argila) e as amostras de SBA-15 sintetizadas com TEOS e argila (SBA-15 TEOS e SBA-15 Argila).

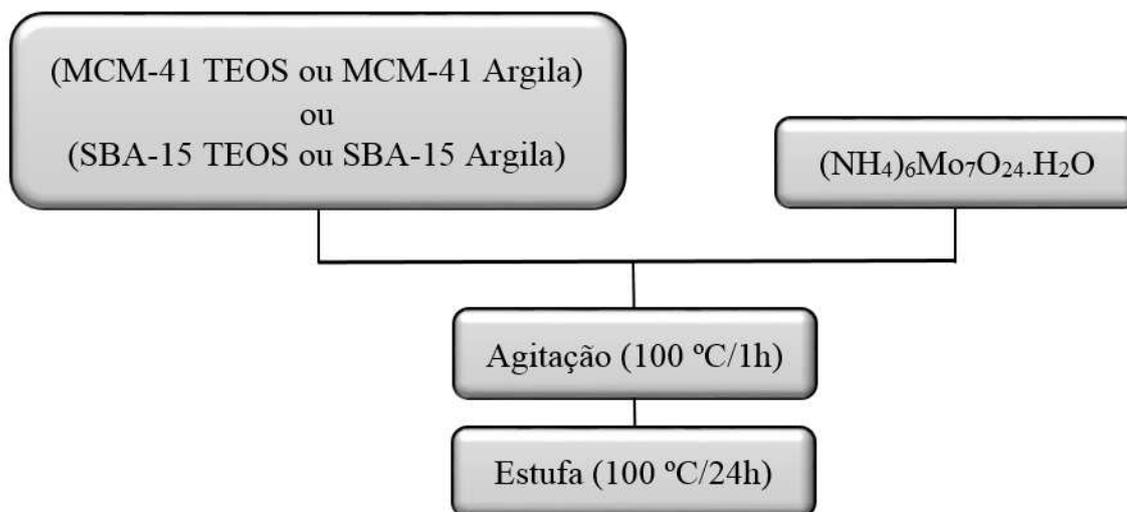
A impregnação de duas amostras de MCM-41 e duas de SBA-15 ocorreu devido à necessidade de avaliar qual a influência da fonte de sílica sobre a estabilidade do suporte produzido. Dessa forma, pode-se avaliar se os suportes sintetizados com argila são frágeis e colapsam facilmente, ou se os mesmos resistem aos processos de impregnação e calcinação.

3.2.3.1 Impregnação do molibdênio sobre os suportes MCM-41 e SBA-15 e tratamento térmico dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15

A deposição da espécie metálica 10% sobre o suporte SBA-15 e MCM-41 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se três soluções de 0,1 mol.L⁻¹ de Heptamolibdato de Amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O sob agitação contínua e temperatura de 100 °C por 1 hora. Em seguida, as misturas foram destinadas à secagem em estufa, a 100 °C por um período de 24 horas. Os catalisadores obtidos foram denominados de 10% MoO₃/MCM-41 TEOS, 10% MoO₃/MCM-41 Argila, 10% MoO₃/SBA-15 TEOS e 10% MoO₃/SBA-15 Argila. A Figura 23 apresenta o diagrama de preparação dos catalisadores.

Após a impregnação dos suportes com o sal precursor, as amostras foram submetidas a um processo de calcinação, cujo objetivo foi decompor o sal precursor em óxido de molibdênio sobre a superfície dos suportes. O processo de calcinação consistiu em aquecer as amostras em forno mufla da temperatura ambiente até 550°C com rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por 4 horas.

Figura 23 – Diagrama de síntese dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 e 10% MoO₃/SBA-15.



3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2 $^{\circ}$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 0,5 a 10 $^{\circ}$ para as peneiras sintetizadas e de 20 a 80 $^{\circ}$ para o catalisador produzido. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

3.3.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através desta técnica é possível obter informações estruturais e químicas de amostras diversas. As amostras de MCM-41 foram analisadas no Laboratório de Plasmas Tecnológico (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP). O aparelho utilizado para estas análises foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM-6010. As amostras de SBA-15 foram analisadas no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). O aparelho utilizado para estas análises foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, VEGA3. As amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador e fixadas ao porta amostra por uma fita adesiva de carbono.

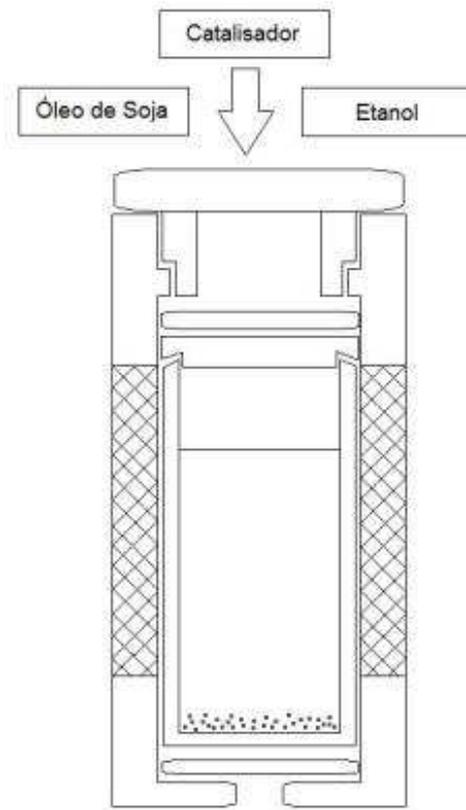
3.3.4 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nos materiais, podendo utilizar a faixa de varredura de baixo, médio e alto comprimento. Na obtenção do infravermelho foi utilizado o Equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer. As amostras na forma de pastilhas foram previamente secas em estufa a 105 °C por 3 horas e colocadas no porta amostras. Os espectros de FTIR foram obtidos em comprimento de onda na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} e com resolução de 2 cm^{-1} . A análise foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL

A reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, baseada na metodologia descrita por MARINHO (2016), foi realizada em um reator batelada em aço inoxidável com recipiente interno de politetrafluoretileno com volume de 70 mL, operando sem agitação, sob pressão autógena e com temperatura ajustável através da estufa, onde o reator permanecia durante o tempo reacional. Na Figura 24 está apresentado o esquema do sistema reacional utilizado.

Figura 24 – Esquema do sistema reacional para transesterificação.



Fonte: MARINHO (2016).

Para avaliar o poder catalítico do óxido de molibdênio, a interação do mesmo com os suportes MCM-41 e SBA-15 e até determinar se existe influência positiva ou negativa da sílica alternativa (Argila chocolate B) sobre a reação de transesterificação, determinou-se que seriam realizadas sete reações distintas, sendo: (I) Teste em branco (reação do óleo de soja com etanol sem catalisador); (II) Teste catalítico com a peneira molecular CTA-MCM-41 TEOS; (III) Teste catalítico com o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ TEOS; (IV) Teste catalítico com o catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ Argila; (V) Teste com a peneira molecular P123-SBA-15 TEOS; (VI) Teste catalítico com o catalisador $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ TEOS e (VII) Teste catalítico com o catalisador $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ Argila.

As condições reacionais utilizadas para os testes catalíticos foram: razão molar 12:1 de álcool etílico para óleo de soja, razão mássica 1:20 de catalisador para óleo de soja, ou seja, 5% de massa de catalisador em relação à massa de óleo de soja, 100 °C e 3 horas de reação.

Na Tabela 4 está apresentada a nomenclatura designada a cada amostra de biodiesel sintetizada e os respectivos catalisadores utilizados.

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras de biodieises e respectivas condições reacionais.

Amostra	Catalisador	Tempo (hora)	Temperatura (°C)	Razão molar álcool/óleo
BG1	-	3	100	12: 1
BG2	CTA-MCM-41 TEOS	3	100	12: 1
BG3	10% MoO ₃ /MCM-41 TEOS	3	100	12: 1
BG4	10% MoO ₃ /MCM-41 Argila	3	100	12: 1
BG5	P123-SBA-15 TEOS	3	100	12: 1
BG6	10% MoO ₃ /SBA-15 TEOS	3	100	12: 1
BG7	10% MoO ₃ /SBA-15 Argila	3	100	12: 1

Com o término do tempo reacional o reator foi resfriado e cada amostra foi vertida em um funil de separação e lavada com água destilada, até a máxima separação da fase mais leve (ésteres, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos não reagidos) da fase mais pesada (catalisador e glicerina). Posteriormente, a fase mais leve passou por um processo de centrifugação com rotação de 600 RPM por 20 minutos e seca a 60 °C por aproximadamente 1 hora. Após o processo de secagem as amostras foram devidamente transferidas para frascos de vidro âmbar, sem umidade e armazenadas em ambiente sem luminosidade e posteriormente destinadas à caracterização (densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DOS BODIESEIS

3.5.1 Massa Específica

As análises de massa específica foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool, resíduo de catalisador, presença de glicerina ou substâncias adulterantes. Para determinação da massa específica do óleo e dos produtos das reações foi utilizado um densímetro digital da ANTON PAAR modelo DMA 35 N. A calibração

do equipamento foi realizada com água destilada e as amostras foram inseridas no tubo do densímetro através de sucção, e a leitura das massas específicas foram lidas no visor do equipamento, na temperatura de 20 °C.

3.5.2 Viscosidade Cinemática

As análises de viscosidade cinemática foram realizadas no Laboratório de Química e Biomassa (LQB) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A viscosidade cinemática foi obtida em um viscosímetro capilar CANNON FENSKE, com tubo capilar 300, com temperatura ajustada em 40 °C. A determinação da viscosidade é resultado do tempo gasto para escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pela constante referente ao aparelho, conforme a Equação 1:

$$V = K.t \quad (1)$$

Em que:

K = 0,2407 mm²/s², é a constante.

T (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

3.5.3 Índice de Acidez

As análises de determinação de índice de acidez foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A determinação da acidez do produto é de grande importância para o monitoramento durante a estocagem, no qual alterações nos valores, podem indicar a presença de água. O índice de acidez dos produtos e do óleo de soja, foi determinado seguindo a metodologia descrita por Moretto (1998) e Brasil (2005), o qual se baseia na titulação da amostra com solução de hidróxido de sódio a 0,1 ou 0,01eq L⁻¹. Em Erlenmeyer de 125 ml foram colocados 2g de da amostra desejada e adicionados 25 ml de solução neutra de éter etílico + álcool etílico (2:1 v/v), agitando-se até a completa diluição do óleo, acrescentaram-se duas gotas do indicador ácido/base fenolftaleína e procedeu-se à titulação com solução de NaOH 0,1 eq L⁻¹ até o surgimento da coloração rosa. Com o valor do volume de NaOH gasto na titulação, calculou-se o índice de acidez, conforme a Equação 2:

$$Ac = \frac{V.F.EQ}{P} \quad (2)$$

Em que:

Ac = Índice de acidez (mg de KOH.g⁻¹);

V = Volume de NaOH gasto na titulação (ml);

F = fator de correção da solução;

EQ = equivalente-grama do KOH;

P = peso da amostra (g).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As matérias-primas (argila chocolate B, casca de arroz e pó de vidro) foram modificadas conforme descrito na seção 3.2.1 da parte experimental. Após as modificações foram caracterizadas por análise química de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) e Difração de raios X (DRX). Estas matérias-primas modificadas foram usadas como fonte de sílica para as sínteses das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, via rota verde. As referidas peneiras foram sintetizadas via tratamento hidrotérmico, conforme descrito na seção 3.2.2, e os catalisadores MoO₃/MCM-41 e MoO₃/SBA-15 preparados via impregnação úmida, conforme descrito na seção 3.2.3 e os materiais foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada Fourier (FTIR). Os Testes catalíticos foram realizados em reator batelada, sem agitação e sob pressão autógena, conforme descrito na seção 3.4, e os produtos reacionais (biodieseis) foram caracterizados, conforme descrito na seção 3.5.

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS: ARGILA CHOCOLATE B, ARGILA CHOCOLATE B LIXIVIADA, CINZAS DE CASCA DE ARROZ E PÓ DE VIDRO

4.1.1 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Os resultados das análises químicas da argila chocolate B, argila chocolate B lixiviada, cinza de casca de arroz e pó de vidro estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química da argila chocolate B, argila chocolate B lixiviada, cinza de casca de arroz e pó de vidro.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Outros (%)
Argila chocolate B	69,4	14,9	1,6	9,1	5,0
Argila chocolate B lixiviada	95,7	1,4	1,3	1,0	0,6
Cinzas de casca de arroz	87,2	6,5	0,1	2,1	4,1
Pó de vidro	65,6	3,8	0,6	3,2	*

* 13,5% de Na₂O; 9,2% de CaO e 4,1% de MgO.

Baseado nos resultados de análise química (Tabela 5) verificou-se que a argila chocolate B apresenta elevadas quantidades de óxido de silício ($\text{SiO}_2 = 69,4\%$), óxido de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,9\%$) e de óxido de ferro III ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,1\%$). Os óxidos de silício, alumínio e ferro são os principais componentes da argila, totalizando 93,4%, e o ferro substitui de maneira isomórfica o Al^{+3} na camada tetraédrica. Os três óxidos são provenientes da presença dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita (SOUZA SANTOS, 1992; RODRIGUES, 2003; MARTINS et al., 2007; VASCONCELOS et al., 2013).

De acordo com Rodrigues (2003) e Lima et al. (2015), a interpretação da composição química para a argila chocolate B lixiviada conduz aos seguintes resultados:

- (i) Eliminação de uma alta quantidade do óxido de alumínio (de 14,9% para 1,4%).
- (ii) Eliminação de uma alta quantidade de ferro (de 9,1% para 1,0%).
- (iii) Geração de uma elevada quantidade de óxido de silício (95,7%).

Os dados apresentados na Tabela 5 revelam que as cinzas de casca de arroz apresentam uma elevada quantidade de sílica (87,2%), óxido de alumínio (6,5%) e óxido de ferro III (2,1%). A predominância da sílica de acordo com Cordeiro et al. (2008) se deve provavelmente ao silício absorvido do solo pelas raízes do arroz na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4). A composição química das cinzas variam em função dos nutrientes disponíveis no solo em que o arroz é plantado, do tipo de arroz e dos fertilizantes utilizados (DELLA et al., 2001). Este resultado está em concordância com a literatura (FONSECA, 1999; KRISHNARAO, 2001).

De acordo com a análise, cujos dados estão apresentados na Tabela 5, observa-se que o pó de vidro possui elevado teor de sílica e uma considerável quantidade de outros óxidos, que de acordo com Marçal (2011) e Cota (2013) pode ter sido provenientes de processos de coloração do vidro. Deste modo, os elevados teores de sílica apresentados, tanto na argila chocolate B lixiviada, quanto nas cinza de casca de arroz e no pó de vidro podem ser utilizados como fontes de sílica alternativas na preparação das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, entretanto as reatividades das sílicas podem interferir no processo de síntese.

4.1.2 Testes de Dissolução e Precipitação de Sílica

Para utilizar as fontes alternativas (reaproveitáveis) faz-se necessário realizar a dissolução e precipitação das sílicas, conforme detalhado na parte experimental (seção 3.2.1).

Os resultados dos testes de dissolução nas fontes alternativas de sílica na solução de NaOH (1 mol.L^{-1}) e posterior precipitação com HCl (37%) são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Testes de dissolução das fontes de sílica em NaOH e precipitação com HCl.

Tratamento	Argila Chocolate B lixiviada	Cinzas de casca de arroz	Pó de Vidro
NaOH (2h)	31%	55%	0%
NaOH (6h)	55%	67%	40%

Os dados apresentados na Tabela 6 revelam que a fonte de sílica que apresenta maior dissolução em solução de NaOH (1 mol.L^{-1}) com tempos de tratamento de 2 e 6 horas foram as cinzas de casca de arroz com 55% e 67% de dissolução respectivamente.

Também é possível observar que o pó de vidro apresenta menor eficiência de dissolução em solução de NaOH (1 mol.L^{-1}), quando comparado às cinzas de casca de arroz e à argila chocolate B lixiviada, e isso provavelmente se deve à baixa reatividade do material e à granulometria do mesmo ser maior que a granulometria dos demais.

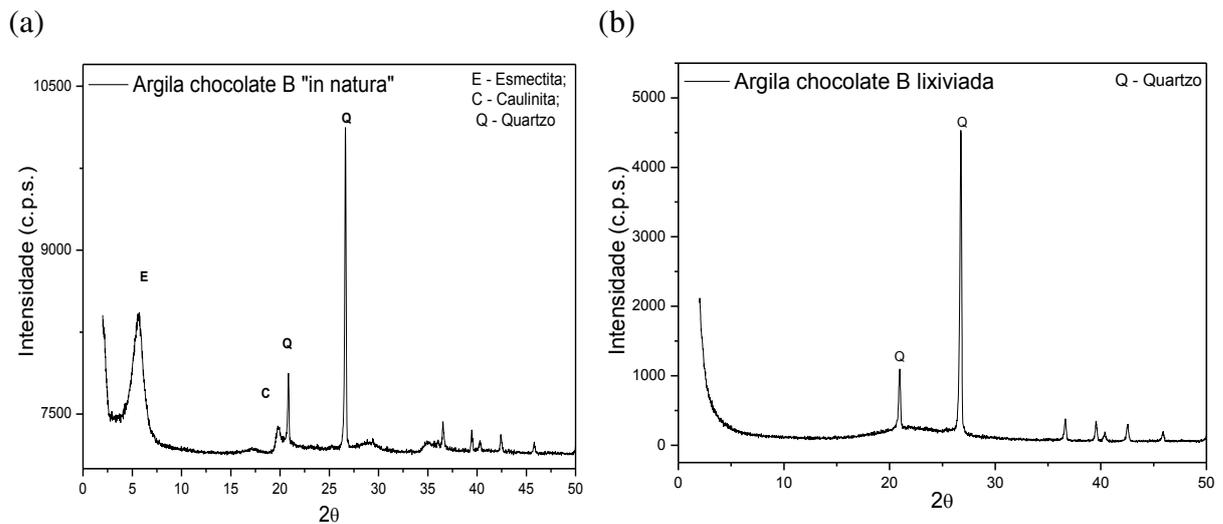
Estes dados revelam que a sílica proveniente das cinzas de casca de arroz possui maior reatividade que a sílica proveniente da argila chocolate B lixiviada, que por sua vez possui maior reatividade que a sílica proveniente do pó de vidro e isto se deve muito ao fato de existirem impurezas nas fontes alternativas de sílica e ao fato das fontes testadas serem inicialmente sólidas, o que impede, ou dificulta o acesso do NaOH à rede “cristalina” da sílica.

A partir dos resultados provenientes dos testes de dissolução apresentados na Tabela 6 e a partir dos resultados obtidos por Paula (2014a), podemos formular as primeiras conclusões: Se a dissolução das sílicas alternativas já ocorre com uma certa dificuldade em meio básico (NaOH), em meio ácido (HCl) é de se esperar que a dissolução das mesmas seja bem baixa, quase inexistente, o que pode influenciar negativamente a síntese da peneira molecular SBA-15 com fontes alternativas de sílica, caso sejam aplicadas as fontes de sílica na forma sólida.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das matérias-primas (argila chocolate B e argila chocolate B lixiviada), estão apresentados nas Figuras 25 (a) e 25(b).

Figura 25 – Difratomogramas das matérias-primas: (a) argila chocolate B e (b) argila chocolate B lixiviada.

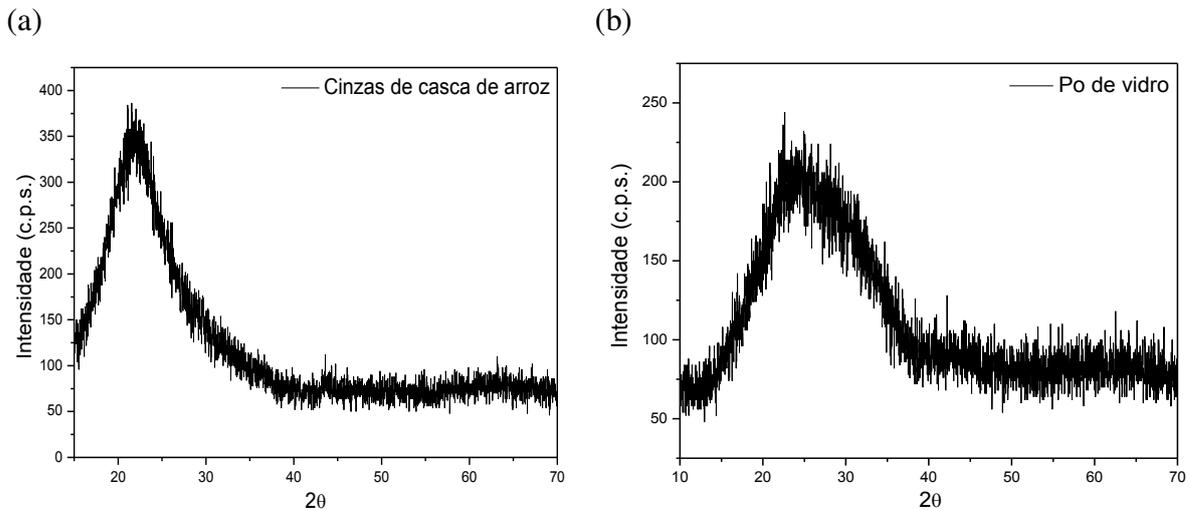


A partir do difratograma mostrado na Figura 25 (a) é possível verificar que a argila chocolate B apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que corresponde a distância basal (d_{001}) de 1,56 nm. Além disso, observa-se também picos referentes à caulinita (C) ($d = 0,72$; $0,445$; $0,357$ nm), e outros picos referentes ao material não esmectítico, quartzo. Qualitativamente a argila em sua forma natural apresenta elevados teores de argilomineral esmectítico, no entanto também é possível observar a presença de caulinita e quartzo, que são característicos das argilas provenientes do estado da Paraíba (SOUZA SANTOS, 1991; RODRIGUES, 2003; VASCONCELOS et al., 2013)

O difratograma da argila chocolate B lixiviada, Figura 25 (b), pode-se dizer que do ponto de vista estrutural, o material sofreu alterações significativas, desapareceu o pico característico da esmectita ($d_{001} = 1,56$ nm), indicando uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica, já que o arranjo interlamelar é diretamente dependente do cátion. Então, uma alteração do estado de cristalização da esmectita ocorreu quando foi lixiviada com ácido sulfúrico sob agitação e temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, permanecendo apenas sílica cristalina na forma de quartzo e sílica amorfa. A presença de sílica amorfa pode ser observada através de um pico alargado na região entre 15 a 30° em 2θ , característico de sílica amorfa, que é mascarado devido a elevada intensidade dos picos de quartzo (RODRIGUES, 2003; RODRIGUES, et al., 2006, VILAR et al., 2009; PAULA, 2014a).

Nas Figuras 26 (a) e 26 (b) estão apresentados os resultados de difração de raios X das amostras de cinzas de casca de arroz e pó de vidro.

Figura 26 – Difratomogramas das matérias-primas: (a) cinzas de casca de arroz; (b) pó de vidro.



As cinzas contém sílica na forma amorfa, o que indica que o método de obtenção não favoreceu a cristalização da sílica. A presença da sílica amorfa (reativa) ou cristalina (praticamente inerte) está diretamente ligada as condições de preparação: temperatura e ao método de obtenção da cinza. Quando a temperatura de queima da cinza da casca de arroz é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa (DELLA et al., 2001).

A coloração da sílica obtida é fortemente dependente da presença e do teor de componentes minoritários e das condições de ativação térmica. Cores acinzentadas e escuras são consequências do carbono residual da queima e cores púrpuras e amareladas dos outros componentes minoritários, óxidos distintos da SiO_2 (PETKOWICZ, 2009; SANTOS et al., 2014). A cinza da casca de arroz produzidas neste trabalho apresentou uma coloração cinza.

No difratograma das cinzas de casca de arroz, Figura 26 (a), está mostrado um pico alargado na região entre 15 a 40° em 2θ , característico de sílica amorfa. Este comportamento está relacionado às condições em que foi realizado o tratamento térmico da casca de arroz (600°C/4horas). Segundo Della et al. (2005) a queima da casca de arroz a baixa temperatura (400°C-700°C) ocorre apenas a formação de sílica amorfa, e a queima da casca de arroz a alta temperatura (800°C-1000°C) além da fase amorfa ocorre a formação de sílica na fase cristalina, na forma de cristobalita e vestígios de tridimita.

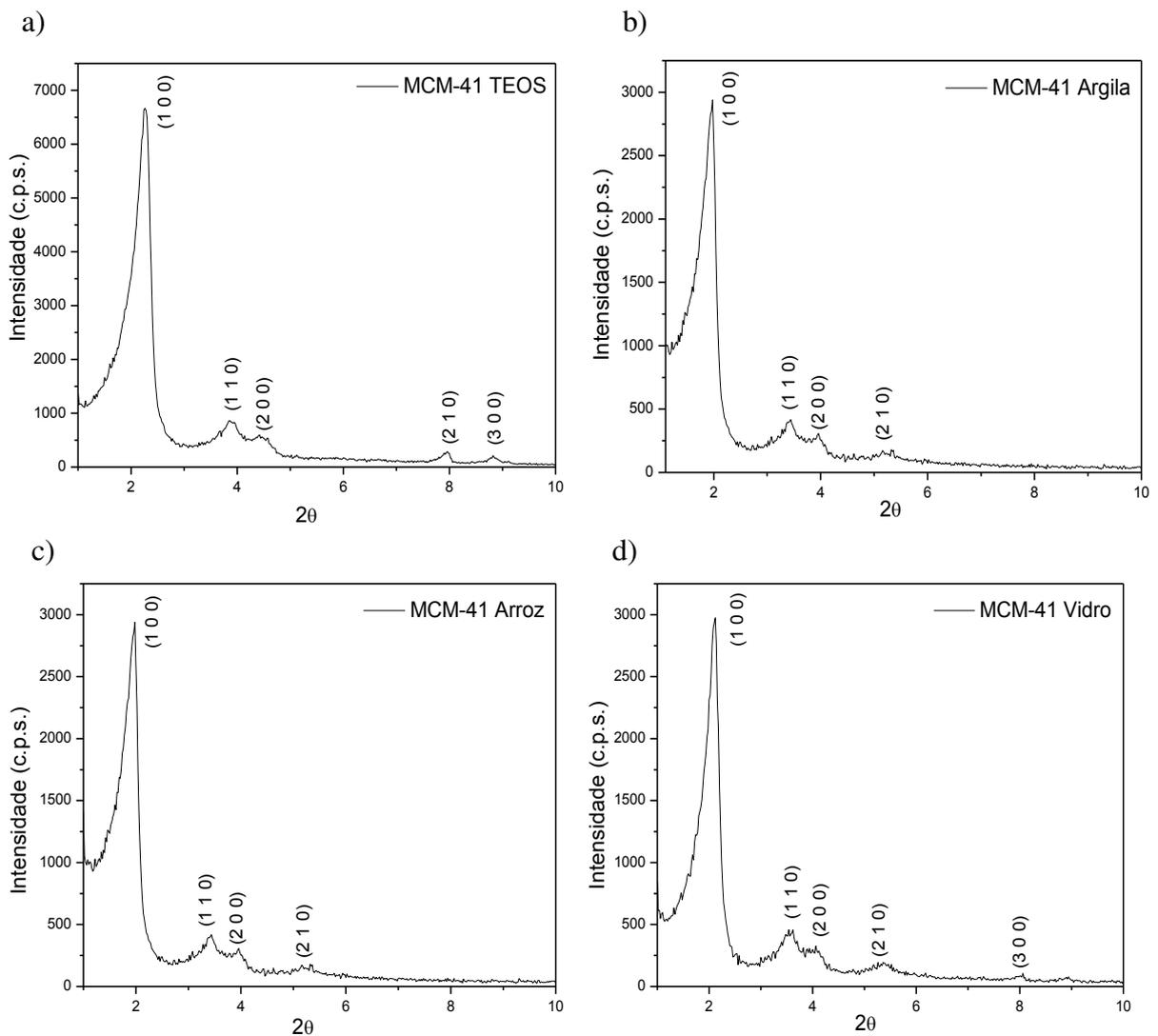
O difratograma de raios x do pó de vidro, Figura 26 (b), também apresentou um pico alargado na região entre 15 a 40° em 2θ , característico de sílica amorfa. Este comportamento é típico desse tipo do material, assim como comprovado na literatura (GALVÃO et al., 2013).

4.2 PENEIRA MOLECULAR MCM-41

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das peneiras moleculares MCM-41 sintetizadas com diferentes fontes de sílica (TEOS, argila chocolate B lixiviada, cinzas de casca de arroz e pó de vidro) estão apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Difratogramas das peneiras moleculares MCM-41; a) MCM-41 TEOS; b) MCM-41 Argila; c) MCM-41 Arroz; d) MCM-41 Vidro.



Estudos realizados por Beck et al. (1992) relatam que o difratograma da peneira molecular MCM-41 apresentam de três a cinco picos de reflexão dos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0). A presença de um único pico de reflexão já evidencia a formação da

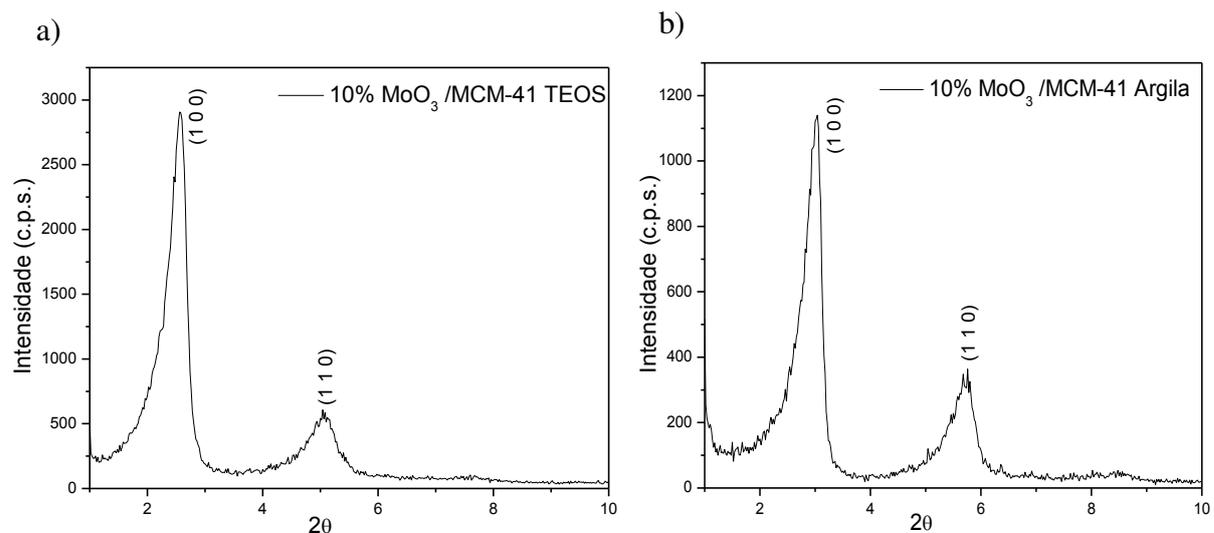
estrutura mesoporosa. Contudo, a presença dos cinco picos fornece a obtenção de um material de alta qualidade e de estrutura bem definida de mesoporoso (MENEZES, 2014).

Os padrões de DRX apresentados nas Figuras 27 (a) e 27 (d) apresentaram os cinco picos de reflexão relativos aos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0), o que indica que os materiais MCM-41 TEOS e MCM-41 Vidro foram os materiais que apresentaram estrutura mais definida. Os padrões de DRX apresentados nas Figuras 27 (b) e 27 (c) apresentaram quatro picos de reflexão relativos aos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), o que indica que os materiais MCM-41 Argila e MCM-41 Arroz apresentaram estrutura menos definida, se comparados com os demais materiais.

Uma possível explicação para a diferença dos DRX's é em função da reatividade das sílicas provenientes das matérias-primas (argila chocolate B lixiviada, cinzas de casca de arroz e pó de vidro) serem diferentes, e como consequência disto a interação com os demais reagentes da peneira molecular MCM-41. Entretanto, a partir dos resultados obtidos através da análise de DRX pode-se afirmar que houve indícios da formação da estrutura da MCM-41 para todas as amostras, independente da fonte de sílica aplicada.

Na Figura 28 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 TEOS e 10% MoO₃/MCM-41 Argila após o processo de impregnação e calcinação.

Figura 28 – Difratogramas dos catalisadores, a) 10% MoO₃/MCM-41 TEOS; b) 10% MoO₃/MCM-41 Argila.



Ao se comparar os padrões de DRX apresentados nas Figuras 28 (a) e 28 (b), com os padrões de DRX apresentados nas Figuras 27 (a) e 27 (b) observa-se que houveram mudanças

nos perfis de difração de raios X dos catalisadores em relação às suas respectivas peneiras moleculares precursoras, tais como: Redução da intensidade do pico relativo ao plano (1 0 0) e deslocamento do mesmo para a direita, alargamento do pico relativo ao plano (1 1 0) e deslocamento do mesmo para a direita, e além disso, os picos de reflexão relativos aos planos (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0) não foram identificados. Esses fatos são ocasionados devido aos processos de impregnação e calcinação do óxido de molibdênio suportado na peneira molecular MCM-41 e conduz à formação de catalisadores com menor grau de ordenação cristalográfica, quando comparados com a MCM-41.

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura da MCM-41 é obtido a partir do pico de reflexão para o plano (100), característico no difratograma de raios X, sendo calculado pelas equações (3) e (4).

$$\lambda\text{CuK}\alpha = 2 d_{(hkl)} \sin\theta \quad (3)$$

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

Em que:

$\lambda\text{CuK}\alpha$ é o comprimento de onda $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$

Os valores obtidos do espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras das peneiras moleculares MCM-41 e dos catalisadores 10% $\text{MoO}_3/\text{MCM-41 TEOS}$ e 10% $\text{MoO}_3/\text{MCM-41 Argila}$ são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras de MCM-41 e dos catalisadores 10% $\text{MoO}_3/\text{MCM-41 TEOS}$ e 10% $\text{MoO}_3/\text{MCM-41 Argila}$.

Amostra	2θ	$d_{(hkl)}$ (nm)	a_0 (nm)
MCM-41 TEOS	2,26	3,91	4,51
MCM-41 Argila	1,97	4,49	5,18
MCM-41 Arroz	1,98	4,46	5,15
MCM-41 Vidro	2,12	4,17	4,82
10% $\text{MoO}_3/\text{MCM-41 TEOS}$	2,60	3,40	3,93
10% $\text{MoO}_3/\text{MCM-41 Argila}$	3,02	2,93	3,38

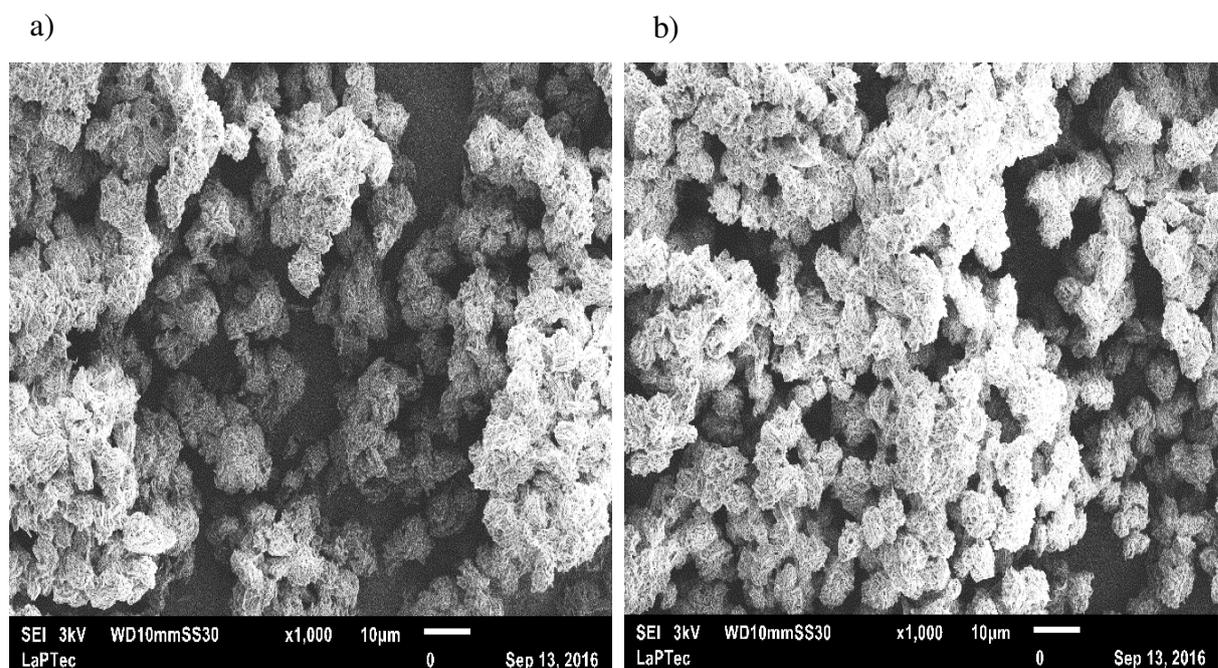
De acordo com os valores obtidos na Tabela 7, observa-se que as peneiras moleculares MCM-41 sintetizadas com as diferentes fontes de sílica apresentam valores de espaço interplanar e parâmetro de cela unitária em concordância com os da literatura (BECK et al.,

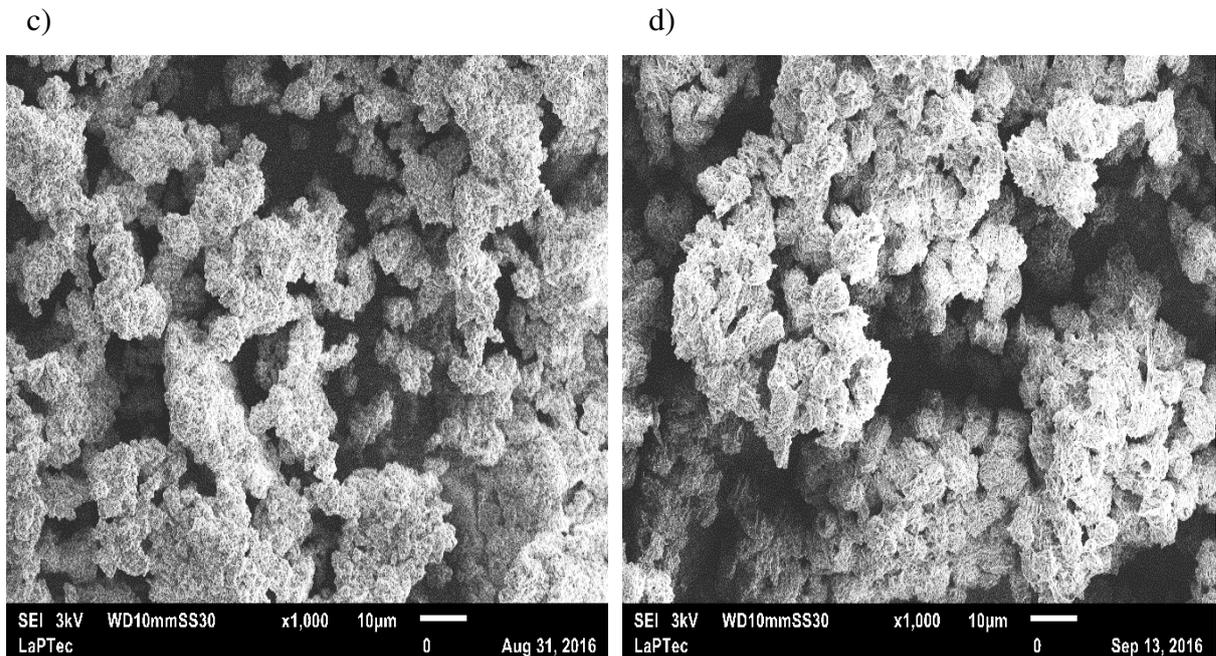
1992; KRESGE et al., 1992; MENEZES, 2014; LIMA, 2015). Comparando o valor do parâmetro de cela (a_0) das amostras MCM-41 TEOS e MCM-41 Argila com os catalisadores 10% MoO_3 /MCM-41 TEOS e 10% MoO_3 /MCM-41 Argila pode-se notar que houve um decréscimo nesse valor, o que corresponde a uma alteração na estrutura da MCM-41 após os processos de deposição do molibdênio e calcinação. Essa alteração da estrutura pode acontecer de forma direta, caso o óxido de molibdênio esteja dentro dos poros da MCM-41, danificando, alterando a conformação da parede dos poros, ou pode acontecer de forma indireta, caso o óxido de molibdênio esteja disperso na superfície da MCM-41, o que levaria à detecção da alteração do valor do parâmetro de cela devido à formação de aglomerados de partículas de óxido de molibdênio sobre a superfície da MCM-41. Esses dados estão em concordância com a literatura (SOUSA, 2009; MENEZES, 2014).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para as amostras de MCM-41 são apresentadas na Figura 29.

Figura 29 – Imagens obtidas por MEV das amostras de MCM-41 sintetizadas, com magnitude de 1000x, a) MCM-41 TEOS; b) MCM-41 Argila; c) MCM-41 Arroz; d) MCM-41 Vidro.





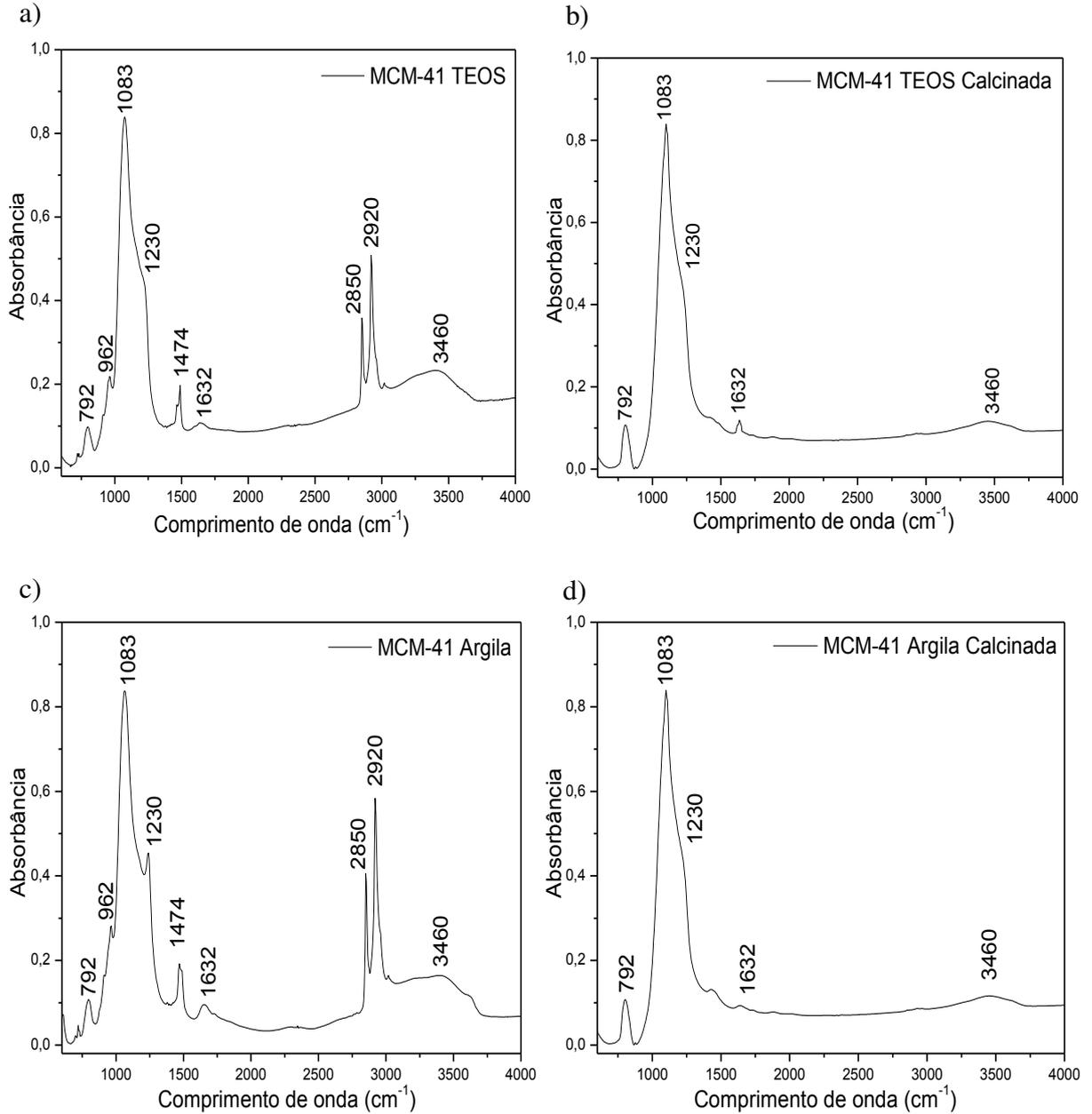
As morfologias apresentadas pela peneira molecular MCM-41 podem ser diversas e são diretamente dependentes às condições de síntese, tais como: Agitação, pH, temperatura de envelhecimento, temperatura de síntese hidrotérmica, tempo de envelhecimento, tempo de síntese hidrotérmica, entre outros (KRESGE et al., 1992; MEYNEN et al., 2009; PAULA, 2014b)

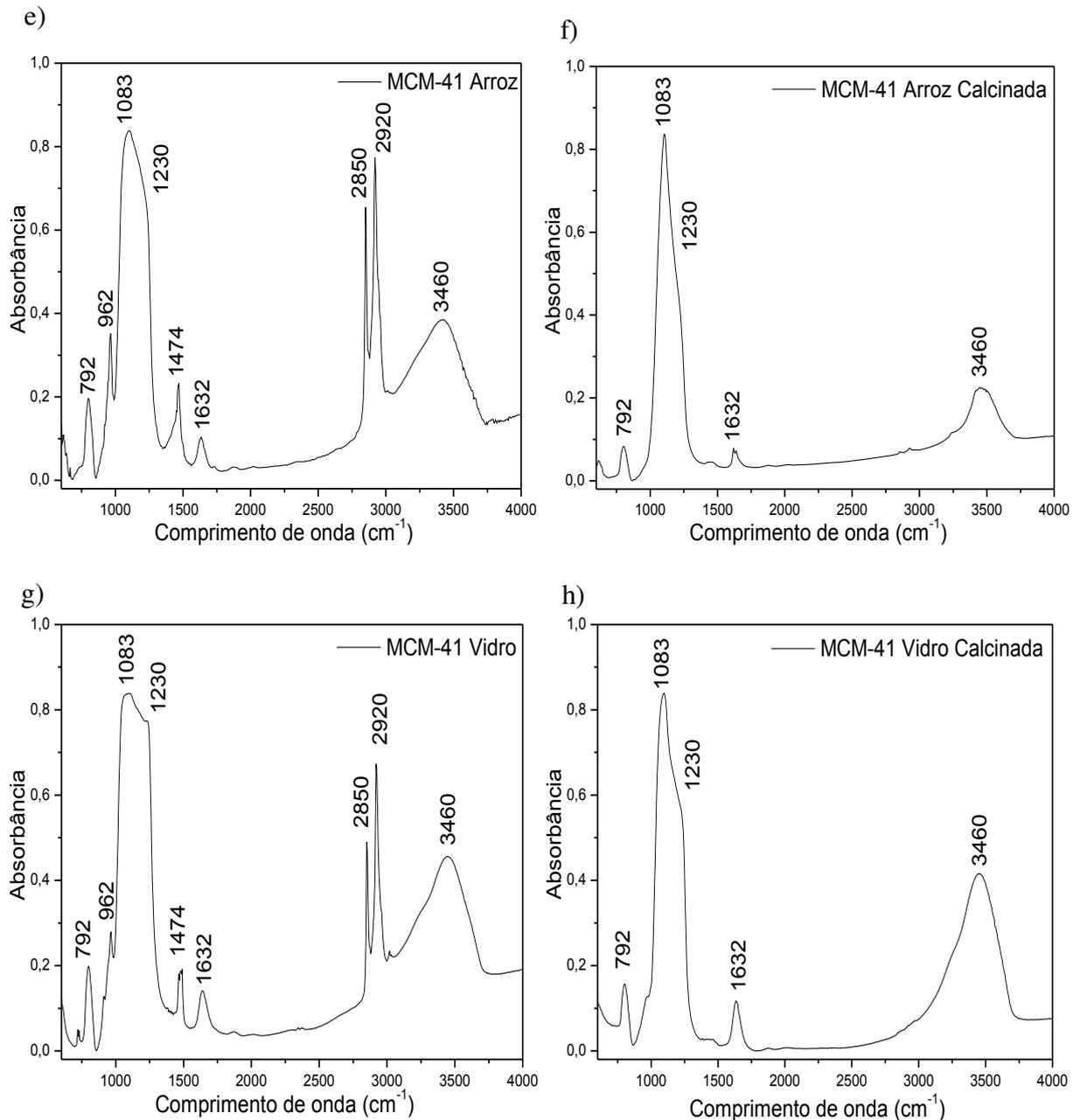
Através das micrografias obtidas para as amostras MCM-41 TEOS, MCM-41 Argila, MCM-41 Arroz e MCM-41 Vidro, Figuras 29 (a), 29 (b), 29 (c) e 29 (d), observa-se que os materiais apresentam morfologias semelhantes, sendo os mesmos constituídos por um aglutinado de pequenas esferas esponjosas e deformadas. Esse tipo de morfologia é uma das possíveis estruturas da MCM-41, similares às encontradas na literatura (KRESGE et al., 1992; MEYNEN et al., 2009; SOUSA, 2009; MENEZES, 2014).

4.2.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 30 estão apresentados os espectro na região de infravermelho obtidos para as amostras de MCM-41 não calcinadas e calcinadas.

Figura 30 – Espectros na região de infravermelho das peneiras moleculares MCM-41, a) MCM-41 TEOS; b) MCM-41 TEOS calcinada; c) MCM-41 Argila; d) MCM-41 Argila calcinada; e) MCM-41 Arroz; f) MCM-41 Arroz calcinada; g) MCM-41 Vidro; h) MCM-41 Vidro calcinada.





Os espectros dos materiais MCM-41 TEOS, MCM-41 Argila, MCM-41 Arroz e MCM-41 Vidro não calcinados e calcinados, apresentados na Figura 30, exibem bandas na região de $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, características da formação da estrutura da peneira molecular MCM-41 (KOH et al., 1997; LIMA, 2015).

Os espectros das amostras MCM-41 TEOS, MCM-41 Argila, MCM-41 Arroz e MCM-41 Vidro, não calcinadas, Figuras 30 (a), 30 (c), 30 (e) e 30 (g), assim como os espectros das amostras calcinadas, Figuras 30 (b), 30 (d), 30 (f) e 30 (h), apresentam um banda em torno de 792 cm^{-1} que refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, muito comum em materiais dos tipos silicatos e aluminosilicatos. Os espectros também apresentam uma banda em 962 cm^{-1} correspondente à vibração angular da ligação Si-OH dos grupos silanóis existentes na estrutura

da MCM-41. Na região de 1000-1250 cm^{-1} é possível observar a presença de uma banda larga composta por duas outras bandas, uma banda principal em 1083 cm^{-1} , e outra secundária, menos desenvolvida em 1230 cm^{-1} , que correspondem a estiramentos assimétricos da ligação Si-O-Si (KOH et al., 1997; WANG et al., 2006; LIMA, 2015). Os espectros apresentam ainda duas bandas, uma em torno de 1632 cm^{-1} , e outra banda alargada na região de 3000-3750 cm^{-1} , que correspondem à vibração e estiramento da ligação O-H devido à presença de água adsorvida no material, ou até mesmo correspondente à vibração e estiramento da ligação O-H dos grupos silanóis que compõem a parede da peneira molecular MCM-41 (COSTA et al, 2014; HUO et al., 2014).

Nos espectros das amostras não calcinadas apresentam as bandas vibracionais em 962 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} , que correspondem à presença do direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) que encontra-se ocluído nos poros da MCM-41. A banda vibracional em 962 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$ do agrupamento polar do CTMA^+ , coincidindo com a banda referente ao estiramento da ligação Si-OH, reportado anteriormente (CAMBLOR et al., 1993; KAYA et al., 2010; LIMA, 2015). A banda em 1474 cm^{-1} refere-se às deformações do íon CTMA^+ , e as bandas 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 (MONTES et al., 1998; KAYA et al., 2010; LIMA, 2015).

Analisando os espectros das amostras calcinadas, Figuras 30 (b), 30 (d), 30 (f) e 30 (h), pode-se observar que após a calcinação as bandas vibracionais em 962 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} desapareceram, o que indica que o direcionador (Brometo Cetiltrimetilamônio, CTMABr) foi completamente removido da estrutura das peneiras moleculares MCM-41.

As bandas vibracionais observadas nos espectros das amostras de peneiras moleculares MCM-41 estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados relativos às frequências vibracionais para os espectros de infravermelho das amostras de peneiras moleculares MCM-41 não calcinadas e calcinadas.

Amostra	Banda vibracional (cm^{-1})	Ligação
Todas	792	Si-O-Si simétricos
Todas	1083; 1230	Si-O-Si assimétricos
Todas	962; 1632; 3460	O-H
Materiais não calcinados	962	$\text{CH}_3\text{-N}$ assimétricos
Materiais não calcinados	1474	Deformações CTMA^+
Materiais não calcinados	2850	Estiramentos CH_2
Materiais não calcinados	2920	Estiramentos CH_3

Uma análise conjunta dos resultados obtidos a partir das técnicas de DRX, MEV e FTIR, para as amostras de MCM-41 sintetizadas e para os catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 TEOS e 10% MoO₃/MCM-41 Argila, revelam que a obtenção da peneira molecular MCM-41 foi realizada com sucesso, independente da fonte de sílica aplicada no processo de síntese. Os resultados de DRX e FTIR também demonstram a estabilidade térmica dos materiais produzidos e reafirmam o grande potencial de fontes de sílica alternativas, baratas e verdes no processo de produção de catalisadores.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DOS BIODIESEIS: TESTES CATALÍTICOS BG1, BG2, BG3 E BG4

4.3.1 Massa Específica

Na Tabela 9 estão mostrados os resultados obtidos a partir da aferição da massa específica das amostras de óleo e biodieseis produzidos a partir dos testes catalíticos BG1, BG2, BG3 e BG4.

Tabela 9 – Massa específica aferida para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG2, BG3 e BG4.

Amostras	Massa Específica (g.cm ⁻³)	Temperatura (°C)	Redução da Massa Específica (%)
Óleo	0,923	26	-
BG1	0,920	26	0,3
BG2	0,912	26	1,2
BG3	0,909	26	1,5
BG4	0,910	26	1,4

Onde: **BG1:** Prova em Branco; **BG2:** CTA-MCM-41 TEOS; **BG3:** 10% MoO₃/MCM-41 TEOS; **BG4:** 10% MoO₃/MCM-41 Argila.

A partir dos dados apresentados na Tabela 9, pode-se observar que os produtos obtidos no teste catalítico BG1 (Prova em branco) possuem massa específica bem próxima à do óleo de soja, o que revela para as condições reacionais adotadas o efeito da temperatura (100 °C) sobre a quebra do triglicerídeo é mínimo, ou seja, nessas condições não existe craqueamento do óleo de soja por efeito da temperatura. Esse resultado está de acordo com a literatura, uma vez que

é bem conhecido que o craqueamento térmico de óleos e gorduras (triglicerídeo) demanda elevadas temperaturas (MA & HANNA, 1999; GOMES, 2009; SABOYA, 2012).

Os dados apresentados na Tabela 9 também mostram que os produtos obtidos a partir do teste reacional BG2, BG3 e BG4 apresentaram uma pequena redução de massa específica, quando comparados com a densidade do óleo de soja. Esses resultados revelam o potencial da peneira molecular CTA-MCM-41 e dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 TEOS e 10% MoO₃/MCM-41 Argila como catalisadores para a reação de transesterificação.

Porém, apesar de ter sido constatado uma redução de massa específica nos produtos das reações BG2, BG3 e BG4, é importante ressaltar que nenhuma das reações forneceram produtos dentro das especificações da ANP, B100 (0,850 a 0,900 g.cm⁻³). Esses resultados, abaixo do esperado, podem ser atribuídos às condições reacionais, tais como: ausência de agitação, temperatura baixa (100 °C) e tempo reacional baixo (3 horas). Ou seja, nas condições reacionais propostas neste trabalho pôde-se evidenciar o potencial dos catalisadores aplicado, porém, para se obter um biodiesel B100 dentro das especificações impostas pela ANP alguns parâmetro reacionais devem ser alterado, como por exemplo a ausência de agitação do sistema e o tempo reacional.

4.3.2 Viscosidade Cinemática

Na Tabela 10 estão mostrados os resultados obtidos a partir da aferição de viscosidade cinemática das amostras de óleo e biodiesel.

Tabela 10 – Viscosidade cinemática aferida para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG2, BG3 e BG4.

Amostras	Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Redução da Viscosidade (%)
Óleo	36,1	40	-
BG1	35,6	40	1,4
BG2	27,0	40	25,2
BG3	23,6	40	34,6
BG4	23,6	40	34,6

Onde: **BG1**: Prova em Branco; **BG2**: CTA-MCM-41 TEOS; **BG3**: 10% MoO₃/MCM-41 TEOS; **BG4**: 10% MoO₃/MCM-41 Argila.

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, pode-se observar que os produtos obtidos no teste catalítico BG1 (Prova em branco) possuem viscosidade cinemática bem próxima à do óleo de soja, corroborando com os resultados de massa específica, mostrados na Tabela 9, e ressaltando a afirmação de que para as condições reacionais adotadas o efeito da temperatura (100 °C) sobre a quebra do triglicerídeo é mínimo.

Os dados apresentados na Tabela 10 também revelam que os produtos obtidos a partir do teste reacional BG2 apresentaram uma redução na viscosidade cinemática considerável, quando comparados com a viscosidade do óleo de soja. Esses resultados ressaltam o grande potencial da peneira molecular CTA-MCM-41 como catalisador para a reação de transesterificação, assim como relatado na literatura (FABIANO, 2010; ARAÚJO et al, 2013; CRUZ & CARDOSO, 2014).

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, pode-se uma redução significativa nas viscosidades cinemáticas dos produtos obtidos nos testes catalítico BG3 e BG4. Devido à proximidade dos resultados obtidos para as viscosidades cinemáticas dos produtos reacionais BG3 e BG4 pode-se concluir que o uso da argila chocolate B como fonte alternativa de sílica em nada prejudicou o uso da MCM-41 como suporte catalítico. Os mesmo resultados revelam que o MoO₃ promove sim uma reatividade catalítica aos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 TEOS e 10% MoO₃/MCM-41 Argila, mais uma vez, corroborando com dados literários (UMBARKAR et al., 2006; NAKAGAKI et al., 2008; ZHOU et al., 2011).

Todavia, apesar de ter sido constatado um redução de viscosidade cinemática nos produtos das reações BG2, BG3 e BG4, é importante ressaltar que nenhuma das reações forneceram produtos com viscosidade cinemática dentro das especificações da ANP (3,0 a 6,0 mm².s⁻¹). Esses resultados, abaixo do esperado, pode ser atribuído às condições reacionais, tais como: ausência de agitação, temperatura baixa (100 °C) e tempo reacional baixo (3 horas).

4.3.3 Índice de Acidez

Na Tabela 11 estão mostrados os resultados obtidos a partir das titulações para determinação do índice de acidez das amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG2, BG3 e BG4.

Tabela 11 – Índice de acidez para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG2, BG3 e BG4.

Amostras	Índice de acidez (mgKOH.g ⁻¹)
Óleo	0,29
BG1	0,29
BG2	0,53
BG3	1,18
BG4	1,18

Onde: **BG1:** Prova em Branco; **BG2:** CTA-MCM-41 TEOS; **BG3:** 10% MoO₃/MCM-41 TEOS; **BG4:** 10% MoO₃/MCM-41 Argila.

A partir dos dados apresentados na Tabela 11, pode-se observar que os produtos obtidos a partir da reação BG1 (Prova em branco) apresentaram índice de acidez semelhante ao óleo de soja, corroborando com os resultados de massa específica e viscosidade, mostrados nas Tabela 9 e 10, e ressaltando a afirmação de que para as condições reacionais adotadas o efeito da temperatura (100 °C) sobre a quebra do triglicerídeo é praticamente inexistente.

Os dados apresentados na Tabela 11 mostram que os produtos obtidos a partir do teste reacional BG2 apresentaram um leve aumento no índice de acidez, quando comparado com o óleo de soja. Os resultados apresentados na Tabela 11 também mostram elevação considerável no índice de acidez dos produtos obtidos a partir dos testes reacionais BG3 e BG4, quando comparados com óleo de soja. Esses resultados, quando analisados em conjunto com os resultados de massa específica e viscosidade cinemática nos levam a concluir que possivelmente as moléculas dos triglicerídeos reagiram com as moléculas do etanol, porém, o tempo reacional de 3 horas não foi suficiente para ocorrer o equilíbrio da reação, no sentido de máxima produção de ésteres.

A partir dos resultados expostos na Tabela 11, observa-se que todos os produtos das reações BG2, BG3 e BG4 estão com índice de acidez acima do permitido pela ANP para o biodiesel B100 (0,50 mgKOH.g⁻¹) e este fato, provavelmente, deve-se à presença de ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos e ácido carboxílico que são produtos da reação de transesterificação. Dessa forma, pode-se lançar duas hipóteses. A primeira é que, assim como relatado por Suarez e colaboradores (2007), a presença de água no sistema reacional favoreceu a formação de ácidos graxos. A segunda é que, provavelmente a reação de transesterificação

está ocorrendo, mas o tempo reacional de 3 horas, aliado à ausência de agitação no meio reacional, não são suficientes para deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação para a obtenção de produtos de boa qualidade, ou seja, com o fim das 3 horas a reação foi encerrada antes de atingir o equilíbrio, com máxima produção de ésteres.

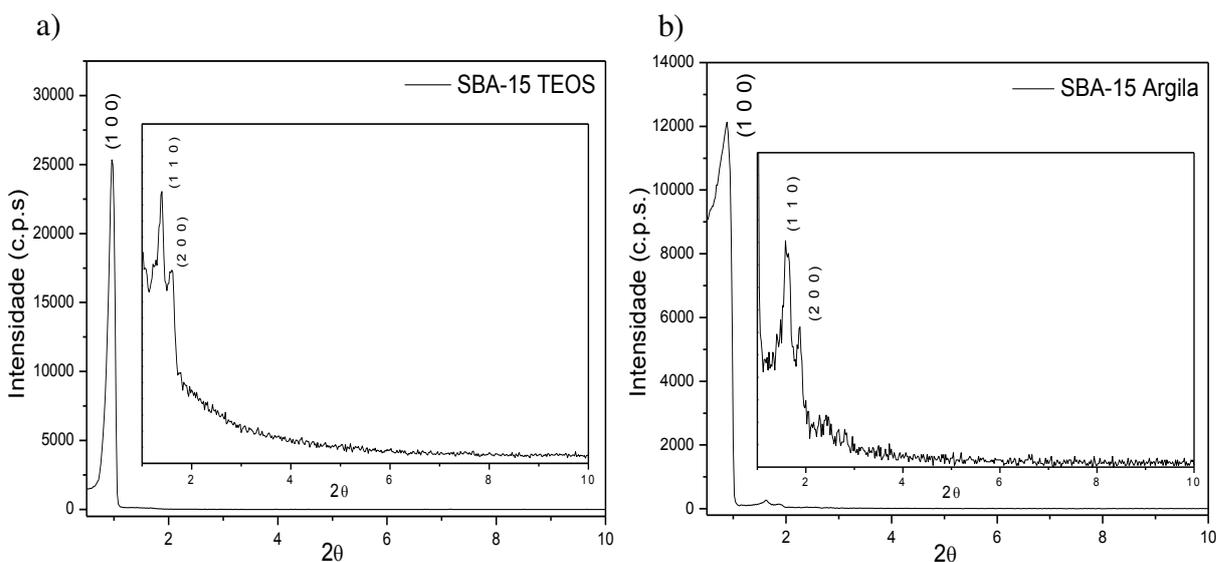
Uma forma de contornar esse problema seria, obviamente, adicionar agitação ao meio reacional, com a finalidade de promover uma melhoria nos processos de transporte de matéria e energia do sistema e uma melhora no contato entre reagentes e catalisador, e/ou aumentar o tempo reacional. Uma outra alternativa, seria manter as condições reacionais propostas no trabalho, porém, melhorar os processos de separação, de forma a proporcionar a separação eficiente dos ésteres produzidos dos demais reagentes (triglicerídeos, diglicerídeo e monoglicerídeo) e realimentar o reator com os reagentes não reagidos.

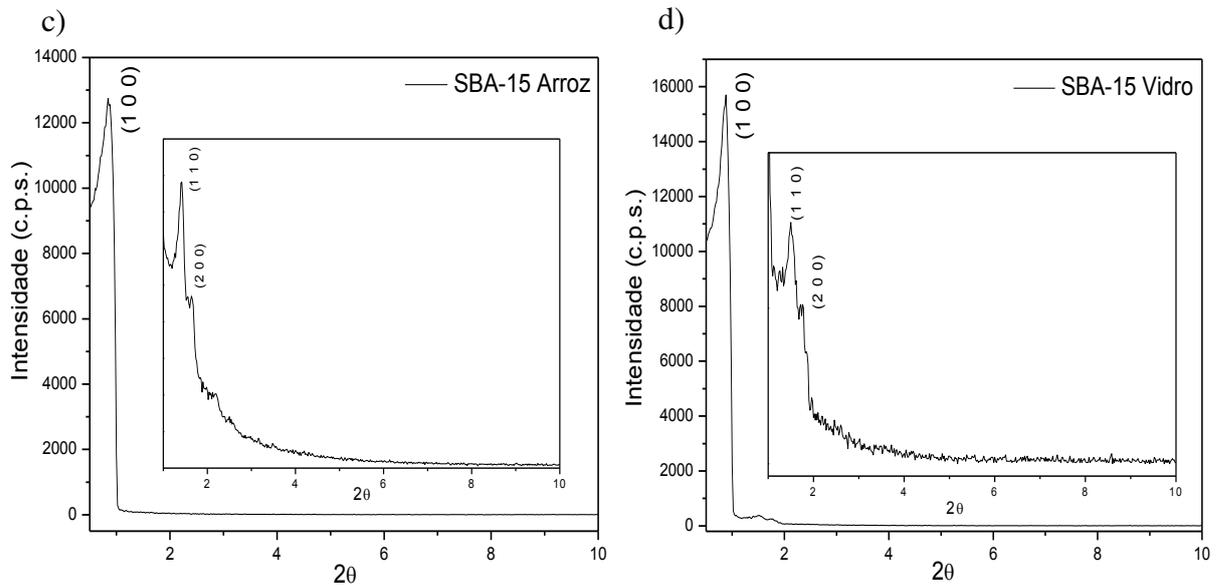
4.4 PENEIRA MOLECULAR SBA-15

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados de difração de raios X das amostras de SBA-15 sintetizadas são apresentados na Figura 31.

Figura 31 – Difratograma das peneira moleculares SBA-15; a) SBA-15 TEOS; b) SBA-15 Argila; c) SBA-15 Arroz; d) SBA-15 Vidro.



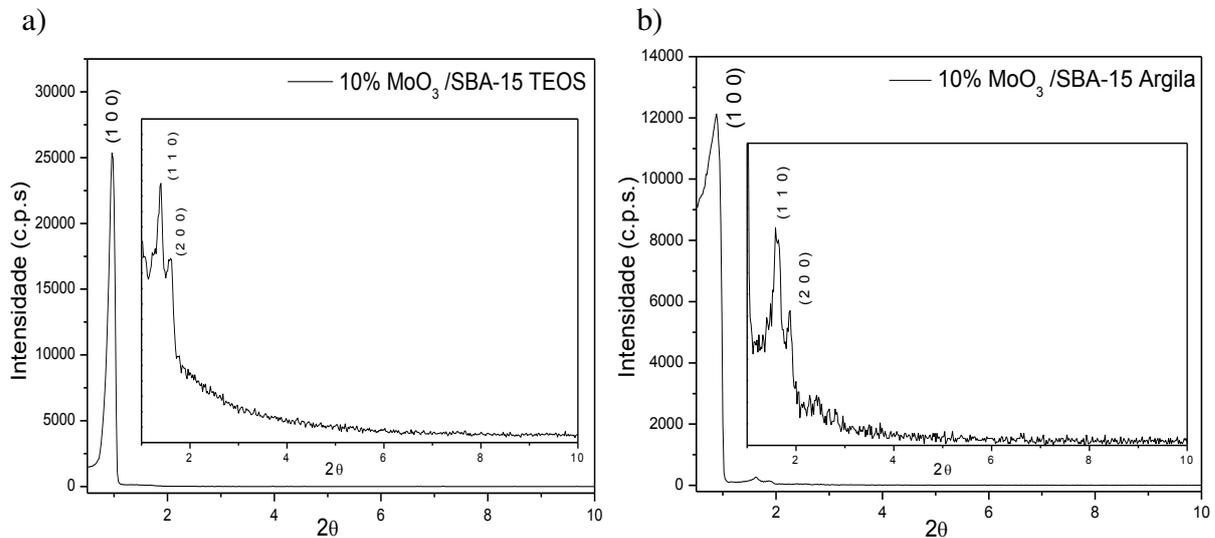


Estudos realizados por Zhao et al. (1998) relatam que a SBA-15 apresenta picos característicos da estrutura mesoporosa em 2θ a $0,86^\circ$, 2θ a $1,57^\circ$ e 2θ a $1,7$ com índice de Miller em (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), respectivamente, com reflexões associadas com simetria hexagonal $p6mm$ do material mesoporoso.

As presenças desses três picos caracterizam a formação da peneira molecular SBA-15 de forma altamente organizada. A partir dos difratogramas apresentados na Figura 31 verifica-se a presença dos três picos com índices de Miller em (1 0 0), (1 1 0) e (2, 0 0) característico da formação da estrutura mesoporosa, que indica boa uniformidade textural do material (KATIYAR et al., 2006; LIMA et al., 2010). Independente da matéria-prima (argila chocolate B lixiviada, cinzas de casca de arroz e pó de vidro) empregada houve a formação da peneira molecular SBA-15 e bem definida. Este fato, evidencia que a interação/reactividade das matérias-primas foi eficaz no processo de formação da peneira molecular SBA-15.

Na Figura 32 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores 10% $\text{MoO}_3/\text{SBA-15 TEOS}$ e 10% $\text{MoO}_3/\text{SBA-15 TEOS}$ Argila após o processo de impregnação e calcinação.

Figura 32 – Difratoograma dos catalisadores, a) 10% MoO₃/SBA-15 TEOS; b) 10% MoO₃/SBA-15 Argila.



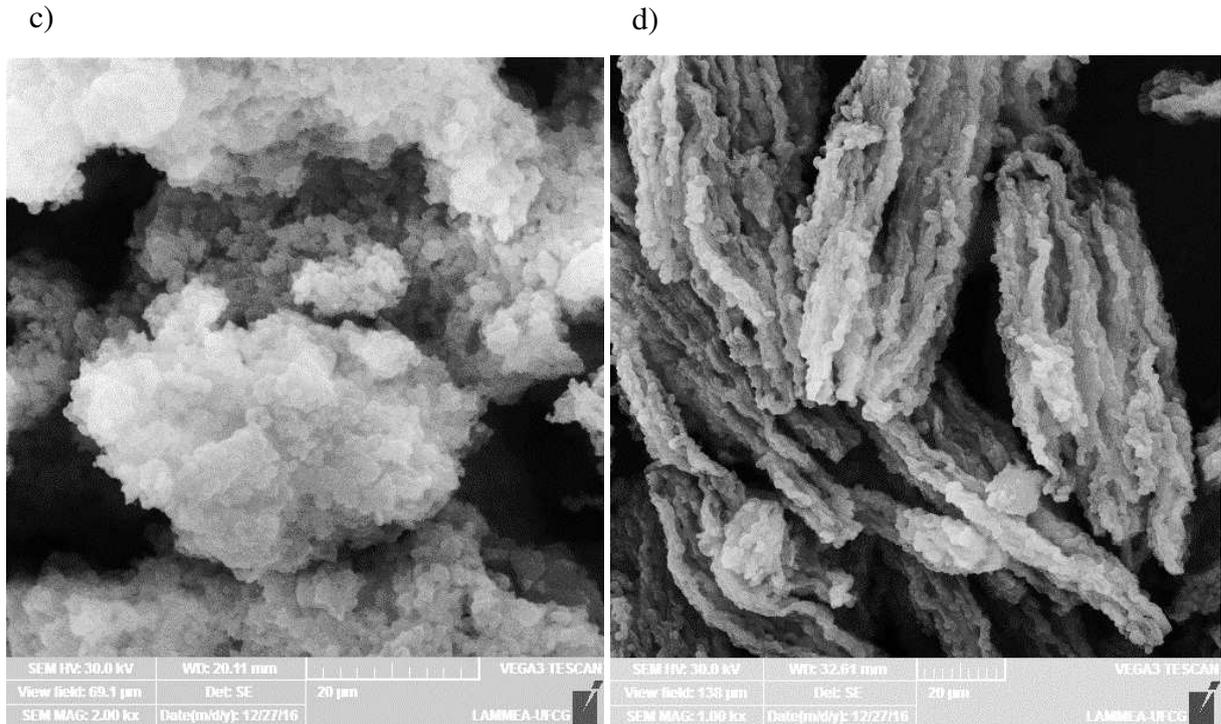
Nos difratogramas apresentados nas Figuras 32 (a) e 32 (b), verifica-se a presença dos picos referentes aos planos cristalográficos com índices de Miller (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) indicando que após a impregnação do molibdênio na estrutura da SBA-15 e nova calcinação para obtenção do óxido de molibdênio suportado, não houve alteração da estrutura mesoporosa, mantendo assim o grau de ordenação dos suportes. Esses dados estão em concordância com a literatura (KUMARAN et al., 2006).

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura da SBA-15 é obtido a partir do pico de reflexão para o plano (100), característico no difratograma de raios X, sendo calculado pelas equações (3) e (4), conforme apresentado na seção 4.2.1.

Os valores obtidos do espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras das peneiras moleculares SBA-15 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras de SBA-15.

Amostra	2θ	$d_{(hkl)}$ (nm)	a_0 (nm)
SBA-15 TEOS	0,95	9,30	10,74
SBA-15 Argila	0,89	9,93	11,47
SBA-15 Arroz	0,85	10,39	12,00
SBA-15 Vidro	0,88	10,04	11,59
10% MoO ₃ /SBA-15 TEOS	0,96	9,20	10,62
10% MoO ₃ /SBA-15 Argila	0,90	9,82	11,34



As morfologias apresentadas pela peneira molecular SBA-15 podem ser diversas e são diretamente dependentes às condições de síntese, tais como: Agitação, pH, temperatura de envelhecimento, temperatura de síntese hidrotérmica, tempo de envelhecimento, tempo de síntese hidrotérmica, entre outros (MEYNEN et al., 2009; PAULA, 2014b).

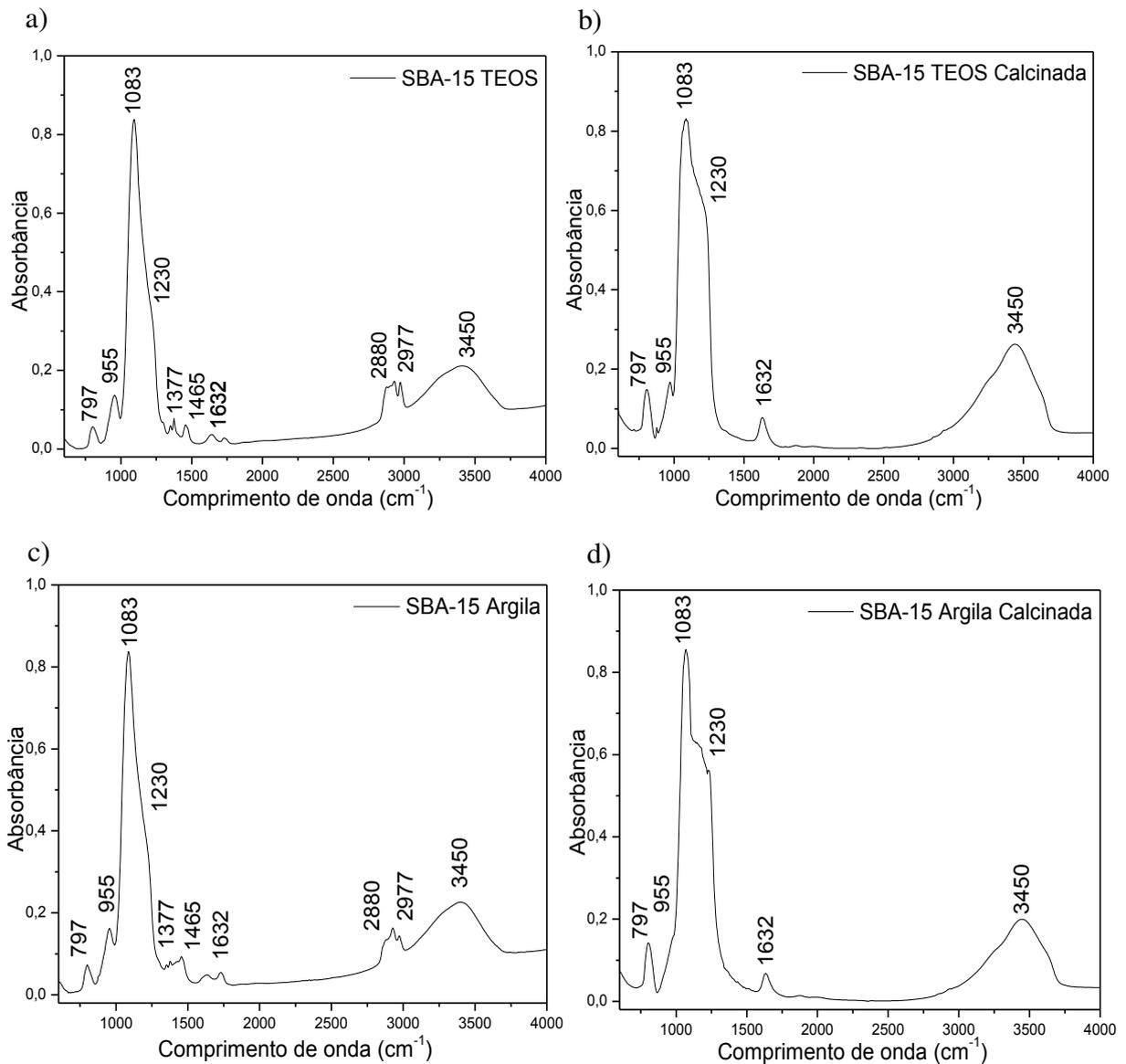
Para as amostras de SBA-15 TEOS, SBA-15 Argila e SBA-15 Vidro, Figuras 33 (a), 33 (b) e 33 (d), observa-se que fibras de sílica com dimensões micrométricas são formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas, dando o aspecto de “colares de contas entrelaçados”, estruturas similares às encontradas na literatura (KATIYAR et al., 2006; LIMA et al., 2010; MEYNEN et al., 2009; PAULA, 2014b).

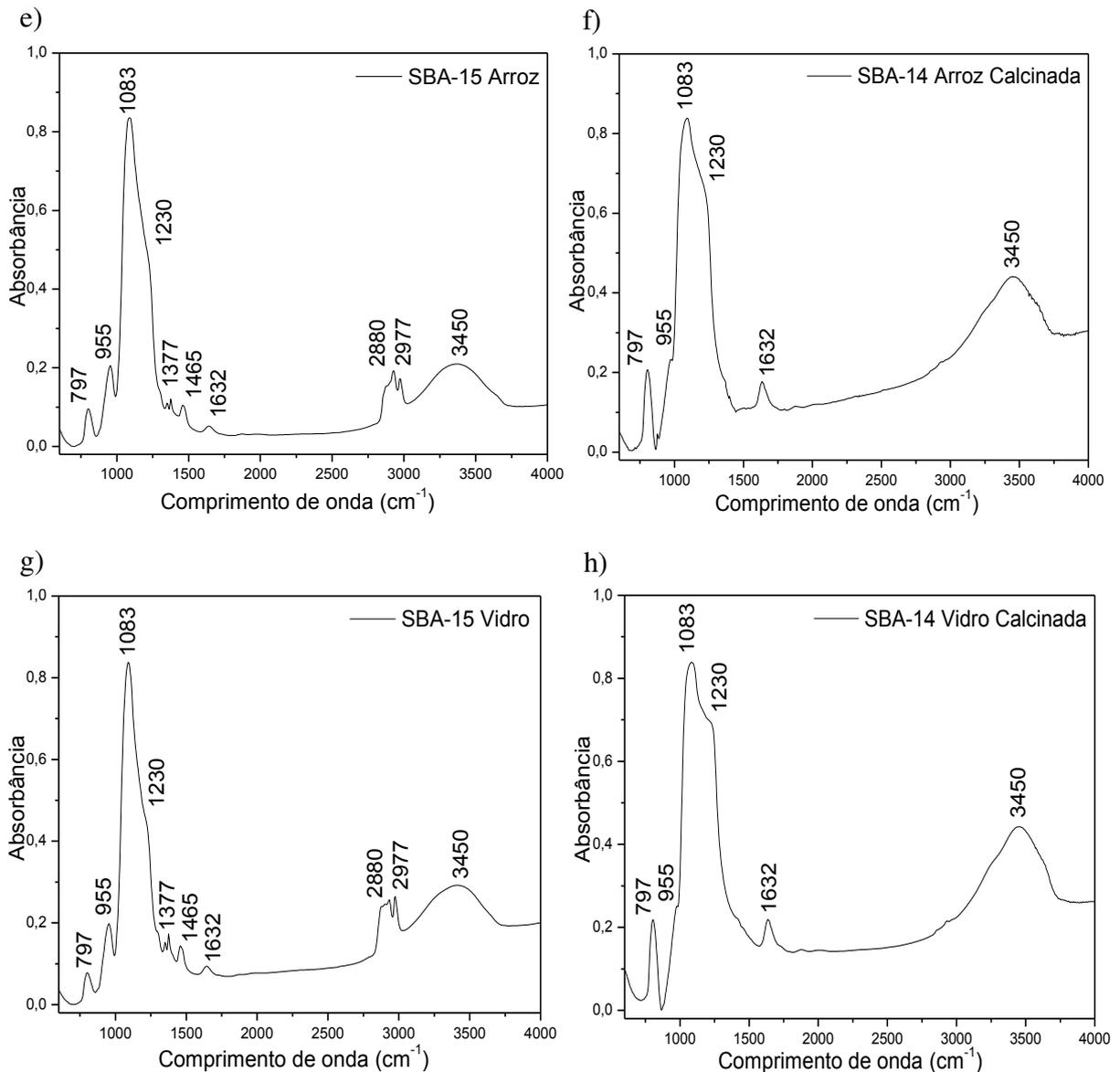
A amostra SBA-15 Arroz, Figura 33 (c), apresentou morfologia bem distinta das demais, sendo formada por grãos de sílica micrométricos aglutinados, o que dá indícios de que o material passou por um processo de sinterização. A SBA-15 pode apresentar diversas morfologias, que são resultado dos parâmetros de síntese da peneira molecular, tais como: pH, temperatura, tempo de síntese, reagentes, condições impostas no envelhecimento térmico e na síntese hidrotérmica. Esse tipo de morfologia é um dos diversos que a SBA-15 pode apresentar e está em concordância com a literatura (MEYNEN et al., 2009; PAULA, 2014b).

4.3.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 34 estão apresentados os espectro na região de infravermelho obtidos para as amostras SBA-15 TEOS, SBA-15 Argila, SBA-15 Arroz e SBA-15 Vidro não calcinadas e calcinadas.

Figura 34 – Espectros na região de infravermelho das peneiras moleculares SBA-15, a) SBA-15 TEOS; b) SBA-15 TEOS calcinada; c) SBA-15 Argila; d) SBA-15 Argila calcinada; e) SBA-15 Arroz; f) SBA-15 Arroz calcinada; g) SBA-15 Vidro; h) SBA-15 Vidro calcinada.





Os espectros dos materiais SBA-15 TEOS, SBA-15 Argila, SBA-15 Arroz e SBA-15 Vidro não calcinados e calcinados, apresentados na Figura 34, exibem bandas na região de 600 – 4000 cm^{-1} , características da formação da estrutura da peneira molecular SBA-15 (MARINHO, 2016).

Os espectros das amostras SBA-15 TEOS, SBA-15 Argila, SBA-15 Arroz e SBA-15 Vidro não calcinadas, Figuras 34 (a), 34 (c), 34 (e) e 34 (g), assim como os espectros das amostras calcinadas, Figuras 34 (b), 34 (d), 34 (f) e 34 (h), apresentam um banda em torno de 797 cm^{-1} que refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, muito comum em materiais dos tipos MCM-41 e SBA-15. Os espectros também apresentam uma banda em 955 cm^{-1} correspondente à vibração angular da ligação Si-OH dos grupos silanóis existentes na estrutura da SBA-15. Na região de 1000-1250 cm^{-1} é possível observar a presença de uma banda larga

composta por duas outras bandas, uma banda principal em 1083 cm^{-1} , e outra secundária, menos desenvolvida em 1230 cm^{-1} , que correspondem a estiramentos assimétricos da ligação Si-O-Si (WANG et al., 2006; MARINHO, 2016). Os espectros apresentam ainda duas bandas, uma em torno de 1632 cm^{-1} , e outra banda alargada na região de $3000\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$, que correspondem à vibração e estiramento da ligação O-H devido à presença de água adsorvida no material, ou até mesmo correspondente à vibração e estiramento da ligação O-H dos grupos silanóis que compõem a parede da peneira molecular MCM-41 (COSTA et al., 2014; HUO et al., 2014; LIMA, 2015).

Nos espectros das amostras não calcinadas pode-se observar as bandas vibracionais em torno de 2889 cm^{-1} e 2977 cm^{-1} referentes às vibrações da molécula orgânica do direcionador Pluronic P123, devido ao estiramento nas ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 . Também é possível observar duas outras bandas vibracionais, uma em 1465 cm^{-1} referente às deformações da ligação $-(\text{CH}_2)_n$ na cadeia no direcionador, e outra banda em 1377 cm^{-1} referente às deformações da ligação C-O-C do Pluronic P123 (VINU et al., 2005; WANG et al., 2006; MARINHO, 2016).

Analisando os espectros das amostras SBA-15 TEOS, SBA-15 Argila, SBA-15 Arroz e SBA-15 Vidro calcinadas, Figuras 33 (b), 33 (d), 33 (f) e 33 (h), pode-se observar que após a calcinação as bandas vibracionais em 1377 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 2889 cm^{-1} e 2977 cm^{-1} desapareceram, o que indica que o direcionador (Pluronic, P123) foi completamente removido da estrutura das peneiras moleculares SBA-15.

As bandas vibracionais observadas nos espectros das amostras de peneiras moleculares SBA-15 estão descritas na Tabela 13.

Tabela 13 – Dados relativos às frequências vibracionais para os espectros de infravermelho das amostras de peneiras moleculares SBA-15 não calcinadas e calcinadas.

Amostra	Banda vibracional (cm^{-1})	Ligação
Todas	797	Si-O-Si simétricos
Todas	1083; 1230	Si-O-Si assimétricos
Todas	955; 1632; 3450	O-H
Materiais não calcinados	1377	C-O-C assimétricos
Materiais não calcinados	1465	$-(\text{CH}_2)_n$
Materiais não calcinados	2880; 2977	C-H

Uma análise conjunta dos resultados obtidos a partir das técnicas de DRX, MEV e FTIR para as amostras de SBA-15 sintetizadas e para os catalisadores 10% $\text{MoO}_3/\text{SBA-15 TEOS}$ e

10% MoO₃/SBA-15 Argila revelam que a obtenção da peneira molecular SBA-15 foi realizada com sucesso, independente da fonte de sílica aplicada no processo de síntese. Os resultados de DRX e FTIR também demonstram a estabilidade térmica dos materiais produzidos e reafirmam o grande potencial de fontes de sílica alternativas, baratas e verdes no processo de produção de catalisadores.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DOS BIODIESEIS: TESTES CATALÍTICOS BG1, BG5, BG6 E BG7

4.5.1 Massa Específica

Na Tabela 14 estão mostrados os resultados obtidos a partir da aferição de massa específica das amostras de óleo e biodieseis produzidos a partir dos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.

Tabela 14 – Massa específica aferida para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.

Amostras	Massa Específica (kg.m ⁻³)	Temperatura (°C)	Redução da Massa Específica (%)
Óleo	0,923	26	-
BG1	0,920	26	0,3
BG5	0,918	26	0,5
BG6	0,912	26	1,2
BG7	0,912	26	1,2

Onde: **BG1**: Prova em Branco; **BG5**: P123-SBA-15 TEOS; **BG6**: 10% MoO₃/SBA-15 TEOS; **BG7**: 10% MoO₃/SBA-15 Argila.

A partir dos dados apresentados na Tabela 14, pode-se observar que os produtos obtidos no teste catalítico BG1 (Prova em branco) e BG5 possuem massa específica bem próxima à do óleo de soja, o que mostra que a peneira molecular P123-SBA-15 TEOS não possui atividade catalítica para reação de transesterificação e revela que para as condições reacionais adotadas o efeito da temperatura (100 °C) sobre a quebra do triglicerídeo é mínimo, ou seja, nessas condições não existe craqueamento do óleo de soja por efeito da temperatura. Esse resultado está de acordo com a literatura, uma vez que é bem conhecido que o craqueamento térmico de

óleos e gorduras (triglicerídeo) demanda elevadas temperaturas (MA & HANNA, 1999; GOMES, 2009; SABOYA, 2012).

Os dados apresentados na Tabela 14 também mostram que os produtos obtidos a partir do teste reacional BG6 e BG7 apresentaram uma pequena redução de massa específica, quando comparados com a densidade do óleo de soja. Esses resultados revelam o potencial dos catalisadores 10% MoO₃/SBA-15 TEOS e 10% MoO₃/SBA-15 Argila como catalisadores para a reação de transesterificação.

Porém, apesar de ter sido constatado uma redução de massa específica nos produtos das reações BG6 e BG7, é importante observar que ambas as reações não forneceram produtos dentro das especificações da ANP, B100 (850 a 900 kg.m⁻³). Esses resultados, abaixo do esperado, podem ser atribuídos às condições reacionais, tais como: ausência de agitação, temperatura baixa (100 °C) e tempo reacional baixo (3 horas). Ou seja, nas condições reacionais propostas neste trabalho pôde-se evidenciar o potencial dos catalisadores aplicado, porém, para se obter um biodiesel B100 dentro das especificações impostas pela ANP alguns parâmetros reacionais devem ser alterado, como por exemplo a ausência de agitação do sistema e o tempo reacional.

4.5.2 Viscosidade Cinemática

Na Tabela 15 estão mostrados os resultados obtidos a partir da aferição de viscosidade cinemática das amostras de óleo e biodieseis produzidos a partir dos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.

Tabela 15 – Viscosidade cinemática aferida para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.

Amostras	Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Redução da Viscosidade (%)
Óleo	36,1	40	-
BG1	35,6	40	1,4
BG5	33,2	40	8,0
BG6	26,5	40	26,6
BG7	26,5	40	26,6

Onde: **BG1**: Prova em Branco; **BG5**: P123-SBA-15 TEOS; **BG6**: 10% MoO₃/SBA-15 TEOS; **BG7**: 10% MoO₃/SBA-15 Argila.

A partir dos dados apresentados na Tabela 15, pode-se observar que os produtos obtidos no teste catalítico BG1 (Prova em branco) possui viscosidade cinemática bem próxima à do óleo de soja, corroborando com os resultados de massa específica, mostrados na Tabela 14, e ressaltando a afirmação de que para as condições reacionais adotadas o efeito da temperatura (100 °C) sobre a quebra do triglicerídeo é mínimo.

Os dados apresentados na Tabela 15 também revelam que os produtos obtidos a partir do teste reacional BG5 apresentaram uma pequena redução na viscosidade cinemática, quando comparados com a densidade do óleo de soja e com os produtos da reação BG1. Porém, esses resultados corroboram com os resultados apresentados na Tabela 14, e a partir deles, pode-se concluir que a pequena redução de viscosidade cinemática dos produtos reacionais BG5 é insignificante, e que o material P123-SBA-15 TEOS não possui acidez ou basicidade suficiente para promover a reação de transesterificação.

Os resultados apresentados na Tabela 15, ainda mostram uma redução considerável na viscosidade cinemática nos produtos obtidos a partir dos testes reacionais BG6 e BG7, corroborando com os resultados apresentados na Tabela 14, o que nos leva a concluir que o uso da argila chocolate B como fonte alternativa de sílica em nada prejudicou o uso da SBA-15 como suporte catalítico. Os mesmo resultados também revelam que o MoO₃ promove uma boa reatividade catalítica aos materiais 10% MoO₃/SBA-15 TEOS e 10% MoO₃/SBA-15 Argila, mais uma vez, confirmando os dados literários (UMBARKAR et al., 2006; NAKAGAKI et al., 2008; ZHOU et al., 2011).

Todavia, apesar de ter sido constatado um redução de viscosidade cinemática nos produtos das reações BG6 e BG7, é importante ressaltar que nenhuma das reações forneceram produtos com viscosidade cinemática dentro das especificações da ANP (3,0 a 6,0 mm².s⁻¹). Esses resultados, mais uma vez abaixo do esperado, pode ser atribuído às condições reacionais, tais como: ausência de agitação, temperatura baixa (100 °C) e tempo reacional baixo (3 horas).

4.5.3 Índice de Acidez

Na Tabela 16 estão mostrados os resultados obtidos a partir das titulações para determinação do índice de acidez das amostras de óleo e biodieseis produzidos a partir dos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.

Tabela 16 – Índice de acidez para as amostras de óleo e biodieseis produzidos pelos testes catalíticos BG1, BG5, BG6 e BG7.

Amostras	Índice de acidez (mgKOH.g ⁻¹)
Óleo	0,29
BG1	0,29
BG5	0,29
BG6	0,59
BG7	0,59

Onde: **BG1**: Prova em Branco; **BG5**: P123-SBA-15 TEOS; **BG6**: 10% MoO₃/SBA-15 TEOS; **BG7**: 10% MoO₃/SBA-15 Argila.

A partir dos dados apresentados na Tabela 16, pode-se observar que os produtos obtidos nos testes catalíticos BG1 (Prova em branco) e BG5 apresentaram índice de acidez semelhante ao óleo de soja, corroborando com os resultados de densidade e viscosidade cinemática, mostrados nas Tabelas 14 e 15. A partir desses resultados pode-se fazer as seguintes considerações: (i) Para as condições reacionais adotadas o efeito da temperatura (100 °C) sobre a quebra do triglicerídeo é mínimo; (ii) O material P123-SBA-15 TEOS não possui acidez ou basicidade suficiente para promover a reação de transesterificação.

Os produtos das reações BG6 e BG7 apresentaram índice de acidez acima do permitido pela ANP para o biodiesel B100, 0,50 mgKOH.g⁻¹. Este fato, provavelmente, deve-se à presença de ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos e ácido carboxílico que são produtos da reação de transesterificação. Dessa forma, pode-se lançar duas hipóteses. A primeira é que, assim como relatado por Suarez e colaboradores (2007), a presença de água no sistema reacional favoreceu a formação de ácidos graxos. A segunda é que a reação de transesterificação está ocorrendo, mas o tempo reacional, aliado à ausência de agitação no meio reacional, não são suficientes para deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação para a obtenção de produtos de boa qualidade.

Uma forma de solucionar esse problema seria adicionar agitação ao meio reacional, com a finalidade promover uma melhoria nos processos de transporte de matéria e energia do sistema e uma melhora no contato entre reagentes e catalisador, e/ou aumentar o tempo reacional. Uma outra alternativa, seria manter as condições reacionais propostas no trabalho, porém, melhorar os processos de separação, de forma a proporcionar a separação eficiente dos ésteres produzidos dos demais reagentes (triglicerídeos, diglicerídeo e monoglicerídeo).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigada a síntese das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15, utilizando duas rotas, uma convencional e a outra verde. Na rota convencional foi utilizado TEOS como fonte de sílica e na rota verde foram utilizadas fontes alternativas de sílica (argila chocolate B, cinzas de casca de arroz e pó de vidro).

Foi mostrado neste trabalho que é possível sintetizar as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 a partir de fonte de sílica de baixo valor, a fim de se obter uma diminuição do custo de produção desses materiais e promover a reciclagem e reutilização de resíduos industriais e agroindustriais, agregando valor a resíduos que seriam descartados em aterros sanitários.

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho pode-se concluir que:

- ✓ Os resultados de DRX e FRX-ED revelaram o grande potencial da argila chocolate B, das cinzas de casca de arroz e do pó de vidro como fontes de sílica, uma vez que os mesmos possuem uma grande quantidade de sílica amorfa e cristalina.
- ✓ Os testes de dissolução e precipitação das fontes alternativas de sílica em solução de NaOH revelaram que as diferentes reatividades dos materiais, e isso pode inviabilizar o uso das fontes de sílica na forma de pó, principalmente em sínteses em meio ácido (HCl).
- ✓ Uma combinação de técnicas DRX, MEV e FTIR provaram a eficiência da síntese das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 independente da fonte de sílica empregada, seja através da rota convencional (TEOS), ou através da rota verde, utilizando argila chocolate B lixiviada, cinzas de casca de arroz e pó de vidro como fontes de sílica.
- ✓ Os padrões de DRX dos catalisadores 10% MoO₃/MCM-41 TEOS e 10% MoO₃/MCM-41 Argila apresentaram os picos característicos da MCM-41, evidenciando que a estrutura da MCM-41 não colapsou após os processos de impregnação e calcinação.
- ✓ Os padrões de DRX dos catalisadores 10% MoO₃/SBA-15 TEOS e 10% MoO₃/SBA-15 Argila apresentaram os picos característicos da SBA-15, evidenciando que não ocorreram mudanças significativas na estrutura da mesma após os processos de impregnação e calcinação.
- ✓ Os resultados de massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez do óleo de soja e dos biodieséis evidenciaram o potencial catalítico da peneira molecular CTA-MCM-41 TEOS e a ineficácia da peneira molecular P123-SBA-15 TEOS como catalisador para a síntese de biodiesel via transesterificação.

- ✓ Os catalisadores impregnados com óxido de molibdênio (10% MoO₃/MCM-41 TEOS, 10% MoO₃/MCM-41 Argila, 10% MoO₃/SBA-15 TEOS e 10% MoO₃/SBA-15 Argila) possuem atividade catalítica possível de ser utilizada na transesterificação de óleos vegetais. Contudo, ainda fazem-se necessários estudos aprofundados que identifiquem as condições ótimas para utilização dos catalisadores na reação de transesterificação.
- ✓ As condições reacionais propostas para a reação de transesterificação não são suficientes para a produção de biodiesel B100 com massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez dentro dos padrões exigidos pela ANP.

REFERÊNCIAS

ALVES, J. A. B. L. R.; MELO, D. M. A.; DANTAS, E. R. S.; MELO, M. A. F.; COSTA, T. R. Peneira molecular mesoporosa a partir de resíduo de pó de vidro. Patente BR 102012007055-3 A2, Depósito: 19/03/2012, Publicação: 19/11/2013.

ANP – Biocombustível. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=470>. Acessado em: Março de 2016.

ANTÔNIO, A. P. **Potencialidades do aproveitamento do resíduo de estação de tratamento de efluentes do processo de lapidação do vidro sodo-cálcico na produção de concretos.** Dissertação. Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

Araújo, J. A.; Cruz, F. T.; Cruz, I. H.; Cardoso, D., Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 14-21, 2013.

ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel, **Fuel**, v. 88, p. 786-791, 2009.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S.; Biodiesel science and technology: From soil to oil, Ed. CRC, New York, 1ª Ed., 2010.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10840, 1992.

BHAGIYALASKSHMI, M.; YUN, L. J.; ANURADHA, R.; JANG, H. T., Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO₂ chemisorption, **Journal Porous Mater**, v. 17, p. 475-484, 2010.

BLASCO, T.; CORMA A.; NAVARRO, M. T.; PÉREZPARIENTE, Synthesis characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures, **Journal of Catalysis**, v. 156, p. 65-74, 1995.

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

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J., A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design, **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 93-99, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos / Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. – Brasília: Ministério da Saúde, p. 1018, 2005.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; PEREZPARIENTE, J. Infrared Spectroscopic Investigation of Titanium In Zeolites – A New Assignment of The 960 cm^{-1} Band. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v. 6, p.557-559, 1993.

CARDOSO, A. L., **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e Bronsted para produção de biodiesel**, Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2008. Dissertação de Mestrado.

CARRAPATO, R. M. G., **Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via alcalina: o caso de estudo da FCT-UNL**, Lisboa, FCT-UNL, 2010, Dissertação de Mestrado.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G., *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 1. ed. New York: Springer, 2007.

CEMPRE, Disponível em: <http://cempre.org.br/artigo-publicacao/artigos>. Acessado em: Setembro de 2016.

CHANG, C. C., WAN, S. W.; China's Motor Fuels from Tung Oil, **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, p. 1543-1548, 1947.

CHEN, CONG-YAN, XIAO, SI-QUN, DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Materials*. v. 2. p. 27-34, 1993.

CHENG, C. F.; ZHOU, W.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J.; HARGREAVES, M.; GLADDEN, L. F., Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve MCM-41, **Journal American Society – Faraday Transaction**, v. 93, p. 359-363, 1997.

CHENGGAO, S.; IANLIANG, T.; XIANFU, Z. 一种介孔二氧化硅的制备方法, Patente CN 103073006 A, Depósito: 30/01/2013, Publicação: 01/05/2013.

CHEW, T. L.; BHATIA, S., Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7911-7922, 2008.

CHORKENDORFF, J.W. NIEMANTSVERDIET, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH, Germany, 2003.

CHUNFANG, D.; QIXING, Z.; ZHILIANG, L.; MENGLIN, S. 一种利用高岭土合成高稳定性有序介孔材料 Al-SBA-15 的方法. Patente CN 104016369 A, Depósito: 04/06/2014, Publicação: 03/09/2014.

COELHO, R. M. P., Reciclagem e Desenvolvimento Sustentável no Brasil. Belo Horizonte: Recóleo, 2009.

CONAB - Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar (Safra 2015/2016), v. 2, p. 1-65, 2015.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R.; TAVARES, L. M. M. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 30, p. 410-418, 2008.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373-2419, 1997.

COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; PORTO, A. L. M.; MESQUITA, M. E.; ROMÃO, L. P. C., A new functionalized MCM-41 mesoporous material for use in environmental applications, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 197-207, 2014.

COTA, F. P., **Efeito da incorporação de resíduos vítreos nas propriedades físico-mecânicas de compósitos cimentícios**, São João Del Rei, UFSJ, Dissertação de Mestrado, 2013.

CRIVANNI, C. L. M. “Uma abordagem sócio-ambiental e tecnológica da reciclagem dos resíduos de vidro.” Dissertação (mestrado): Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia do Instituto de Engenharia do Paraná, 2010.

CRUZ, F. T.; CARDOSO, D., Catálise básica usando sílica mesoporosa estabilizada por acrilatos encapsulados, **Química Nova**, v. 37, p. 761-765, 2014.

DANTAS, E. R. S., **Estudo da temperature de fusão alcalina na síntese de zeólita-A utilizando pó de vidro residual como fonte alternativa**, Natal, UFRN, Monografia, 2015.

DA ROCHA FILHO, G. N.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G., Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetables oils, **Fuel**, v. 72, p. 543-549, 1993.

DEMIRBAS, A., Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats, **Energy Conversion and Management**, v. 49, p.125-130, 2008.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica, **Química Nova**, v. 24, p. 778-782, 2001

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica, **Cerâmica Industrial**, v. 10, p.22-25, 2005

DIB, F. H., **Produção de Biodiesel a partir de Óleo residual Reciclado e Realização de Testes Comparativos com Outros Tipos de Biodiesel e Proporções de Mistura em um Moto-Gerador**, Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, 2010. Dissertação de Mestrado.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Bentonita. Disponível em: www.dnpm.gov.br. Acessado em 06 de Outubro de 2013.

DOSSIN, T. F., REYNIERS M. F., MARIN, G. B., Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Appl Catal B*, V. 61, P. 35, 2006.

DU, E.; YU, S.; ZUO, L.; ZHANG, J.; HUANG, X.; WANG, Y. Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite, **Applied Clay Science**, v. 51, p. 94–101, 2011.

EMBRAPA. Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acessado em: Setembro de 2016.

FABIANO, D. P., **Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica**, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos São Carlos, 2010, Tese de Doutorado.

FELICI, P. H. N.; BORGES, J. L. B.; RALISCH, R.; GAZZONI, D. L.; ÁVILA, M. T., Mini-usina de craqueamento térmico de óleos vegetais para comunidades isoladas de pequenos produtores: avaliação operacional de um protótipo, **Semina: Ciências Agrárias**, v. 30, p-779-792, 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A., Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etlícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia, **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FONSECA, M. R. G. **Isolantes térmicos a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura.** Rio Grande do Sul, UFRS, 1999. Tese de Doutorado.

FONTES, M. S.; MELO, D. M.; BARROS, J. M.; BRAGA, R. M.; MELO, M. A.; FONTES, V. A, Kinetic study of CTMA⁺ removal from the pores of the Ti-MCM-41 molecular sieve, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 197-204, 2015.

GALVÃO, Á. C. P.; FARIAS, A. C. M.; SOUZA, L. G. M., Viabilização de rejeitos de vidro para produção de tijolos cerâmicos, **HOLOS**, v. 4, p. 59-65, 2013.

GARCIA, C. M., **Transesterificação de Óleos vegetais**, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Dissertação de Mestrado.

GOMES, M. M. R., **Produção de Biodiesel a partir da Esterificação dos Ácidos Graxos Obtidos por Hidrólise de Óleo Residual**, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. Dissertação de Mestrado.

GUPTA, PRABHAT K., **Non-crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids**, Journal of Non-Crystalline Solids 195 p. 158-164, 1996.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETY, R., Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃, **Catalysis Today**, v. 5, p. 533-544, 1989.

HAERTEL, P. L., **Desenvolvimento de um Novo Processo para a Produção de Biodiesel Etílico de Mamona**, Rio Grande, Universidade Federal do Rio Grande, 2009. Dissertação de Mestrado.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, **Angewandte Chemie-international**, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

HUO, C.; Ouyang, J.; Yang, H., CuO nanoparticles encapsulated inside Al-MCM-41 mesoporous materials via direct synthetic route, **Scientific reports**, v. 4, p. 3682, 2014.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units**; Butterworth: Londres, 1972.

JABARIYAN, S.; ZANJANCHI, M. A. A simple and fast sonication procedure to remove surfactant templates from mesoporous MCM-41. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.19, p.1087–1093, 2012.

JIANG, T.; SHEN, W.; TANG, Y.; ZHAO, Q.; LI, M.; YIN, H. Stability and characterization of mesoporous molecular sieve using natural clay as a raw material obtained by microwave irradiation, **Applied Surface Science**, v. 254, p.4797– 4802, 2008.

JIANG, T.; ZHAO, Q.; YIN, H. Synthesis of highly stabilized mesoporous molecular sieves using natural clay as raw material, **Applied Clay Science**, v. 35, p. 155–161, 2007.

JIJUN, W.; DACHUN, L.; YONGCHENG, L.; YANG, Z.; BAOQIANG, X.; LINNAE, X.; YONGNIAN, D.; WENJIE, Z.; BIN, Y.; BO, Q.; KEQIANG, X.; WENHUI, M.; KUI, W. 一种制备介孔二氧化硅材料的方法, Patente CN 101973554 B, Depósito: 16/09/2010, Publicação: 31/10/2012.

JUNIOR, M. A. S.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz, **Química Nova**, v. 30, p. 1663-1668, 2007.

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

KAYA, E.; OKTAR, N.; KARAKAS, G.; MÜRTEZAOGLU, K., Synthesis and characterization of Ba/MCM-41. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 34, p. 935-943, 2010.

KISS, A. A.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G.; Solid acid catalysts for biodiesel production-towards sustainable energy, **Adv Synth Catal**, v. 348, p. 75, 2006.

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

KOH, C. A.; NOONEY R.; TAHIR S.; Characterization and catalytic properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. **Catalysis Letters**, v. 47, p. 199 - 205, 1997.

KOHLHEPP, G., Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil, **Estudos Avançados**, v. 24, p. 223-253, 2010

KRAUSE, L. C., **Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal**, Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. Tese de Doutorado.

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

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 99-104, 2001.

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

KUSUMA, R.I.; HADINOTO, J.P.; AYUCITRA, A.; SOETAREDJO, F.E.; ISMADJI, S., Natural zeolite from Pacitan Indonesia as catalyst support for transesterification of palm oil. **Applied Clay Science**, 2013, 74, 121–126.

LEÃO, L. S., **Estudo empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados Sobre o Ácido Nióbio**, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. Dissertação de Mestrado.

LIMA, E. G., **Avaliação do Desempenho da Argila Vermiculita como Suporte e catalisador na Reação de Transesterificação dos Óleos de Soja e Algodão**, Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande, 2013. Dissertação de Mestrado.

LIMA L. A. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch**, Campina Grande, UFCG, 2009, Monografia.

LIMA L. A. **Síntese de peneiras moleculares MCM-41 impregnadas com Co e Co/Ru utilizando fontes alternativas de sílica**, Campina Grande, UFCG, 2015, Tese de Doutorado.

LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; SILVA, V. J.; SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização estrutural e morfológica da peneira molecular mesoporosa SBA-15, **56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmicas, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 2010.

LOBO, I. P; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R. S., Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; Jr, J. G. G., Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

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

MANUKYAN, K.; DAVTYAN, D.; BOSSERT, J.; KHARATYAN, S.; Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction, *Chem. Eng. J.*, V. 168, P. 925, 2011.

MAPA. Ministério da Agricultura. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>. Acesso em 03 de Agosto de 2013.

MARÇAL, R. L. S. B., Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos da indústria de rochas ornamentais, Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, Dissertação de Mestrado, 2011.

MARINHO, J. C., **Catalisadores do tipo SBA-15 e Al-SBA-15 usados na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção de biodiesel em reator batelada sem agitação**, Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande, 2016, Tese de Doutorado.

MASCARENHAS, A. J. S; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O., Peneiras Moleculares: Selecionando as Moleculares por seu Tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola: Peneiras Moleculares**, maio 2001.

MAFIOLETTI, R.; MARTINS, G.; TURRA, F., Produção de etanol nos Estados Unidos da América, **Revista de Política Agrícola**, Nº 4, 2011.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático, **4º Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás**, Campinas – SP, 2007.

MME – Ministério de Minas e Energia. Disponível em: www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes. Acessado em: Setembro de 2016.

MELO, D. M. A.; BARROS, J. M. F.; SOUSA, K. S. M. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, M. L. P. Síntese de materiais mesoporsos do tipo MCM-41, a partir de fontes alternativas de sílica. Patente PI0901183-8 A2, Depósito: 27/03/2009, Publicação: 16/11/2010.

MENEZES, V. M. R., **Desenvolvimento de catalisador Fe/Cu/k/MCM-41 destinado a síntese de Fischer-Tropsch**, Campina Grande, UFCG, Monografia, 2014.

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

MONTENEGRO, D. L., Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica, Natal, UFRN, Dissertação de Mestrado, 2013.

MICIC, R. D., TOMIC, M. D., KISS, F. E., NIKOLIC-DJORIC, E. B., SIMIKIC, M. D., **Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification**, v. 86, p. 717, 2014.

MONTES, A.; COSENZA, E.; GIANNETTO, G.; URQUIETA, E.; MELO, R. A. DE; GNEP, N. S.; GUINET, M. Thermal decomposition of surfactant occluded in mesoporous MCM-41 type solids. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 117, p.237 - 242, 1998

MORETTO, E., **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**, Livraria Varela, São Paulo, 1998.

NEVES, A. A. S., **Avaliação do Aproveitamento de Óleos Alimentares Usados para a Produção de Biodiesel na Área Metropolitana do Porto**, Porto, Universidade do Porto, 2008. Dissertação de Mestrado.

NAKAGAKI, S., BAIL, A., SANTOS, V. C., SOUZA, V. H.R., VRUBEL, H., NUNES, F. S., RAMOS, L. P., Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis, *Applied Catalysis A: General*, V. 53, P. 1017, 2008.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P., Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, **Química Nova**, v. 23, p. 531 – 537, 2000.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O., Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: Realidade e desafio, **Organizações Rurais & Agroindustriais**, Lavras, v. 13, n. 2, p. 227-242, 2011.

PAULA, G. M., **Utilização de fontes alternativas de sílica (argila chocolate B, cinzas de casca de arroz e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar) na síntese da peneira molecular SBA-15**, Campina Grande, UFCG, Trabalho de conclusão de curso, 2014(a).

PAULA, G. M., **Influência do método de preparação da peneira molecular SBA-15 sobre as propriedades catalíticas na síntese de Fischer-Tropsch**, Campina Grande, UFCG, Monografia, 2014(b).

PAULINO, I. S., **Polimerização de etileno com zirconoceno – MAO suportado em Peneiras Moleculares**, Campinas, UNICAMP, 1999, Dissertação de mestrado.

PEREIRA, F. A. R., Síntese, Caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2010.

PETKOWICZ, D. I., Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2009.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, A. S., Tecnologias de Produção de Biodiesel, **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 385-405, 2011.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M., Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento, **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 1, p. 28-37, 2003.

RANI, V. R.; KISHAN, M. R.; KULKARNI, S. J.; RAGHAVAN, K. V. A. Immobilization of metalloporphyrin complexes in molecular sieves and their catalytic activity. **Catalysis Communication**, v.6, p. 531-538, 2005

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

RODRIGUES, M. G. F., Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. **Cerâmica**, V.49, p.146 -150, 2003

RODRIGES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; Valenzuela-Diaz, F. R. Obtenção e Caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica** 52 (2006) 260-263.

RONNBACK, R.; SALMI, T.; VUORI, A.; HAARIO, H.; LEHTONEN, J.; SUNDQVIST, A.; TIRRONEN, E., Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst, **Chemical Engineering Science**, v. 52, p. 3369-3381, 1997.

ROSS, C. S.; SHANNON, E. V., Minerals of bentonite and related clays and their physical properties, **Journal American Society**, v. 9, p. 77-96, 1926.

SABOYA, R. M., Produção de Biodiesel Empregando Catalisadores Nanoestruturados do Tipo SBA-15 Modificada com Lantânio, Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 2012. Dissertação de Mestrado.

SALES, H. B.; SnO₂ Suportado em argila para síntese de Biodiesel. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SANTOS, L. S.; SILVA, J. A. B.; URBINA, M. M.; SILVA, E. G.; ANDRADE, J. C. F.; SILVA, V. L. Processo de produção de sílica proveniente da areia de praia. Patente BR 102014025283-5 A2, Depósito: 23/09/2014, Publicação: 02/08/2016.

SANTOS, N. B. L.; REZENDE, M. J. C., Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores. **Revista Virtual Química**, v. 4, p. 118, 2012.

SANTOS, E. R. F.; SOUSA, A. B.; LEITE, R. C. N.; LABORDE, H. M.; MENEZES, R. R.; RODRIGUES, M. G. F., Preparation of zeolite MCM-22 using the rice husk ash as silica source. **Materials Science Forum**, v. 805, p 646-650, 2014.

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

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

SCHMAL, M. Catalise Heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R; VARGAS, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SCHUETH, F.; STUCKY, G.; MARLOW, F; DEMUTH, D. Polarized IR Spectra of pNA Loaded AlPO₄-5 Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 1306-1310, 1995.

SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo Si-MCM-41 e Al-MCM-41 Perspectiva. *Erechim*, v. 34, n.127, p. 99-104, 2010.

SELIEM, M. K.; KOMARNENI, S.; PARETTE, R.; KATSUKI, H.; CANNON, F. S.; SHAHIEN, M. G.; KHALIL, A. A; ABD, I.M.; GAID, E. L. Perchlorate uptake by organosilicas, organo-clay minerals and composites of rice husk with MCM-48. **Applied Clay Science**. v. 53, p. 621 – 628, 2011.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2, p. 26-35, 2008.

SILVA, M. L. P. Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo MCM-41 e AlMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. 72f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

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

SOUSA, A. **Materiais Mesoporosos Ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. Belo Horizonte, CDTN, 2006 Dissertação de mestrado.

SOUSA, B. V., **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**, Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande, 2009, Tese de Doutorado.

SOUZA, W. L.; FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; BARCARO, P., Biodiesel de óleo de Girasol e Etano, **Biomassa & Energia**, v. 2, p. 1-5, 2005.

SOUZA SANTOS P. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. WOLF, C. R., Transesterificação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica, **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUVANTO, S.; PAKKANEN, T. A. Temperature programmed studies of Co on MCM-41 and SiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 164, p. 273 – 280, 2000.

SUWANNAKARN, K., LOTERO, E., GOODWIN, JR. J. G., Solid brønsted acid catalysis in the gas-phase esterification of acetic acid, *Ind Eng Chem Res*, v. 46, p. 705, 2007.

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

TANEV, P.T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T.J., Titanium containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds, **Letters to Nature**, v. 368, p. 321-323, 1994.

UMBARKAR, S.B.; BIRADAR, A. V.; MATHEW, S. M.; SHELKE, S. B.; MALSHE, K. M.; PATIL, P. T.; DAGDE, S. P.; NIPHADKAR, S. P.; DONGARE, M. K., Vapor phase nitration of benzene using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst, **green chemistry**, v. 8, p. 488-493, 2006.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay, **Key Engineering Materials**, v. 191 p 203-207, 2001.

VASCONCELOS, P. N. M.; W. S. L.; SILVA, M. L. P.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUS, M. G. F., Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay. **American Journal of Analytical Chemistry**, v.4, p.510-519, 2013.

VIEIRA, S. S., Produção de Biodiesel via Esterificação de ácidos Graxos Livres Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos, Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2011. Dissertação de Mestrado

VILAR, W. C. T.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F.; FERREIRA, H. S., Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4.3 (2009) 39-47.

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

YANG, H.; DENG, Y.; DU, C.; JIN, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. **Applied Clay Science**. v. 47, p. 351-355, 2010.

YODER, J.; GALINATO, S.; GRANATSTEIN, D.; GARCIA-PEREZ, M., Economic tradeoff between biochar and bio-oil production via pyrolysis, **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1851-1862, 2011.

WANG, B.; ZHANG, G.B.; WANG, Y.X.; Predicted crystal structures of molybdenum under high pressure, *J. Alloys Comp.*, V. 556, P. 116, 2013.

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

ZARZYCKI J., *Glasses and Vitreous State*. Cambridge: University Press Cambridge, 1982.

ZENG, S.; BLANCHARD, J.; BREYSSE, M.; SHI, Y.; SHU, X.; NIE, H. LI, D., Post-synthesis alumination os SBA-15 in aqueous solution: A versatile tool for the preparation of acidic Al-SBA-15 supports, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, p. 297-304, 2005.

ZENG, Z.Y.; HU, C.E.; CAI, L.C.; CHEN, X.R.; JING, F.Q.; Latticee dynamics and thermodynamics of molybdenum from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. B*, v. 114, 2010.

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

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

ZHOU, C.H., XIA, X., LIN, C.X., TONG, D.S., BELTRAMINI, J., Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels, **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 55-88, 2011.