

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR PALOTINA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

**SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MCM-41 MODIFICADAS PELA  
ADIÇÃO DE KF *in situ* COM APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO**

Acadêmica: Eliana Suzi Wakassugui dos Santos  
Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

PALOTINA – PR  
Dezembro de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR PALOTINA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

**SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MCM-41 MODIFICADAS PELA  
ADIÇÃO DE KF *in situ* COM APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO**

Acadêmica: Eliana Suzi Wakassugui dos Santos  
Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial  
para conclusão do Curso Superior de  
Tecnologia em Biocombustíveis da  
Universidade Federal do Paraná.

PALOTINA – PR  
Dezembro de 2013

*Dedico este trabalho à minha família, em especial ao meu pai, homem correto que sempre acreditou em mim e no meu potencial.*

## AGRADECIMENTOS

Esforços foram necessários para percorrer os caminhos deste trabalho, muitas foram às pessoas que forneceram uma forte colaboração e compreensão na elaboração desta pesquisa. O meu sincero muito obrigado.

❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Helton, pela confiança, pelos ensinamentos que em muito contribuíram para o meu amadurecimento científico;

❖ Ao meu pai, que nos piores e melhores momentos sempre esteve ao meu lado me apoiando, incentivando, me ensinando a como viver com dignidade e sobretudo responsabilidade;

❖ A equipe do laboratório de catálise da Universidade Federal do Paraná/Setor Palotina onde foram realizados os experimentos e algumas caracterizações dos catalisadores;

❖ Aos amigos Mateus, Lázaro e Maristela que sempre havendo uma necessidade me ajudaram tanto nos procedimentos práticos como teóricos;

❖ Um especial agradecimento ao meu querido amigo Cristie Luis Kugelmeier, que em muitos dias dentre a produção deste trabalho me encorajou com todo o seu entusiasmo e carinho além de ser um ótimo pesquisador e sempre tendo a resposta certa na hora correta;

❖ Universidade Federal do Paraná em Curitiba onde foram realizadas as análises de cromatografia e em especial a meu amigo Vinicius;

## RESUMO

O processo que predomina para produção de biodiesel é transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino. Além das restrições quanto à qualidade dos óleos ou gorduras a serem utilizados neste processo tais como, baixas acidez e umidade, o fato da reação ser conduzida via catálise em meio homogêneo atribui um elevado grau de complexidade ao processo de purificação do produto final, etapa imprescindível para o aumento tanto do rendimento da reação quanto do valor agregado de co-produtos como a glicerina, reduzindo os impactos ambientais a ele relacionados. Neste contexto, diversos estudos têm demonstrado que catalisadores heterogêneos apresentam grande potencial de viabilizar a produção de biodiesel através de processos mais limpos e eficientes. No presente trabalho o propósito foi produzir um novo catalisador heterogêneo, sendo sintetizada a peneira molecular mesoporosa MCM-41, a introdução *in situ* do sal inorgânico fluoreto de potássio (KF) durante a síntese do catalisador heterogêneo através do método descrito por Grün [31], porém este modificado com a introdução de uma nova etapa. Os materiais sólidos preparados foram caracterizados por diferentes técnicas, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (ATG) e Espectroscopia no Infravermelho (IV). Já os ésteres metílicos foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG). Os resultados indicaram que o material sintetizado possui baixa taxa de lixiviação sendo mais estável a reutilização, porém a taxa de conversão em ésteres metílicos foi baixa ou quase inexistente.

**Palavras-chave:** Biodiesel, catálise heterogênea, fluoreto de potássio, MCM-41.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	4
2.1. Objetivos específicos .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1. Biocombustíveis .....	4
3.2. Biodiesel.....	5
3.2.1. Produção do Biodiesel.....	6
3.3. Catálise Homogênea versus Heterogênea.....	8
4. PENEIRAS MOLECULARES .....	11
4.1. Mecanismos de Formação da Peneira molecular .....	13
4.1.1. Formação da peneira molecular.....	13
4.1.2. Reagentes .....	14
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
5.1 Síntese da Peneira Molecular .....	15
5.1.1. Introdução do Fluoreto de Potássio KF a síntese do catalisador .....	16
5.1.2. Calcinação.....	17
5.2.1. Análise qualitativa da basicidade dos catalisadores.....	18
5.2.2. Análise quantitativa da basicidade dos catalisadores .....	18
5.3. Caracterização dos Catalisadores.....	18
5.4. Teste Catalítico - Transesterificação .....	20
5.4.2. Ensaio de lixiviação dos catalisadores .....	21
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	22
6.1. Determinação da Basicidade dos Catalisadores .....	22
6.1.1. Análise qualitativa da basicidade dos catalisadores.....	22
6.1.2. Análise quantitativa da basicidade dos catalisadores .....	25
6.2. Caracterização dos Catalisadores.....	27
6.2.1. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET) .....	27
6.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	29
6.2.3. Espectroscopia de Infravermelho (IV) .....	31
6.2.4. Difratomia de raios X (DRX).....	32
6.3. Quantificação dos ésteres metílicos e perfil cromatográfico.....	33
6.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (CPG).....	34

6.3.2. Lixiviação dos Catalisadores .....	35
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	36
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	37

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Etapas da reação de transesterificação para a obtenção dos ésteres alquílicos.....	7
FIGURA 2. Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais [38]....	7
FIGURA 3. Reação de Saponificação dos ácidos graxos [21]. <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
FIGURA 4. Representação esquemática das estruturas de cristal líquido, (A) MCM-41, (B) MCM-48, (C) MCM-50 [26].....	12
FIGURA 5. Peneiras moleculares instáveis [23].....	13
FIGURA 6. Esquema do processo de síntese da KF/Si-MCM-41 pelo Método Grün modificado [31]. ....	15
Figura 7. Imagem 3D de uma molécula do catalisador KF/Si-MCM-41 recém formada e após calcinação[28].....	17
FIGURA 8. Indicadores usados na análise qualitativa de basicidade na ordem: amarelo dimetil, vermelho neutro, azul de timol, fenolftaleína, 2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina.....	23
FIGURA 9. Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular KF/Si-MCM-41 na porcentagem de 5% de KF, na presença dos indicadores de Hammett.	23
FIGURA 10. Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular KF/Si-MCM-41 na porcentagem de 10% de KF, na presença dos indicadores de Hammett.....	23
FIGURA 11. Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular KF/Si-MCM-41 na porcentagem de 25% de KF, na presença dos indicadores de Hammett.....	23
FIGURA 12. Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular Si-MCM-41 isenta de KF calcinada, na presença dos indicadores de Hammett. ....	24
FIGURA 13. Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular Si-MCM-41 isenta de KF não calcinada, na presença dos indicadores de Hammett. ....	24
FIGURA 14. Isotermas dos catalisadores com 5% KF (1), 10% KF (2), 25% KF (3), isenta de KF calcinada (4) e isenta de KF não calcinada (5). ....	28

FIGURA 15. Catalisador com 5% de KF (A) ampliação de 15000X, (B) ampliação de 30000X .....	29
FIGURA 16. Catalisador com 10% de KF (C) ampliação de 15000X, (D) ampliação de 30000X.....	29
FIGURA 17. Catalisador com 25% de KF (E) ampliação de 15000X, (F) ampliação de 30000X.....	30
FIGURA 18. Catalisador isenta de KF calcinada (G) ampliação de 15000X, (H) ampliação de 30000X.....	30
FIGURA 19. Espectros de infravermelho das amostras KF/Si-MCM-41 em porcentagem de KF 5% amostra 1, 10% amostra 2, 25% amostra 3 e Si-MCM-41 calcinada amostra 4. ....	31
FIGURA 20. Difratoograma de raios X modelo da Si-MCM-41 sintetizada pelo método Grün [31]. ....	33
FIGURA 21. Difratoogramas das amostras KF/Si-MCM-41 em porcentagem de KF 5% amostra (1), 10% amostra (2), 25% amostra (3) e Si-MCM-41 calcinada amostra (4).....	33

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Parâmetros reacionais para a reação de transesterificação.....	20
TABELA 2. Coloração dos Indicadores de Hammett em meio ácido ou básico. .....	22
TABELA 3. Basicidade e sítios básicos totais dispersos na superfície dos catalisadores. ....	26
TABELA 4. Propriedades texturais das amostras de KF/Si-MCM-41.....	28
TABELA 5. Análise semi-quantitativa (EDS) das amostras.....	30
TABELA 6: Resultados da Cromatografia. ....	34
TABELA 7: Perda mássica dos catalisadores no ensaio de lixiviação. ....	35

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural (ANP) Nº 14 de 11/05/2012, Art. 2º, o biodiesel define-se como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal [1].

O biodiesel, atualmente, destaca-se como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo por ser um combustível biodegradável, seguro quando transportado, pouco poluente (baixas emissões de enxofre) e por gerar oportunidade econômica para pequenos e médios produtores rurais [2].

O processo de obtenção se dá a partir de óleos vegetais advindo de oleaginosas e/ou sebo animal, podendo ser empregado em diferentes reações, tais como: pirólise, esterificação e a transesterificação. Dentre elas a mais utilizada é a transesterificação homogênea realizada por catalisadores básicos homogêneos, tais como alcóxidos de sódio e potássio, porém a produção de biodiesel via reação homogênea necessita de etapas de lavagem para separar os co-produtos da reação (glicerina e sabão) e restos de catalisador [3].

Por outro lado a reação de transesterificação por catálise heterogênea apesar de ser a menos utilizada pode reduzir os custos da produção de biodiesel, devido ao fato que apresenta uma fácil reutilização do catalisador sólido, não promove a produção de emulsões de glicerina na fase orgânica e não necessita de lavagem para separação da glicerina e do catalisador, porém o desempenho dos catalisadores tanto homogêneos como heterogêneos dependerá da natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais [3].

Para isso é importante levar em consideração a atividade catalítica de sólidos que possuam sítios básicos, pois esta atividade catalítica está relacionada a interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico, sendo que com um aumento da intensidade dos sítios ativos básicos aumenta-se as interações e isto pode ser verificado em uma maior conversão em ésteres alquílicos [4].

A peneira mesoporosa MCM-41 diante disso apresenta forte potencial como catalisador em virtude de sua elevada área superficial ( $> 700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e diâmetro de poro ( $> 2 \text{ nm} < 50 \text{ nm}$ ) o que o torna um excelente suporte para íons e óxidos metálicos, além de permitir o acesso dos substratos reacionais aos sítios ativos do catalisador. Esta basicidade dos sítios ativos das peneiras moleculares pode se apresentar de 4 formas: (1) basicidade intrínseca, gerada por elementos trivalentes pertencentes à rede, como por exemplo, o alumínio, e que pode ser controlada através de procedimentos de troca-iônica; (2) óxidos metálicos com alto caráter básico dispersos nos canais; (3) grupos  $\equiv\text{SiO}$ -terminais, de alta basicidade, pertencentes à estrutura e presentes na superfície externa ou nos canais e (4) compostos orgânicos ligados à rede, contendo grupos funcionais com propriedades básicas [5].

Entretanto, como a superfície destes materiais é constituída por sílica, que não apresenta carga elétrica após a calcinação, para ser utilizada como catalisador, é necessário a funcionalização desta por meio da introdução de fases ativas, tais como óxidos de metais de transição, heteroátomos, heteropoliácidos, sais, etc., tal metodologia melhora a estabilidade e produz sítios ácidos ou básicos ativos, que por sua vez ampliam o campo de aplicação deste material [6].

Dentre os inúmeros catalisadores heterogêneos que podem ser encontrados na literatura, o presente trabalho tem como objetivo realizar a síntese da peneira molecular MCM-41 utilizando o método de Grün [31], modificado com a introdução de um sal inorgânico (fluoreto de potássio) resultando em uma nova etapa da síntese. A fim de avaliar a atividade catalítica dos materiais na reação de transesterificação para a produção de ésteres metílicos.

## 2. OBJETIVOS

Obter um catalisador com propriedades básicas a partir da modificação da síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41 com a introdução do fluoreto de potássio (KF), resultando em um material com atividade catalítica na transesterificação de óleos vegetais para a produção de ésteres metílicos.

### 2.1. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar peneiras moleculares Si-MCM-41 modificando o método descrito por Grün;
- ✓ Adicionar o fluoreto de potássio (KF) no meio reacional, obtendo assim um catalisador inédito;
- ✓ Caracterizar o material obtido utilizando diferentes técnicas para avaliar o efeito causado pela introdução do fluoreto de potássio (KF);
- ✓ Avaliar o percentual de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos empregando estes catalisadores na reação de transesterificação.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Biocombustíveis

Biocombustível, segundo a Lei N° 9.478, de 06.08.1997 é definido como sendo um combustível derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (ANP, 2009) [7].

No Brasil, o conde Francisco Matarazzo foi um dos pioneiros nas pesquisas com biocombustíveis (combustíveis produzidos a partir de óleos vegetais), no ano de 1960 produzia óleo com grãos de café. O óleo retirado do café era lavado com álcool de cana-de-açúcar para remover as impurezas. Essa reação liberava a glicerina e tinha como produto um éster etílico, hoje conhecido como biodiesel [8].

Os biocombustíveis poluem menos por emitirem menor quantidade de compostos tóxicos e por não possuírem substâncias cancerígena. Hoje os biocombustíveis mais conhecidos, desenvolvidos pelo Brasil, é o etanol extraído da cana-de-açúcar e o biodiesel derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais [3].

A utilização dos biocombustíveis possui não apenas uma alternativa econômica e segura em contra partida aos combustíveis derivados do petróleo, mas sobretudo, possui aspectos sociais e ambientais favoráveis, tais como [3]:

- ✓ os biocombustíveis são biodegradáveis e não nocivos;
- ✓ podem ser produzidos através de matérias primas renováveis;
- ✓ etil ou metil ésteres de ácidos graxos não contêm compostos sulfurados;
- ✓ o uso de biocombustíveis automotor diminui significativamente as emissões poluentes;
- ✓ os biocombustíveis não são considerados materiais perigosos;
- ✓ existem inúmeras vantagens sociais e econômicas para o uso do biocombustíveis, principalmente em países em desenvolvimento como o Brasil;

### 3.2. Biodiesel

Segundo o artigo 4º, da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, “Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” [9].

Em um breve histórico, o biodiesel teve início em 1892 com o engenheiro alemão, chamado Rudolph Christian Karl Diesel que ao utilizar óleo de amendoim promoveu a auto-ignição de um motor, dando origem ao motor a diesel, sendo um marco na indústria automobilística e petroquímica. A partir deste fato, o motor diesel passou por inúmeras inovações juntamente com o combustível que o alimentava, sendo nesta época ainda o diesel advindo do petróleo. Depois da década de 70 houve inúmeras variações no mercado do petróleo com alta e baixa em seu preço passando por algumas crises, nesta época o biodiesel foi mais estudado e viabilizado para consumo em motores anteriormente apenas a diesel [10].

Em 2004, o governo brasileiro iniciou o Programa Nacional de Produção do Biodiesel (PNPB). Onde o biodiesel pode substituir, em parte ou totalmente, o diesel mineral para veículos leves, caminhões, tratores e geradores.

A partir da lei nº 11.097/2005 o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2005 as refinarias e distribuidoras foram autorizadas a adicionar 2% de biodiesel ao diesel (B2). Em 2008 o percentual de 2% se tornou obrigatório e, devido à oferta do produto, em 2010 a adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel (B5) se tornou obrigatória. Segundo o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), além do diesel comercializado possuir adição de 5% de biodiesel o objetivo é chegar a 20% até 2020 [11].

Para um aumento da produção de 5% que temos atualmente para 20% daqui 7 anos o Brasil necessitará triplicar a produção de matéria prima, podendo esta ser de origem animal como sebo bovino, óleo de peixe, gordura de aves ou de origem vegetal sendo de espécies oleaginosas, como a soja, coco, babaçu, girassol, algodão, canola, etc., [12, 13]. No entanto, a viabilidade de cada matéria prima dependerá de sua competitividade frente a questões

econômicas e sócio ambientais, assim como seu potencial em produção e viabilidade no processo, tendo em vista também a produtividade por unidade de área, teor de óleo, ciclo de vida da cultura incluindo a sazonalidade [45].

As gorduras animais possuem substâncias quimicamente idênticas aos óleos vegetais, isto é, são triglicerídeos, salvo o fato que possuem um número menor de insaturações em comparação aos óleos vegetais, possuindo assim o ponto de fusão mais elevado, apresentando-se sólido a temperatura ambiente. Necessitando de métodos específicos de reação para evitar formação de subprodutos indesejáveis [45].

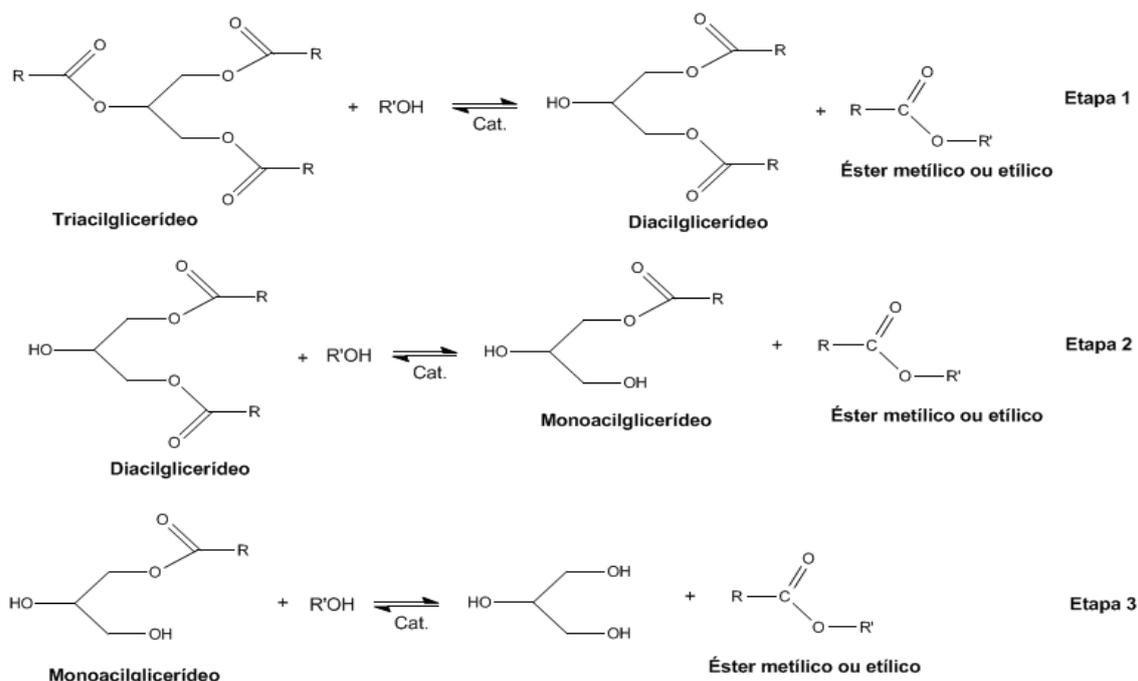
### 3.2.1. Produção do Biodiesel

No presente trabalho será utilizada a reação de transesterificação visando à transformação direta de óleos vegetais a ésteres alquílicos (biodiesel), sendo essa rota tecnológica já consolidada pela Resolução ANP n° 42 de 24 de novembro de 2004 [14].

#### 3.2.1.1. Transesterificação

O uso dos triacilglicerídeos como matéria-prima predominante para a produção de biodiesel provém da relativa facilidade com que são convertidos em ésteres alquílicos simples por transesterificação química [15].

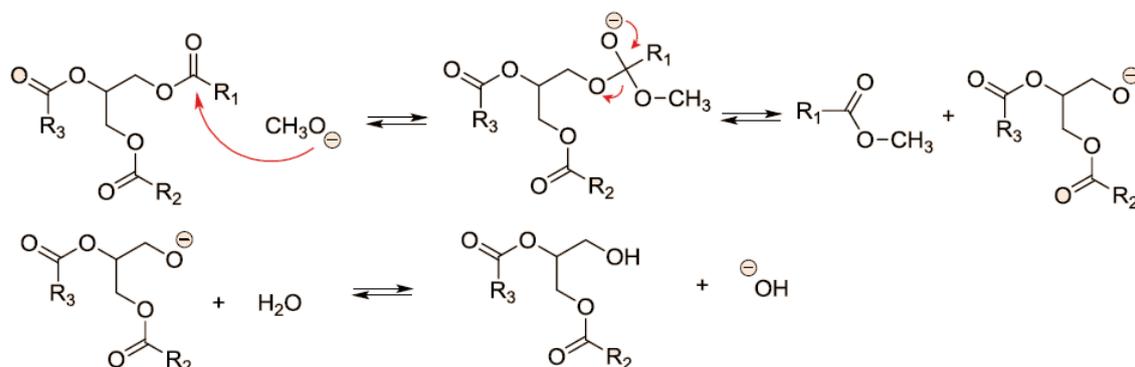
Hoje a reação de transesterificação pode ser realizada via catálise básica, ácida ou enzimática. Em tal processo a cinética é regida pelo princípio de Lê Chatelier, sendo o rendimento dependente do deslocamento do equilíbrio químico a favor dos ésteres formados [16, 17]. A Figura 1 observa-se as três reações consecutivas e reversíveis, onde há a formação de diglicerídeos e éster (1) através do ataque do álcool ao triglicerídeo, em seguida ocorre a formação de monoglicerídeos e éster (2) como produtos intermediários e, por fim, a formação dos produtos éster e glicerina (3), ilustrados a baixo [18].



**FIGURA 1:** Etapas da reação de transesterificação para a obtenção dos ésteres alquílicos.

A depender do tipo de catálise aplicada na reação de transesterificação, o mecanismo da reação é alterado. Na Figura 2, pode-se observar o mecanismo para a reação de transesterificação de triglicerídeos com alcoóis utilizando um catalisador básico, para a remoção de um radical.

Na reação alcalina, primeiramente o catalisador sofre protonação formando um alcóxido. Em seguida o triglicerídeo sofre um ataque nucleofílico do alcóxido a sua carbonila, formando um intermediário tetraédrico. Ocorre um rearranjo da molécula onde são formados o éster monoalquílico e os diglicerídeos, descritos na Figura 2[17, 19].



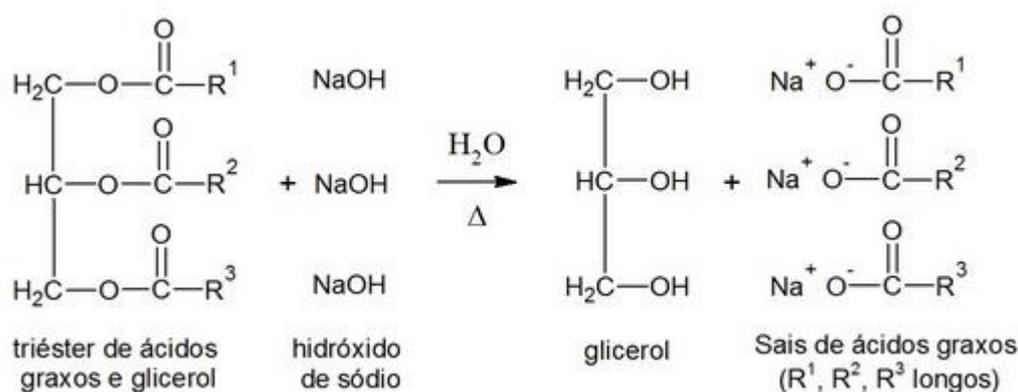
**FIGURA 2.** Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais [38].

As formas de catálise que podem ser aplicadas na produção de biodiesel são: homogênea quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase e heterogênea quando o catalisador constitui de uma fase separada a dos reagentes [18, 20].

### 3.3. Catálise Homogênea versus Heterogênea

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se homogênea. A maioria dos processos catalíticos homogêneos ocorre em fase líquida e opera a temperatura e pressão ambiente. Quando o catalisador constitui de uma fase separada a dos reagentes, podendo então estar na fase sólida e os reagentes na fase líquida, a catálise é denominada heterogênea onde a reação química ocorre na interfase entre as fases, ou seja, na superfície do catalisador, onde sua velocidade a princípio será correspondente à área superficial deste catalisador [49].

Atualmente, o maior volume de biodiesel produzido é obtido através da catálise alcalina em meio homogêneo, utilizando como catalisadores hidróxidos de sódio (NaOH) ou potássio (KOH) ou seus alcóxidos correspondentes. Este processo é mais econômico porque os catalisadores são de baixo custo e geralmente é realizado sob condições ambientes de temperatura e pressão, além disso apresentam um elevado nível de conversão de triacilglicerídeos (óleos vegetais) em ésteres correspondentes de cadeias menores. Entretanto, os catalisadores homogêneos absorvem facilmente água, promovendo a formação de sabão, Figura 3, que acarretará na diminuição do rendimento e consumo de uma parte do catalisador [21].



**FIGURA 3.** Reação de Saponificação dos ácidos graxos [21].

Uma rota alternativa para a obtenção do biodiesel em meio homogêneo é a catálise ácida, sendo os catalisadores ácidos mais utilizados, o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico, conduzindo a reação a elevados rendimentos em ésteres alquílicos (99%), porém as reações são lentas, sendo necessárias temperaturas acima de 100 °C e mais de 3 horas de reação. Contudo, a transesterificação ácida é uma excelente via para se produzir biodiesel, a partir de matéria-prima com elevada quantidade de ácidos graxos livres, devido a não formação de emulsões [22].

Com o objetivo de minimizar os problemas relacionados ao processo homogêneo convencional, muitos trabalhos de pesquisa apresentam a catálise heterogênea como um sistema eficiente na reação de transesterificação [16].

O emprego da catálise heterogênea apresenta vantagens dentro as quais pode-se mencionar:

- ✓ não são corrosivos;
- ✓ são ambientalmente mais favoráveis;
- ✓ fáceis de recuperar;
- ✓ podem por isso ser reutilizados;
- ✓ por se tratar de catalisadores sólidos o seu consumo na reação é relativamente baixo em comparação a catálise homogênea;
- ✓ possuem alta seletividade;
- ✓ ciclo de vida podem ser modelada [16].

Por outro lado, uma desvantagem do uso de catalisadores heterogêneos é a formação de 3 fases no meio reacional, o óleo, o álcool e o catalisador, o que limita a difusão e pode diminuir a taxa global da reação, porém com a inserção de co-solventes, como o tetrahidrofurano (THF), o dimetilsulfóxido (DMSO), o n-hexano e o etanol ajudam na miscibilidade do óleo e do metanol aumentando a taxa global da reação. O uso de catalisadores suportados também pode ajudar, pois fornecem maior área específica e poros para as espécies ativas reagirem com as moléculas de triglicerídeos [18].

Lima [43] estudou a transesterificação etílica (óleo/etanol 1:9) da mistura dos óleos de algodão e milho por catálise básica com 2% de MCM-41 e 1% Mo/MCM-41, fazendo uso de dois sistemas: um com sistema de vidraria em refluxo a 70 °C por 5 h, e outro num reator PAAR 4842 a 150 °C por 2 h. Em ambos os sistemas reacionais, não houve conversão em ésteres etílicos,

porém os teores de mono e diglicerídeos foram acrescidos quando utilizado 1-2% Mo/MCM-41.

Kothe [2] estudou a obtenção da peneira molecular MCM-41 através da metodologia descrita por Grün e a metodologia descrita por Cheng, em que apenas ao método descrito por Grün foi adicionado a peneira molecular um expansor (estireno) com o objetivo de aumentar o diâmetro dos poros e a estabilidade da peneira frente a lixiviação. Para o método descrito por Cheng foi realizado o envelhecimento da peneira por 24 horas a temperatura ambiente e direcionado o material resultante a autoclave por 48 horas a 150 °C. As amostras foram utilizadas nas reações de transesterificação sendo caracterizadas com cromatografia, resultando em conversões de 100% em ésteres alquílicos para o método Cheng, para as amostras utilizando o método Grün as conversões foram de 99% na ausência do expansor e 88% na presença do mesmo.

Ranucci [32] utilizando três peneiras moleculares onde uma foi calcinada e impregada com sal inorgânico fluoreto de potássio KF, a segunda apenas calcinada sem a introdução do sal e a terceira sem a impregação do sal e não calcinada. Direcionando estas amostras para a reação de transesterificação com razão óleo/metanol de 1:12. A peneira que foi impregnada resultou em elevada conversão em ésteres metílicos passando de 93%, para o catalisador apenas calcinado não houve conversão e para o terceiro catalisador sendo este a peneira molecular tradicional, ou seja, sem a introdução do sal inorgânico e não calcinada, obteve conversão de 92%.

#### 4. PENEIRAS MOLECULARES

O termo “peneira molecular” foi criado por McBain em 1932, sendo este definido como sólidos porosos capazes de absorver seletivamente moléculas cujo diâmetro cinético permite a entrada nos seus canais. A acessibilidade da peneira molecular na superfície é delimitada em função do diâmetro dos poros [23]. Naquela época, somente duas classes de peneiras moleculares eram conhecidas: as zeólitas e os carvões, sendo ambos microporosos.

As zeólitas cristalinas são aluminossilicatos constituídos de poros e cavidades de dimensões moleculares. Sua descoberta data de 1756 por um mineralista sueco, Alex Cronstedt, que ao encontrar um material poroso denominado estilbita, quando aquecido não perdia sua estrutura cristalina sendo diferente de outros sólidos inorgânicos, apresentando também alta área superficial, propriedades de adsorção, propriedades de troca iônica, centros ativos dentro do sistema de canais e cavidades além de diferentes tipos de seletividade [24, 25].

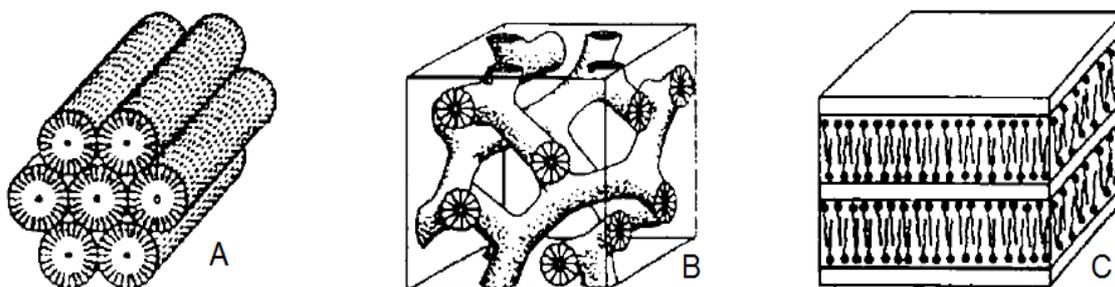
A estrutura das zeólitas apresentam propriedades catalíticas para vários tipos de reações envolvendo hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos, apresentando canais e cavidades com dimensões moleculares variando de 0,3 nm para poros pequenos, até 0,9 nm para classificação de zeólitas de poros grandes.

A partir da descoberta da primeira zeólita natural até à primeira síntese da zeólita sintética em laboratório se passaram quase dois séculos, porém a falta de técnicas apropriadas para caracterização da zeólita recém sintetizada retardava o desenvolvimento desta área. Em 1930 a técnica de difração de raios X por Pauling e Taylor que determinaram a estrutura cristalina da analcita e natrolita impulsionou o desenvolvimento na área de síntese e caracterização dos materiais zeolíticos [24].

Vários estudos foram realizados nos anos seguintes, em 1961 R. M. Barrer e D. J. Denny [24] acrescentaram a síntese de zeólitas cátions alquilamônios com elevadas razões molares Si/Al, onde os produtos foram denominados N-A e N-X porque se tratava de zeólitas A e X, sendo sintetizadas na presença de aminas quaternárias. Em 1990, Yanagisawa e colaboradores [24], sintetizaram a Na-Kanemita, submetendo-a à troca iônica

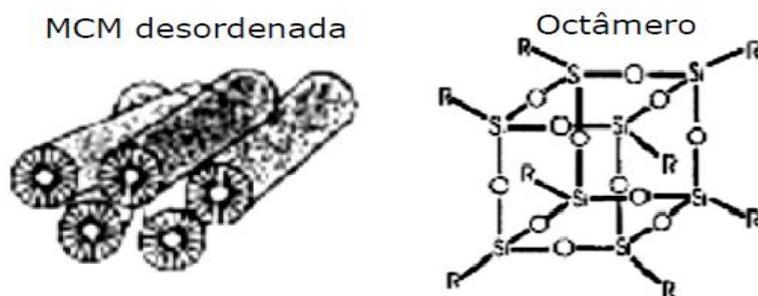
com surfactante catiônico alquiltrimetilamônio, formando uma estrutura hexagonal de canais monodimensionados, onde seus poros tinham diâmetros variáveis e podiam atingir até 4,2 nm. Estes materiais hexagonais, apesar de sua larga distribuição de poros, podem ser considerados precursores dos materiais mesoporosos sintetizados pelos pesquisadores da Mobil Oil em 1992.

Os pesquisadores da Mobil Oil Co [27], desenvolveram assim materiais denominados família M41S que contém silicatos e aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros conhecidos como descritos na Figura 4: a MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal de poros imagem (A); a MCM-48, que possui um sistema cúbico com seus canais interconectados imagem (B); e a MCM-50, que possui característica lamelar imagem (C). Estes materiais apresentam distribuição uniforme de tamanho de poros, na faixa de mesoporos, variando de 2 a 10 nm, sendo a peneira molecular mais pesquisada MCM-41 [26, 27].



**FIGURA 4.** Representação esquemática das estruturas de cristal líquido, (A) MCM-41, (B) MCM-48, (C) MCM-50 [26].

Outras mesofases, embora menos ordenadas e menos estáveis que as apresentadas anteriormente, também podem ser encontradas na família M41S, como a hexagonal desordenada (irregularidade no parâmetro hexagonal) e a do octâmero cúbico que possui caráter instável (Figura 5) [23].



**FIGURA 5.** Peneiras moleculares instáveis [23].

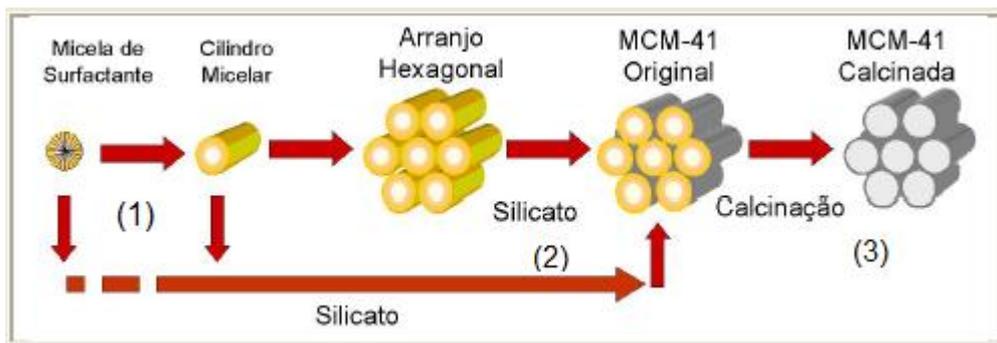
#### 4.1. Mecanismos de Formação da Peneira molecular

##### 4.1.1. Formação da peneira molecular

Segundo cientista da Móbil [26], existem duas rotas possíveis para descrever a formação das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41. A primeira rota seria conhecida como mecanismo de direcionamento por cristal líquido, LCT (*Liquid-Crystal Templating*), onde ânions silicato sofrem polimerização na superfície de micelas do surfactante existente em uma fase de cristal líquido pré-formada. Após a remoção do surfactante, por calcinação ou qualquer outro procedimento de extração, o material mesoporoso é obtido [28].

No segundo mecanismo, o surfactante auto-organiza-se no formato de micelas devido a sua característica hidrofóbica e hidrofílica, onde sua parte hidrofílica fica exposta ao meio reacional (água) e hidrofóbica se enclausurará em seu meio devido a sua característica apolar com o meio reacional, formando micelas [21].

As micelas do tensoativo se agrupam em cilindros micelares e por fim em um ordenamento hexagonal antes de serem encapsuladas por espécies inorgânicas, assim os ânions de silicato presentes no meio interagem com os grupamentos catiônicos do tensoativo e se condensam nas paredes das micelas. Com o processo de calcinação, o surfactante é removido do interior dos poros formando cilindros de sílica de forma hexagonal, conforme se pode verificar na Figura 6[28].



**FIGURA 6:** Possíveis mecanismos para a formação da MCM-41. (1) fase cristal líquido forma-se inicialmente. (2) os ânios silicato interagem inicialmente com as micelas do surfactante. (3) Peneira molecular sintetizada e isenta do surfactante [44].

#### 4.1.2. Reagentes

A síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41 envolve os seguintes reagentes:

**Fonte de silício:** tem como função servir de unidade de construção das paredes do material mesoporoso. As fontes mais conhecidas são: sílica pirolisada, tetraetil ortossilicato (TEOS), silicato de sódio, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal. A cinética da solubilização dos materiais é muito importante, pois a construção da fase mesoporosa depende da disponibilidade das espécies monoméricas ou oligoméricas de silicato pela fonte de sílica, determinando o grau de organização do material final, o tempo e a temperatura de síntese [29].

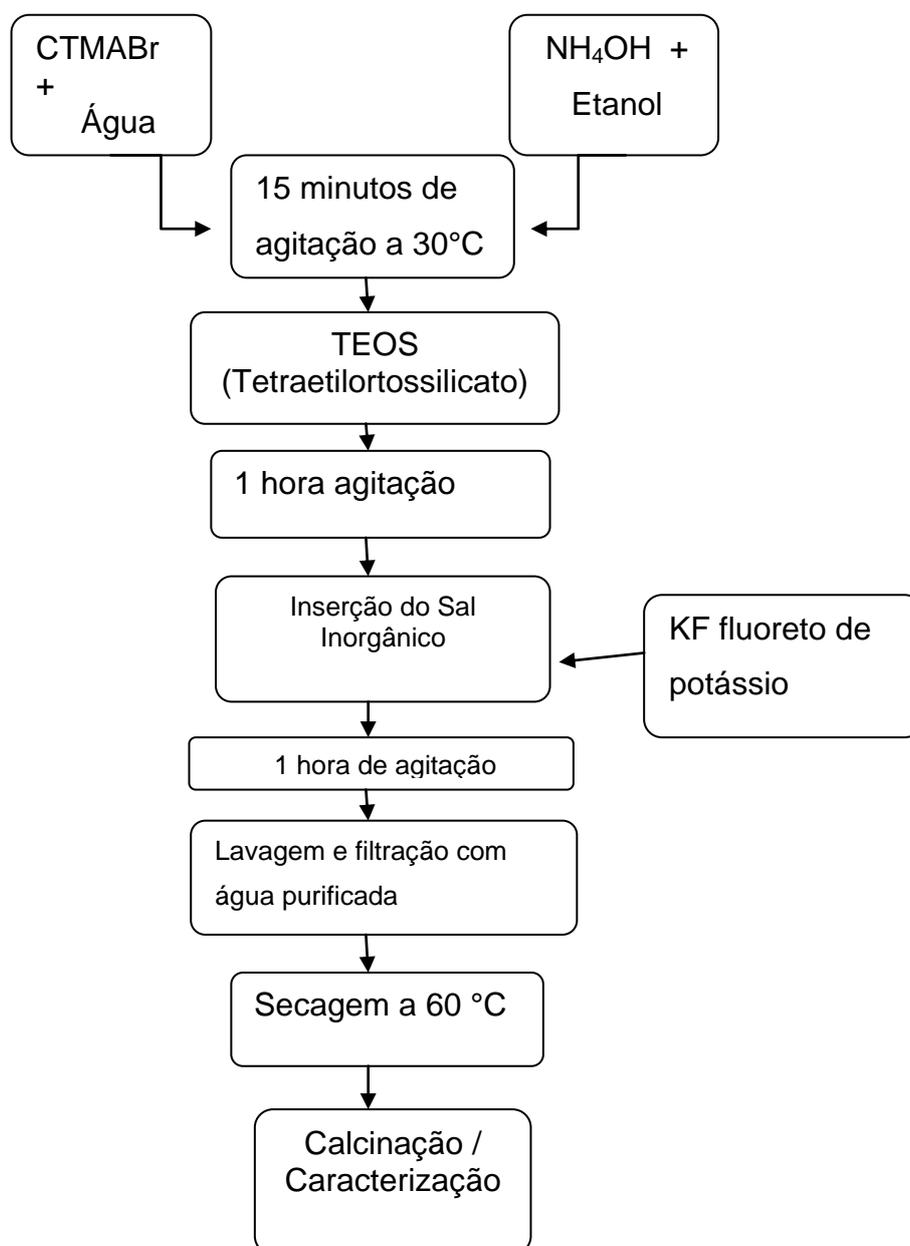
**Surfactante:** são moléculas que apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas, que em concentrações adequadas formam as micelas que servem como direcionadores na formação da estrutura dos mesoporos [29].

**Fonte de Hidroxila:** podem ser várias bases orgânicas ou inorgânicas. O hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), por exemplo, além de fornecer hidroxilas para o meio reacional, o seu cátion orgânico auxilia na formação das unidades básicas de construção de sílica. Pode-se usar também o EtOH como fonte de  $\text{OH}^-$  [29].

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Síntese da Peneira Molecular

A síntese das peneiras moleculares MCM-41 foi realizada através do método descrito por Grün e colaboradores [31]. Este método ocorre em temperatura ambiente e em menor tempo possuindo assim uma excelente reprodutibilidade. A Figura 7 representa o esquema de síntese utilizado.



**FIGURA 6.** Esquema do processo de síntese da KF/Si-MCM-41 pelo Método Grün modificado [31].

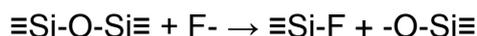
O meio reacional foi composto por brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) – 99%, água ultra-purificada (meio reacional para formação das micelas), hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) – 28% (agente mineralizante), tetraetilortosilicato (TEOS) – 98% como fonte de sílica, etanol absoluto (EtOH) – 95% como co-solvente do TEOS e fluoreto de potássio (KF) 98% (m/m).

O CTMABr foi dissolvido em água ultra-purificada, em seguida uma solução de álcool etílico/NH<sub>4</sub>OH foi adicionada a mistura agitando por 15 minutos a 30 °C, formando as micelas e posteriormente os cilindros micelares. Na sequência, o TEOS foi adicionado ao meio reacional permanecendo por 1 hora em agitação, interagindo ao surfactante pela parte hidrofílica.

Após uma hora de reação foi adicionado o fluoreto de potássio (KF) em porcentagens variadas para cada reação, variando em 5, 10 e 25% de KF (m/m) para cada síntese, permanecendo por agitação por mais 1 hora. Em sequência, o gel foi filtrado e lavado com 400 mL de água ultra-purificada e seco em estufa a 60 °C por 48 horas.

#### 5.1.1. Introdução do Fluoreto de Potássio KF a síntese do catalisador

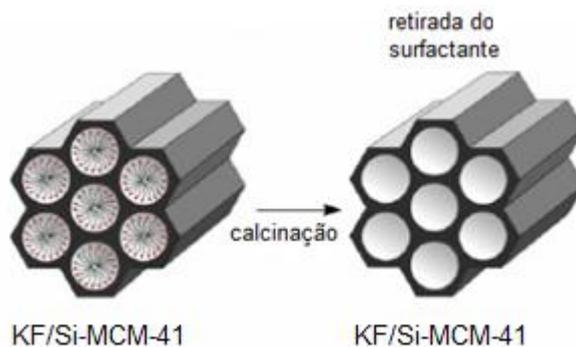
Neste trabalho foi realizada a incorporação de um sal inorgânico, o fluoreto de potássio (KF) a síntese da peneira molecular, com o intuito de substituir o CTA<sup>+</sup> que apresenta um elevado custo e é de fácil lixiviação, desenvolvendo um novo catalisador básico com maior estabilidade na reação de transesterificação. Durante o processo da síntese o sal inorgânico pode promover um ataque dos seus íons ao silício presente na estrutura do material, resultando na formação de ligações Si-F [47], isso ocorre devido à similaridade dos raios atômicos, onde o íon flúor ( $r_{F^-}=1,33 \text{ \AA}$ ) pode substituir o íon oxigênio ( $r_{O^{2-}}=1,32 \text{ \AA}$ ), provocando quebra de ligações devido à sua monovalência [30]:



Os sítios ativos básicos quando gerados, correspondem aos oxigênios (com carga negativa) localizados nas proximidades dos íons fluoreto, sendo que a presença dos cátions K<sup>+</sup> distribuídos ao redor dos sítios ativos é determinante para gerar a basicidade do catalisador [7].

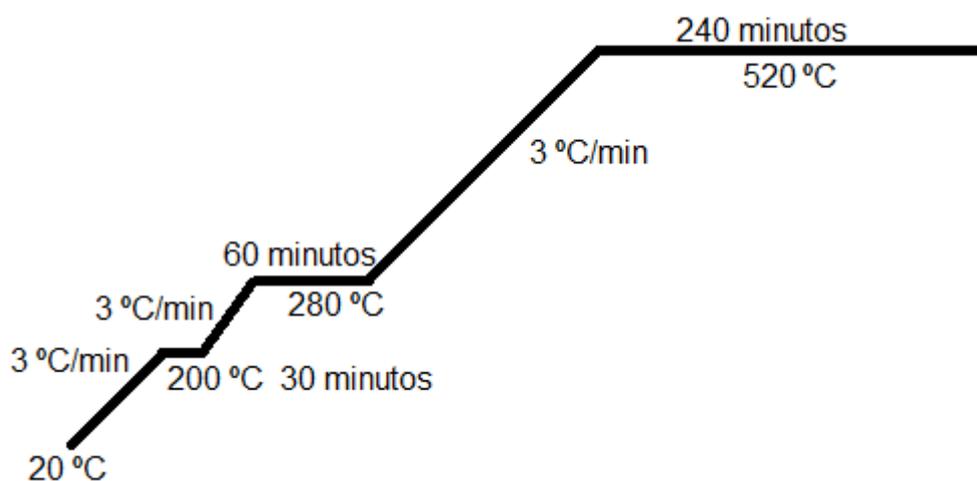
### 5.1.2. Calcinação

A eliminação das fases orgânicas das amostras de MCM-41 foi feita por calcinação [28]. (Figura 8).



**Figura 7.** Imagem 3D de uma molécula do catalisador KF/Si-MCM-41 recém formada e após calcinação[28].

O método de calcinação empregado neste estudo foi o seguinte: em uma mufla com programação de tempo e temperatura, as amostras obtidas foram aquecidas em condições estáticas a 520 °C por 4 horas, sendo o aquecimento feito a 3 °C/min, tornando-se estável em patamares 30 minutos, uma hora e quatro horas, (Figura 9).



**FIGURA 9:** Rampa de Aquecimento para a retirada do surfactante.

## 5.2. Ensaio para a determinação da basicidade

Tanto a atividade catalítica do sólido básico como a sua seletividade para o produto desejado depende, entre outros fatores, das propriedades básicas do catalisador. As propriedades básicas podem ser avaliadas qualitativa e quantitativamente por diferentes métodos de caracterização. Nesta seção encontram-se descritos alguns dos métodos de caracterização das propriedades básicas dos sólidos [33].

### 5.2.1. Análise qualitativa da basicidade dos catalisadores

Realizou-se a análise qualitativa dos sítios ativos básicos dispersos na superfície dos diferentes catalisadores, sendo utilizado para a determinação os seguintes indicadores: amarelo dimetil ( $pK_{BH}= 3,3$ ), vermelho neutro ( $pK_{BH}= 6,8$ ), azul de timol ( $pK_{BH}= 8,8$ ), fenolftaleína ( $pK_{BH}= 9,8$ ), 2,4 dinitroanilina ( $pK_{BH}= 15$ ) e 4-nitroanilina ( $pK_{BH}= 18,4$ ). Inicialmente pesou-se aproximadamente 25 mg dos catalisadores, adicionou-se 1 mL de indicador na concentração 0,1% em metanol. A mistura foi agitada por 15 minutos em incubadora Shaker com velocidade de 240 rpm. Observou-se a coloração do catalisador e da solução depois de 24 horas em repouso.

### 5.2.2. Análise quantitativa da basicidade dos catalisadores

Este ensaio foi realizado por titulação com uma solução de ácido benzóico 0,01 mol/L em metanol. Inicialmente pesou-se 0,15 g de cada amostra do catalisador, adicionou-se 2 mL de solução indicadora com concentração 0,1 mg/mL em metanol. Esta mistura foi agitada durante 30 minutos em incubadora Shaker, com velocidade de 230 rpm. Em seguida realizou-se as titulações com ácido benzóico para cada um dos indicadores. Vale ressaltar que as titulações foram realizadas em triplicada, utilizando as médias dos ensaios.

## 5.3. Caracterização dos Catalisadores

I) *Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)*: realizou-se a pré-ativação das amostras a 200 °C por 4 horas. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Quantachrome Surface Area Analyzer. Este método baseia-se na determinação do volume de N<sub>2</sub> adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressão de até 2 atm e pressões relativas ( $p/p_0$ )  $\leq 0,3$  [34]. Adicionalmente, a técnica permitiu identificar o tipo de estrutura porosa predominante nos catalisadores obtidos, e ainda, determinar o volume de poros.

II) *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*: a microscopia eletrônica de varredura possibilita a análise morfológica de materiais, distribuição das partículas e o tamanho das partículas dos materiais formados [35].

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440, com sistema de EDS acoplado.

As amostras foram suspensas em metanol e depositadas sob um porta amostra, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície. As imagens foram obtidas com aumentos entre 15.000X e 30.000X.

III) *Espectroscopia no Infravermelho (IV)*: as análises foram feitas no equipamento de Infravermelho, FTIR-Thermo electron corporation Nicolet IR 200 FT-IR, região de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, em modo transmissão, com 32 acumulações, resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros obtidos devem evidenciar bandas correspondentes às vibrações das ligações químicas existentes na rede do material, podendo evidenciar a natureza dos sítios ativos dispersos na estrutura dos catalisadores.

IV) *Difratometria de raios X (DRX)*: a técnica de difração de raios X foi empregada com o intuito de determinar as fases cristalinas do material sólido e de sua cristalinidade (grau de organização dos cristalitos), visto que cada fase cristalina possui sinais de difração de raios X característicos e regulares [6]. Fazendo-se uso de um Difratômetro Rigaku Multiflex (radiação de Cu K $\alpha$ , 40 kV-40 mA), com base no método do pó, realizou-se a varredura das amostras no intervalo de  $1,5^\circ < 2\theta < 90^\circ$  com velocidade de 1°/min.

#### 5.4. Teste Catalítico - Transesterificação

Após a síntese para a obtenção dos catalisadores, estes foram utilizados em testes catalíticos na reação de transesterificação. Empregou o óleo de soja refinado, o metanol e o catalisador inserido-os em um reator de aço inox de 50 cm<sup>3</sup> com registro de pressão autógena, o qual foi mantido submerso em banho de óleo.

Os parâmetros reacionais foram divididos de três formas: os descritos como (A) foram obtidos através das análises de Ranucci [32] e os parâmetros (B) e (C) através do trabalho de Pereira [23] observado na Tabela 1. Neste trabalho foi utilizada a razão molar óleo/álcool de 1:12.

**TABELA 1.** Parâmetros reacionais para a reação de transesterificação.

	(A) Parâmetro reacional	(B) Parâmetro reacional	(C) Parâmetro reacional
Temperatura de reação	70 °C	120 °C	120 °C
Tempo de reação	1 hora	3 horas	3 horas
% de catalisador	5%	5%	10%

Decorrido o tempo para as reações, o reator foi retirado do banho de óleo e resfriado até temperatura ambiente.

O material obtido levado a centrífuga por 15 minutos a 3000 rpm para promover a separação da fase glicérica, catalisador e ésteres metílicos através da densidade. A fase superior com coloração amarela foi retirada e inserida em um novo tubo contendo sulfato de sódio anidro e direcionada novamente a centrífuga por 10 minutos a 3000 rpm, após a retirada da parte líquida inserindo-a em um béquer com n-heptano, sendo a mistura aquecida até 105 °C para retirar o metanol residual e do n-heptano por evaporação.

O material obtido foi analisado por Cromatografia de permeação em gel (CPG).

#### 5.4.1. Caracterização dos ésteres metílicos

Cromatografia de permeação em gel (GPC), uma técnica cromatográfica que separa as moléculas dissolvidas com base no seu tamanho, à medida que a amostra é separada e eluída da coluna, ela pode ser caracterizada por um único detector de concentração ou por uma série de detectores [36]. O equipamento utilizado foi GPC Waters com injetor Autosampler 2707, Refractive Index Detector Waters 2414.

#### 5.4.2. Ensaio de lixiviação dos catalisadores

O ensaio para a lixiviação dos catalisadores foram realizados para verificar se houve perda mássica do catalisador em meio reacional e assim estimar a contribuição homogênea do catalisador na reação.

Neste ensaio, pesou-se cerca de 1,20 - 1,39 g aproximadamente de cada catalisador, sendo colocados em um envelope feito de papel filtro quantitativo fechado com "clips". Posteriormente, as amostras foram inseridas em um aparelho de refluxo (soxhlet) por 10 horas, em contato com 150 mL de metanol. Após as 10 horas de refluxo, as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 48 horas. Pesaram-se novamente as amostras para a avaliação da perda mássica dos catalisadores.

O metanol foi desprezado. A presença de espécies lixiviadas pode ser determinada pela diferença de massa dos catalisadores envolvidos.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos na síntese, caracterização e avaliação catalítica dos catalisadores. Para efeito de comparação foram utilizadas amostras de peneira molecular mesoporosa MCM-41 calcinada com porcentagens de fluoreto de potássio (KF) de 5, 10, 25% e uma amostra isenta de KF, avaliando os resultados obtidos com relação ao catalisador sintetizado neste estudo.

### 6.1. Determinação da Basicidade dos Catalisadores

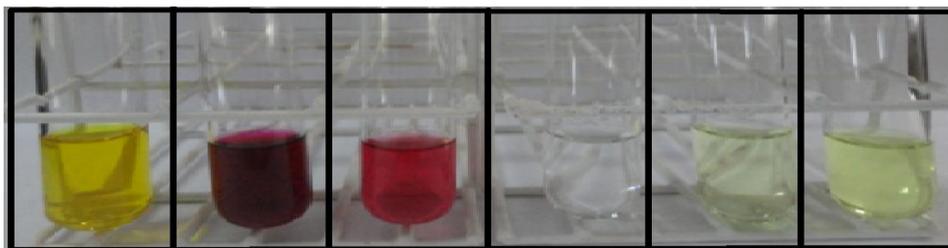
#### 6.1.1. Análise qualitativa da basicidade dos catalisadores

Através dos indicadores descritos por Hammett a análise qualitativa da basicidade do catalisador recém sintetizado, teve o intuito de por meio da visualização da mudança de coloração a presença de sítios básicos, onde com o aumento da intensidade da cor tem-se um aumento na basicidade do catalisador [11]. Na Tabela 2 estão descritas as cores esperadas em meio ácido e básico para os indicadores de Hammett utilizados.

**TABELA 2.** Coloração dos Indicadores de Hammett em meio ácido ou básico.

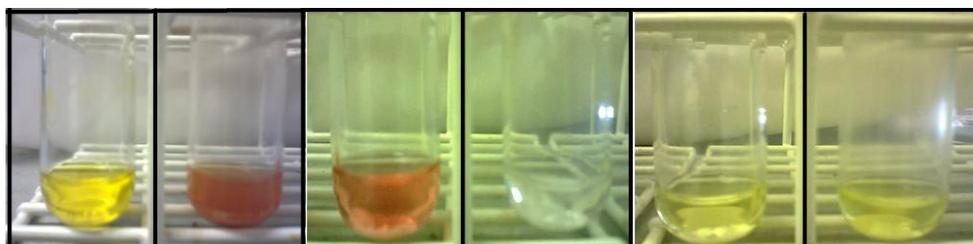
Indicadores	Meio ácido	Meio básico
Amarelo dimetil ( $pK_{BH}=3,3$ )	Vermelho	Amarelo
Vermelho neutro ( $pK_{BH}=6,8$ )	Vermelho	Amarelo
Azul de timol ( $pK_{BH}=8,8$ )	Amarelo	Azul
Fenolftaleína ( $pK_{BH}=9,8$ )	Incolor	Rosa
2,4-Dinitroanilina ( $pK_{BH}=15$ )	Amarelo	Vermelho
4-nitroanilina ( $pK_{BH}=18,4$ )	Amarelo	Laranja

A análise foi realizada com a solução metanólica do indicador e os padrões, que são constituídos de solução indicadora. Na Figura 10 é possível observar a coloração das soluções dos padrões utilizados.

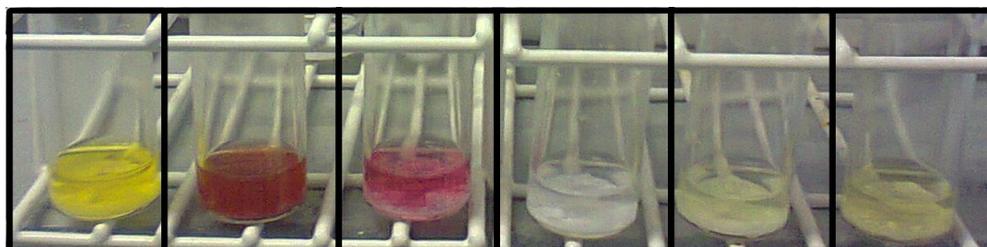


**FIGURA 8.** Indicadores usados na análise qualitativa de basicidade na ordem: amarelo dimetil, vermelho neutro, azul de timol, fenolftaleína, 2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina.

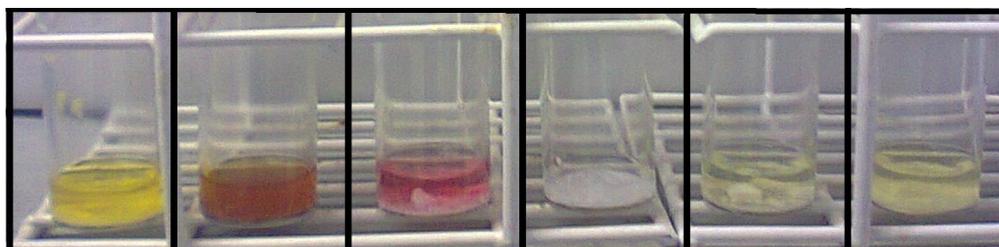
Nas Figuras 11, 12, 13, 14 e 15 as ordens das amostras analisadas nos tubos de ensaio são: KF-5%, KF-10%, KF-25%, isenta de KF calcinada e isenta de KF não calcinada, respectivamente.



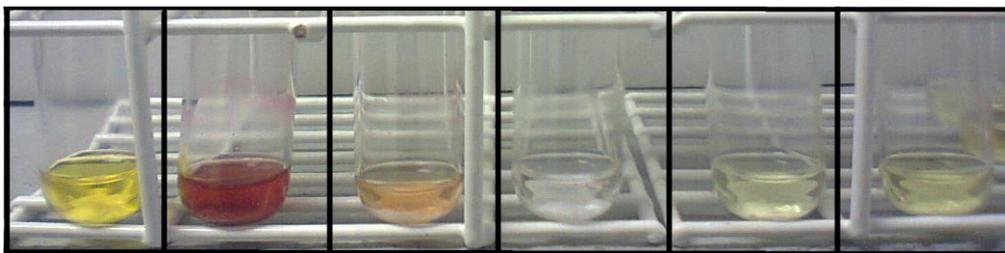
**FIGURA 9.** Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular KF/Si-MCM-41 na porcentagem de 5% de KF, na presença dos indicadores de Hammett.



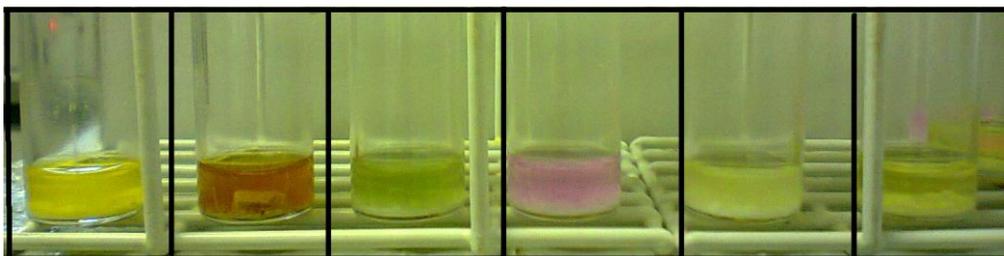
**FIGURA 10.** Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular KF/Si-MCM-41 na porcentagem de 10% de KF, na presença dos indicadores de Hammett.



**FIGURA 11.** Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular KF/Si-MCM-41 na porcentagem de 25% de KF, na presença dos indicadores de Hammett.



**FIGURA 12.** Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular Si-MCM-41 isenta de KF calcinada, na presença dos indicadores de Hammett.



**FIGURA 13.** Análise qualitativa da basicidade da peneira molecular Si-MCM-41 isenta de KF não calcinada, na presença dos indicadores de Hammett.

No teste com o catalisador com 5% de KF (Figura 11), nota-se a coloração amarela no primeiro indicador (Amarelo dimetil), denotando os sítios básicos deste catalisador na faixa de  $pK_{BH} = 3,3$ .

Para o segundo indicador (Vermelho neutro) houve uma turbidez entre as colorações amarelo para sítios básicos e vermelho para sítios ácidos, sendo assim pode-se considerar que os sítios básicos do catalisador com 5% de KF inserido em sua síntese possua sítios básicos entre  $pK_{BH} = 3,3$  e  $pK_{BH} = 6,8$ .

Para o terceiro indicador (Azul de timol) houve uma diminuição da tonalidade natural do indicador não promovendo alteração da cor para caracterizar sítios básicos ou ácidos.

Para o quarto indicador (Fenolftaleína) permaneceu-se com a coloração incolor, denotando assim a presença de sítios ácidos no catalisador para a faixa de  $pK_{BH} = 9,8$ . Por fim para o quinto e sexto indicador (2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina) percebe-se uma coloração amarela límpida a mesma identificada na Figura 10. Portanto com os resultados percebe-se que as amostras não possuem sítios básicos em  $pK_{BH} = 15$  e  $pK_{BH} = 18,4$ .

O catalisador com 10% de KF, (Figura 12) e o catalisador com 25% de KF, (Figura 13) possuem as mesmas colorações do catalisador da Figura 11, podendo considerar assim que tanto o catalisador com 5%, 10% de KF e 25% de KF possuem sítios básicos entre  $pK_{BH} = 3,3$  e  $pK_{BH} = 6,8$ , devido a igualdade das colorações apresentadas.

Para a análise com a peneira molecular Si-MCM-41, passando para a coloração avermelhada com valor de  $pK_{BH}$  6,8. Ainda é possível observar que no terceiro indicador (Azul de calcinada, (Figura 14), nota-se que houve uma variação no segundo indicador timol), houve também uma variação na coloração a ser considerada, passando de vermelho para um amarelo claro, para o quarto indicador (fenolftaleína) permaneceu-se incolor observando assim a presença de sítios ácidos para este catalisador. Sendo assim, pode-se considerar que os sítios ácidos da peneira molecular Si-MCM-41 calcinada possui valores de  $pK_{BH}= 6,8$  ,  $pK_{BH}= 8,8$  e  $pK_{BH}= 9,8$ . Para os indicadores 2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina não houve variação na coloração.

Para a análise com a peneira molecular Si-MCM-41 não cal, (Figura 15), nota-se que houve variações da coloração da amostra para duas faixas de  $pK_{BH}$  ficando entre  $pK_{BH}= 8,8$  e  $pK_{BH}= 9,8$ , correspondendo assim que a amostra de peneira molecular não calcinada apresenta sítios ativos básicos entre  $pK_{BH}= 8,8$  e  $pK_{BH}= 9,8$ .

Nas análises qualitativas os indicadores 2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina, não houve resultado positivo da basicidade dos catalisadores para a presença de sítios básicos em nenhuma amostra, sendo por este motivo excluído das análises quantitativas seguintes.

#### 6.1.2. Análise quantitativa da basicidade dos catalisadores

Após análise qualitativa da basicidade do catalisador a fim de conhecer em quais porcentagens de fluoreto de potássio (KF) na amostra, apresentará sítios ativos básicos e em qual  $pK_{BH}$  se encontravam. Foi realizada a análise quantitativa da basicidade com o objetivo de determinar o número de sítios ativos básicos dispersos na superfície dos catalisadores, utilizando a titulação de uma solução contendo 0,01 mol/L de ácido benzóico em metanol, com os indicadores de Hammett.

Para os cálculos quantitativos foram utilizadas as equações:

$$C_H^+ = C_{ab} * V_g \quad (1)$$

$$B = \frac{C_H^+}{M} \quad (2)$$

Onde:

$CH^+$  = Quantidade de matéria de ácido no volume de solução usado na titulação (em mol.L<sup>-1</sup>).

$C_{ab}$  = Concentração da solução de ácido benzóico em metanol (em mol.L<sup>-1</sup>).

$V_g$  = Volume de solução gasta na titulação (em L).

$M$  = Massa da amostra a ser determinada a basicidade (em g).

$B$  = Basicidade da amostra (dada em mmol/g).

Os resultados estão descritos na Tabela 3, onde a basicidade de cada amostra e a quantidade de sítios ativos básicos totais estão apresentados.

**TABELA 3.** Basicidade e sítios básicos totais dispersos na superfície dos catalisadores.

Catalisadores (mmol/g)	Amarelo Dimetil (pK <sub>BH</sub> =3,3)	Vermelho Neutro (pK <sub>BH</sub> =6,8)	Azul de Timol (pK <sub>BH</sub> 8,8)	Fenolftaleína (pK <sub>BH</sub> =9,8)	Basicidade Total
KF/Si-MCM-41 5% KF	–	0,0214	–	–	0,0214
KF/Si-MCM-41 10% KF	–	0,0133	–	–	0,0133
KF/Si-MCM-41 25% KF	–	0,0714	–	–	0,0714
Si-MCM-41 Calcinada	–	0,0122	–	–	0,0122
Si-MCM-41 não calcinada	–	0,4667	0,1301	–	0,5968

As análises para os indicadores 2,4 Dinitroanilina (pK<sub>BH</sub>= 15) e o 4-nitroanilina (pK<sub>BH</sub>= 18,4) não foram realizados devido a resultados negativos nas análises qualitativas realizadas anteriormente.

A amostra de Si-MCM-41 não calcinada apresentou um número maior de sítios ativos básicos totais na faixa de pK<sub>BH</sub>= 6,8 e pK<sub>BH</sub>= 8,8 e com uma maior intensidade, isso devido a presença do surfactante que fornece força básica para este catalisador, resultando em um maior quantidade em mmol/g para sítios básicos totais.

A amostra KF/Si-MCM-41 5% KF possui sítios ativos básicos no pK<sub>BH</sub>= 6,8 com uma intensidade de 0,0214 mmol/g sendo considerado um valor baixo, porém a amostra com 10% de KF apresentou valores ainda inferiores

a este, sendo considerado que para esta análise, possui um erro embutido de mais ou menos 0,01 mmol/g, onde pode-se considerar que as amostras de 5%, 10% e não KF possuam praticamente a mesma quantidade de sítios ativos básicos.

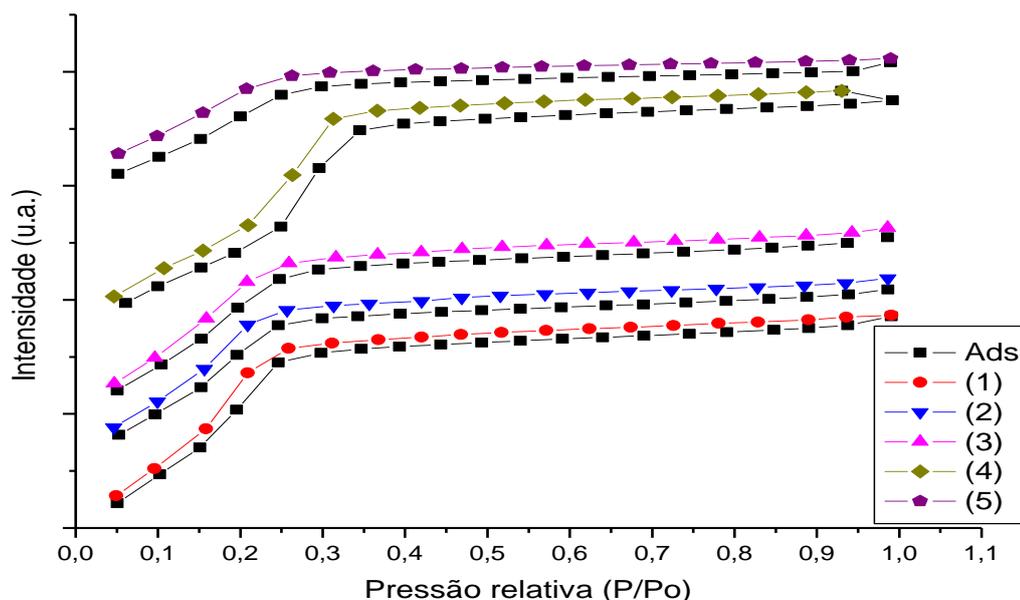
Para a amostra KF/Si-MCM-41 25% KF nota-se uma intensidade maior na faixa de  $pK_{BH} = 6,8$  (vermelho neutro) se comparado com as amostras 5 e 10% de KF, caracterizando assim uma maior quantidade de sítios ativos básicos para esta amostra.

## 6.2. Caracterização dos Catalisadores

### 6.2.1. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)

A adsorção é um fenômeno de superfície decorrente da aderência de moléculas de um componente presente em uma fase fluida (líquida ou gasosa) sobre a superfície de um sólido. O material sólido capaz de ser adsorvido é chamado de adsorvente, enquanto o material da fase fluida é denominado adsorvato. Esta aderência se dá por vários tipos de forças químicas, tais como ligações de hidrogênio, interações de dipolo-dipolo e forças de Vander Waals, sendo esta finalizada quando a taxa de adsorção, ou seja, o depósito das camadas de nitrogênio na superfície do sólido poroso, ser igual a taxa da reação inversa (dessorção) [37].

Os materiais obtidos foram classificados como uma mescla do tipo V e I, ilustrado na Figura 16, onde a linha de adsorção possui uma grande elevação na marca de baixas pressões, sendo característico de materiais microporosos porém com uma pequena histerese característico de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Após a histerese, a isoterma permanece praticamente constante.



**FIGURA 14.** Isotermas dos catalisadores com 5 % KF (1), 10 % KF (2), 25 % KF (3), isenta de KF calcinada (4) e isenta de KF não calcinada (5).

Para a amostra 5 nota-se que não houve formação da histerese fechada. Isso se dá ao fato de que a maioria dos poros estão fechados devido a presença do surfactante introduzido a síntese do catalisador. Com isso, o nitrogênio tende a se perder dos poros onde já se prenderam ou simplesmente não interagir com o catalisador.

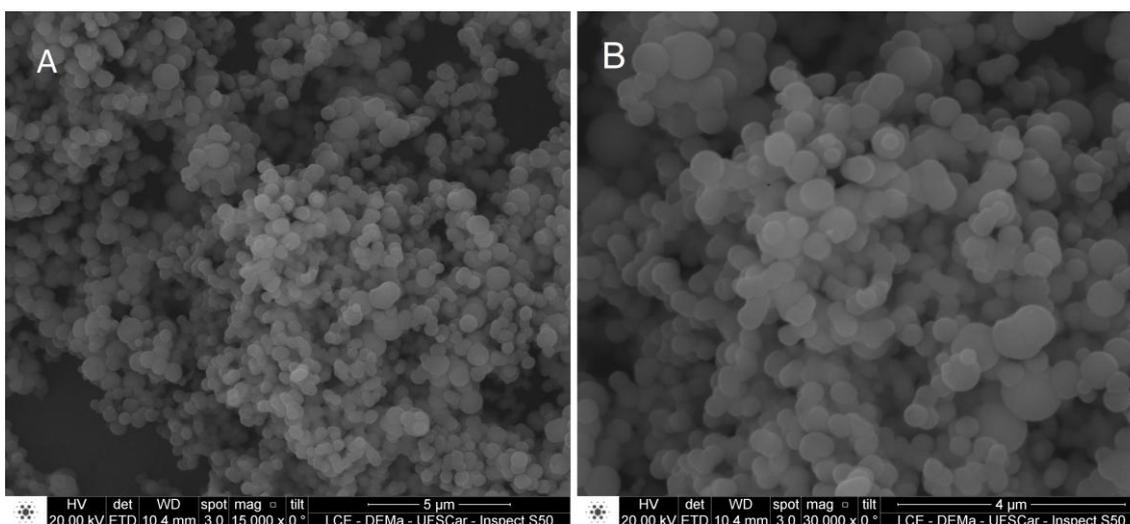
**TABELA 4.** Propriedades texturais das amostras de KF/Si-MCM-41.

Catalisador	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro (cc/g)
KF/Si-MCM-41 5%	1132	10,17	0,57
KF/Si-MCM-41 10%	1071	10,19	0,54
KF/Si-MCM-41 25%	966	10,27	0,49
Si-MCM-41- ã KF cal	1217	12,32	0,74
Si-MCM-41- ã KF ã cal	715	9,76	0,34

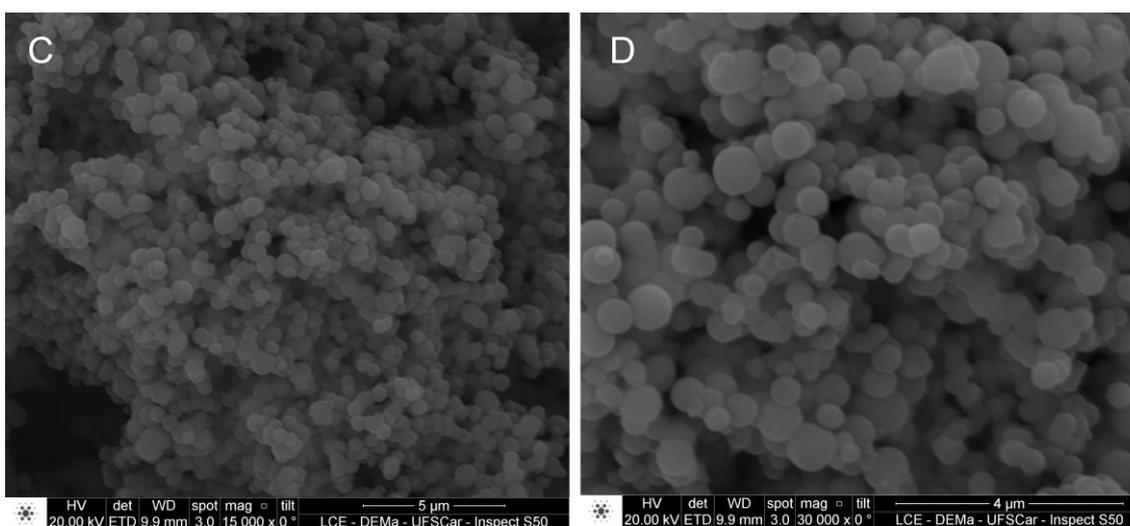
Observando a Tabela 4, nota-se que quanto maior a quantidade de KF introduzido a síntese, menor a área superficial deste catalisador diminuindo também o volume de poros, correspondendo a uma ligação bem sucedida do sal inorgânico à peneira mesoporosa, porém ainda sem quantificações.

### 6.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

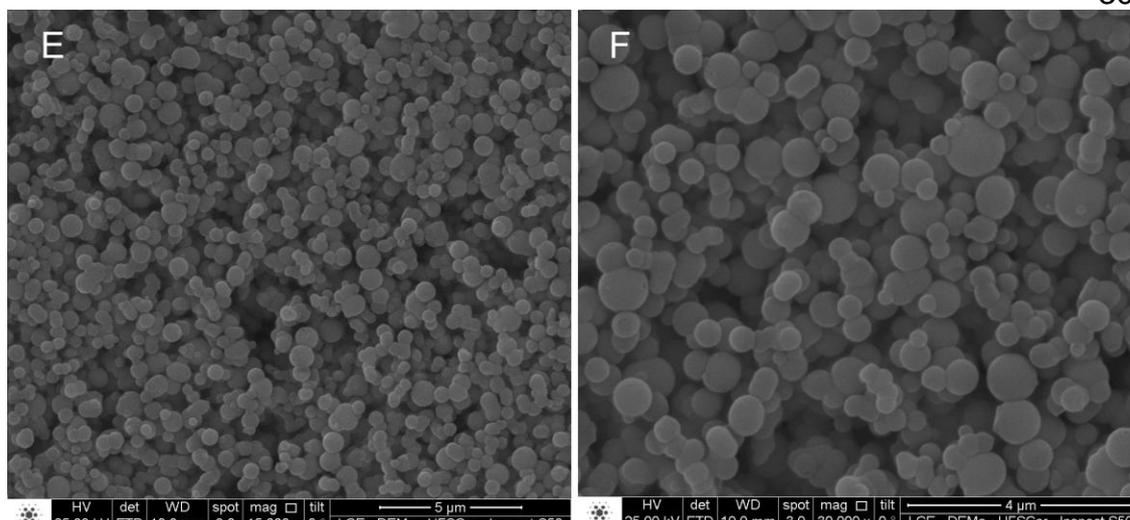
Nota-se que para as amostras com a introdução do fluoreto de potássio diretamente a síntese e a amostra da peneira molecular calcinada não ocorreu um distúrbio na morfologia da peneira molecular logo que nas imagens das Figuras 17, 18, 19 e 20, observa-se as partículas esféricas, com distribuição homogênea e com diâmetro médio abaixo de  $1\ \mu\text{m}$ .



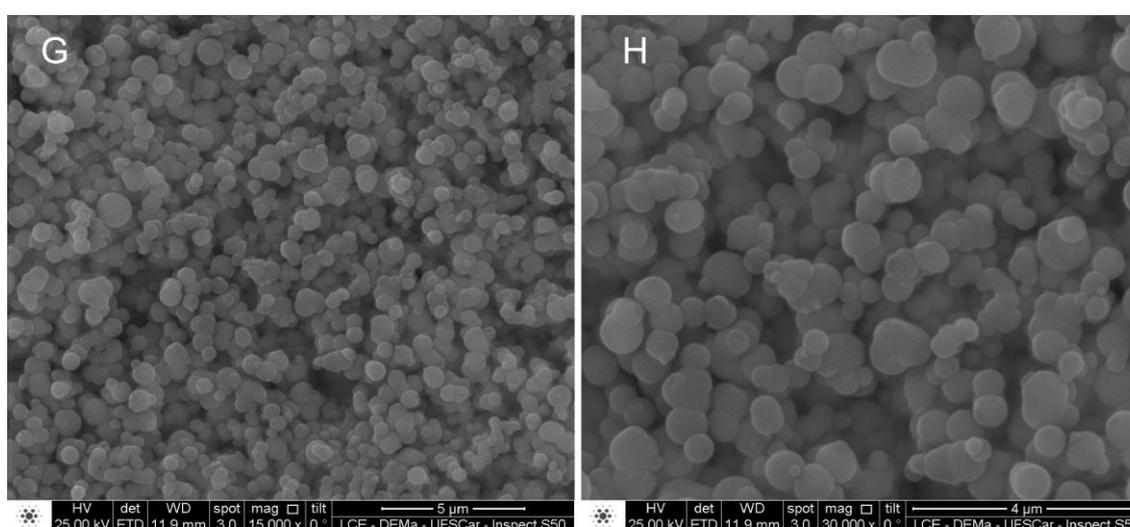
**FIGURA 15.** Catalisador com 5% de KF (A) ampliação de 15000X, (B) ampliação de 30000X.



**FIGURA 16.** Catalisador com 10% de KF (C) ampliação de 15000X, (D) ampliação de 30000X.



**FIGURA 17.** Catalisador com 25% de KF (E) ampliação de 15000X, (F) ampliação de 30000X.



**FIGURA 18.** Catalisador isenta de KF calcinada (G) ampliação de 15000X, (H) ampliação de 30000X.

Através do equipamento (MEV), obteve-se a percentagem dos elementos encontrados no material sólido, sendo realizado a análise semi-quantitativa das amostras (EDS). Na Tabela 5 observam-se os resultados.

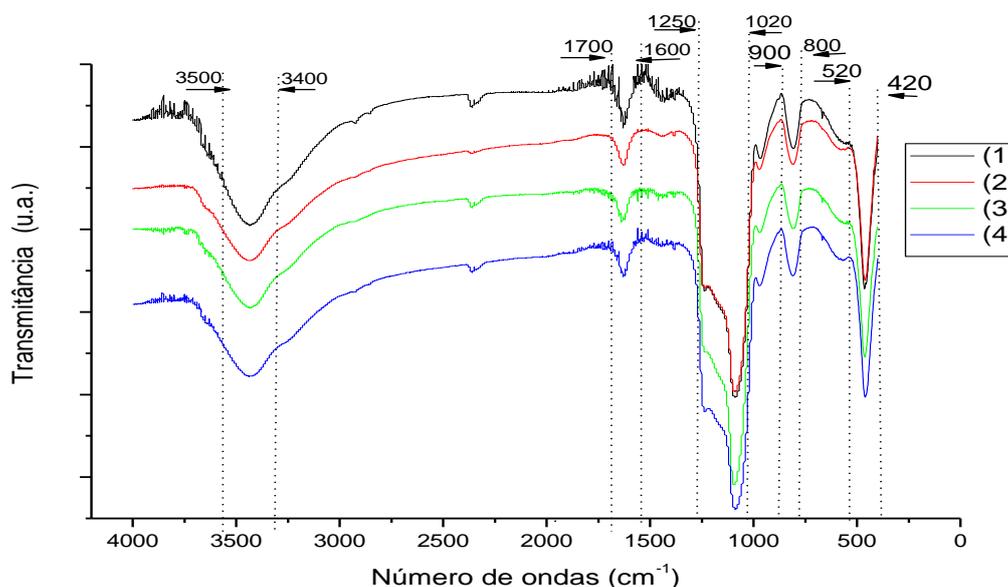
**TABELA 5.** Análise semi-quantitativa (EDS) das amostras.

Amostras	% em massa				
	Si	O	K	F	Total
KF/Si-MCM-41 5%	35	65	-	-	100
KF/Si-MCM-41 10%	37	63	-	-	100
KF/Si-MCM-41 25%	40	56	4,0	-	100
Si-MCM-41 ñ KF cal	40	60	-	-	100

Observa-se que para as amostras de 5% KF/Si-MCM-41 e 10% KF/Si-MCM-41 não há presença do sal inorgânico, compreendendo que pode ter havido perda durante as lavagens do catalisador recém sintetizado. Para a amostra 25% KF/Si-MCM-41 nota-se que de todo o material direcionado a análise a percentagem correspondente do elemento potássio (K) quantificou apenas 4%, ou seja dos 25% de sal inorgânico inserido a síntese, tendo em vista a proporção de (K) neste sal, 0,09058 g foi perdido e apenas 0,03502 g quantificado indicando que ocorreu perda parcial do sólido também devido as lavagens do catalisador.

### 6.2.3. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho revelam as características que se espera de um material mesoporoso sem a presença do surfactante apresentando bandas na região de 400-3500  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 21).



**FIGURA 19.** Espectros de infravermelho das amostras KF/Si-MCM-41 em porcentagem de KF 5% amostra (1), 10% amostra (2), 25% amostra (3) e Si-MCM-41 calcinada amostra (4).

Na região de 420-520  $\text{cm}^{-1}$  ocorre uma deformação do modo de vibração da ligação O-Si-O, para as bandas na região compreendida entre 500 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , características das vibrações fundamentais de rede, típicas de materiais silícios devido às ligações Si-O-Si [24].

Observa-se uma banda larga de 1020-1250  $\text{cm}^{-1}$  que se refere ao estiramento assimétrico de Si-O-Si. Esta banda é composta por outras bandas, uma principal em 1075  $\text{cm}^{-1}$ , e outra em 1234  $\text{cm}^{-1}$  que fica menos resolvida quando os materiais são calcinados porque a banda 1075  $\text{cm}^{-1}$  desloca-se na direção de maiores números de onda [24].

Para a banda correspondente a faixa de 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  esta corresponde a ligações O-H da água, causada pela presença de umidade na amostra. E a última banda compreendida entre 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  é a região onde ocorre o estiramento das ligações O-H dos grupos silanóis e também ocorre a presença de água adsorvida [28].

Tanto na amostra calcinada como na modificada observa-se a ausência das bandas compreendidas entre 2750 e 2900  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao surfactante (removido em ambos os casos por calcinação).

Não sendo possível observar às bandas correspondentes as ligações KF-SiO<sub>2</sub>.

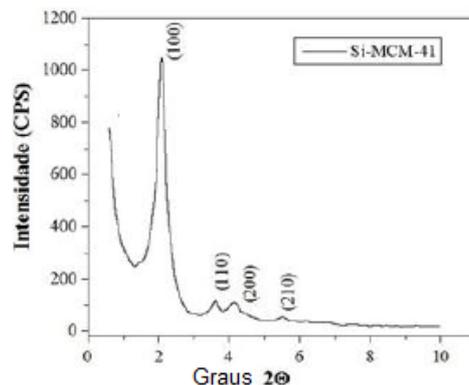
#### 6.2.4. Difratomia de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X fornece informações quanto a qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes em uma amostra, pois cada espécie mineral cristalina pura ou em misturas mais ou menos complexas possui um modelo de difração específico que o identifica [39].

A posição angular dos picos depende das fases cristalinas constituintes da amostra. As intensidades dos picos estão relacionadas com a abundância de cada fase na amostra. As larguras dos picos estão relacionadas com o tamanho de cristalitos, com os defeitos de rede e com a ótica do difratômetro utilizado nas medidas [40].

Os padrões de DRX da MCM-41 calcinada normalmente apresentam três picos característicos, um com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuída às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito pelos pesquisadores da Mobil Co. [41]. Os picos

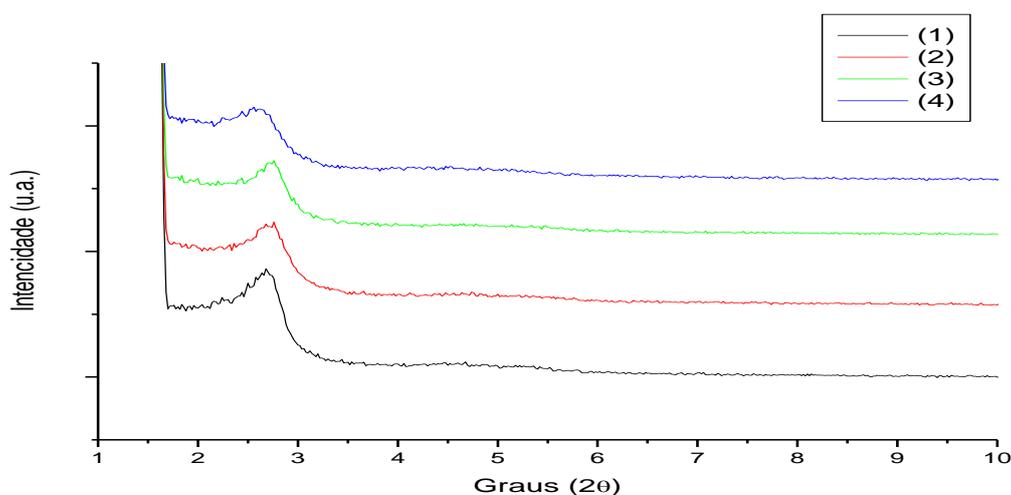
correspondentes aos planos 100, 110 e 200 são indexados entre  $1,5^\circ < 2\theta < 5^\circ$  (Figura 22).



**FIGURA 20.** Difratoograma de raios X modelo da Si-MCM-41 sintetizada pelo método Grün [31].

Na Figura 23, observa-se os difratogramas de raios X da amostra de peneira molecular Si-MCM-41 com variações da concentração do fluoreto de potássio (KF) de 5% para amostra (1), 10% para a amostra (2), 25% para a amostra (3) e a amostra (4) é isenta da introdução do KF.

Nota-se que no espectro das amostras seus picos são muito similares ao espectro característico para o catalisador MCM-41 calcinado, percebe-se que ocorreu um deslocamento do pico principal (100) para ângulos  $2\theta$  maiores. Este deslocamento pode ser relacionado com o arranjo desordenado dos poros, resultando em um aumento da distância interplanar reduzindo o valor de  $2\theta$ , porém a ordenação hexagonal não foi desfeita pela incorporação do sal inorgânico (KF) a síntese.



**FIGURA 21.** Difratoogramas das amostras KF/Si-MCM-41 em porcentagem de KF 5 % amostra (1), 10 % amostra (2), 25 % amostra (3) e Si-MCM-41 calcinada amostra (4).

### 6.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)

A atividade catalítica dos sólidos sintetizados neste trabalho, foram avaliadas perante a aplicação dos mesmos na reação de transesterificação para a obtenção de ésteres metílicos a partir do óleo de soja.

Na Tabela 6, são observados os resultados da cromatografia por permeação em gel.

**TABELA 6:** Resultados da Cromatografia de permeação em gel (GPC).

AMOSTRAS	ÁREA DOS PICOS						%conversão em biodiesel
	Tri glicerídeo	Di Glicerídeo	Mono glicerídeo	Ester	Glicerol	Total	
1 A	171740	-	-	-	-	171740	0,00
1 B	137762	299	-	-	-	138061	0,00
1 C	304890	-	-	-	-	304890	0,00
2 A	182350	-	-	-	-	182350	0,00
2 B	198010	-	-	-	-	198010	0,00
2 C	499131	-	-	1626	-	500757	0,32
3 A	136662	-	-	-	-	136662	0,00
3 B	163926	11737	-	3562	-	179225	1,99
3 C	175111	9652	-	2801	-	187564	1,49
Padrão A	7649	2239	2130	77707	-	89725	86,61
Padrão B	-	-	6390	178537	-	184927	96,54

As amostras denominadas padrão A e padrão B são as peneiras moleculares MCM-41 sem introdução do KF e não calcinada, onde na literatura já possui resultado positivos com relação à conversão em ésteres metílicos [8], as letras A, B e C corresponde aos parâmetros de reação empregados para cada amostra, (Tabela 1) e para os números 1, 2 e 3 indicam as porcentagens 5, 10 e 25% de KF in situ na síntese da peneira mesoporosa.

Na Tabela 6 observa-se que para as amostras 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 3A não houve nenhuma conversão do triglicerídeo em ésteres metílicos, para as amostras 2C, 3B e 3C houve uma pequena conversão mas como esta é muito baixa não será considerada neste trabalho. Já para o Padrão A nota-se que possui 86,61% em conversão e para o Padrão B com 96,54% em conversão. Não foi realizada a análise do Padrão C devido à alta conversão obtida nos parâmetros reacionais B. De acordo com os resultados do Padrão A e B, nos quais verifica-se uma elevada conversão em ésteres metílicos, pode-se confirmar o sucesso das reações no que se refere aos parâmetros reacionais selecionados e à reprodutibilidade.

### 6.3.2. Lixiviação dos Catalisadores

Com o propósito de verificar a perda mássica dos catalisadores no meio reacional, onde esta perda pode contaminar os ésteres metílicos, além de contribuir com a diminuição da atividade catalítica quando aplicados na transesterificação. Na tabela 7 estão descritos os resultados obtidos para cada catalisador.

**TABELA 7:** Perda mássica dos catalisadores no ensaio de lixiviação.

Amostra	% Perda mássica
KF/Si-MCM-41 5%	0,8
KF/Si-MCM-41 10%	0,8
KF/Si-MCM-41 25%	3,3
Si-MCM-41 ã KF cal	3,4
Si-MCM-41 ã KF ã cal	38,0

Os catalisadores 5% KF/Si-MCM-41 e 10% KF/Si-MCM-41 apresentaram maior estabilidade quando comparada a peneira molecular MCM-41 não calcinada. Para os catalisadores 25% KF/Si-MCM-41 e não KF calcinada possuem a mesma porcentagem em perda mássica, sendo também considerado um catalisador estável.

Para o catalisador que não houve introdução do KF e não calcinado nota-se que sua porcentagem de perda mássica é bem mais alta em comparação as demais amostras, isso ocorre devido a este catalisador possui em sua estrutura a fase orgânica (surfactante) sendo de fácil lixiviação.

## 7. CONCLUSÕES

Avaliando-se os resultados obtidos conclui-se que:

i) O uso de peneiras moleculares MCM-41 modificadas pela adição *in situ* do sal inorgânico fluoreto de potássio, apresentou-se ineficiente quando utilizado em reações de transesterificação, uma vez que as conversões em ésteres metílicos observadas foram inferiores a 2%.

ii) Com os ensaios de basicidade utilizando os indicadores de Hammett, observou-se que os catalisadores apresentam sítios ativos básicos, porém em pequena quantidade.

iii) Dentre os três catalisadores em que houve a introdução de fluoreto de potássio (KF), os que continham 5 e 10% (m/m) do sal apresentaram resultados negativos nas análises de MEV/EDS para a presença de  $K^+$  e/ou  $F^-$ , o que evidencia que o método de incorporação utilizado não foi eficiente. Para o catalisador com 25% de KF houve a incorporação de apenas 4% de  $K^+$ , porém sem resultados positivos quando empregado na reação de transesterificação.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução **ANP Nº 14**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em: 01/11/2013.

[2] KOTHE, V. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares da família M41S e aplicação na reação de transesterificação para produção de biodiesel**. 48 f. Trabalho de Graduação (Tecnologia em Biocombustíveis) – Setor Campus Palotina, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2013.

[3] ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, Caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis**. 130 f. Dissertação. (Mestrado em Química) – Setor Ciências Exatas, Universidade Federal do Ceará, 2008.

[4] CORDEIRO, C. S; SILVA, F. R; WYPYCH, F; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**. Curitiba, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

[5] MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica**. 157 f. (Tese de Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

[6] JUNIOR, A. U. A; CARVALHO, M. W. N. C; SILVA A. S; PEREIRA, K. R. O. **Avaliação de catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41 na hidrólise de celulose microcristalina**. Trabalho apresentado no Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB.

[7] BRASIL. Lei nº 9.478. **Presidência da República Casa Civil**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l9478.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9478.htm)>. Acesso em: 10/09/2013.

[8] ALVARENGA, B. M.; SOARES, M. A. Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras residuais na cidade de Itabira-MG. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, n.6, p. 721-729, 2010.

[9] BRASIL. Lei nº 11.097. **Presidência da República casa civil**. Disponível em:<[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acesso em: 01/09/2013.

- [10] DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. 181 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímica) – Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [11] SILVA, L. C. A. **Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel: efeito da composição química das argilas**. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo, 2013.
- [12] SILVA, P. R. F; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843 - 851, 2008.
- [13] KNOTHE, G; KRAHL, J; GERPEN, J. V; RAMOS U. P. **Manual de biodiesel. Matérias-primas alternativas e tecnologias para a produção de biodiesel**. 1 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2005, p. 46-61.
- [14] JESUS, A. A. **Síntese de biodiesel em meio contínuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes, Aracaju, 2010.
- [15] SOARES, A. B; SILVA, P. R. N; STUMBO, A. M; FREITAS, J. C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO<sub>2</sub> suportados em cinzas de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, Espírito Santo, v. 35, no. 2, p. 268 - 273, 2012.
- [16] BERNARDO, J. R. M. **Catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2010.
- [17] SILVA, A. A. **Atividade catalítica em sistemas homogêneos e heterogêneos na produção do biodiesel utilizando a reação de transesterificação a partir do óleo de soja**. Dissertação . (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Setor de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- [18] ALVES, C. T. **Transesterificação de óleos e gorduras residuais via rotas metálica e etélica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO<sub>2</sub> supercrítico**. 213 f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

[19] WOLKE, S. I; BUFFON, R. Química organometálica de superfície aplicada à preparação de catalisadores heterogêneos bem definidos. **Química Nova**. Campinas, v. 25, no. 6, p. 985-994, 2002.

[20] SANTOS, H. C. C. RANGEL, J. H. G; PESSÔA, P. A. P; SANTOS, L. P. S; LONGO, E. **Preparação de catalisadores heterogêneos à base de SnO<sub>2</sub> dopados com Ni**. Trabalho apresentado no II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa, 2007.

[21] JESUS, A.A. **Síntese de Biodiesel em meio contínuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes, Aracaju, Sergipe, 2010.

[22] MORAES, D. C. **Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação alcalina seguido da adição no pot de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Setor Química e Alimentos. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

[23] PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. 98 f. Dissertação (Mestrado de Química) – Setor Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

[24] SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 82 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Setor de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

[25] GHESTI, G. F; MACEDO, J. L; DIAS, J. A; SILVIA, C. L. D. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**. Brasília, v. 35, no. 1, p. 119-123, 2012.

[26] SCHWANKE, A. J; WITTEE, C; BERTELLA, F; PERGHER, S. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo Si-MCM-41 e AL-MCM-4. **Revista Perspectiva**. v. 34, n. 127, p. 99-104, 2010.

[27] GAMA, E. P; SAN GIL, R. A. S; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**. Rio de Janeiro, v. 33, no. 9, p. 1859-1862, 2010.

- [28] FASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas**. 44 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.
- [29] CRUZ, F. T. **Efeito das condições de preparação da [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor da Ciências Exatas de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [30] PRADO, U. S.; MARTINELLI, J. R.; BRESSIANI, J. C. **Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (II) Obtenção de vidros opacos**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2008.
- [31] GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: controlo f porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207-216, 1999.
- [32] RANUCCI, C. R. **Atividade do catalisador KF-SiO<sub>2</sub> na reação de transesterificação**. 37 f. Trabalho de Graduação (Tecnologia em Biocombustíveis) – Setor Campus Palotina, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2013.
- [33] DIAS, A. S. V. S. **Conversão de xilanas-a-furfural na presença de sólidos ácidos mesoporosos**. 234 f. Tese. (Doutorado em química) – Setor de Ciências Exatas. Universidade de Aveiro, Santiago, 2007.
- [34] ULLMANN, M. A.; WALLAU, W. M.; MACIEL J. V.; CÂNDIA, I. **Influência do surfactante e da concentração de alumínio na síntese de aluminossilicatos análogos à MCM-41 e MCM-48**. Trabalho apresentado no 17 CIC XI Enpos mostra científica. Pelotas.
- [35] MAGALHÃES, J. B. T. **Síntese de Peneiras moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para a produção de chalconas**. 53 f. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.
- [36] MALVERN INSTRUMENTS. Empresa de Spectris. São Paulo, Catálogo 2012.
- [37] LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção**

**utilizando diferentes qualidades de água.** 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Área de Saneamento, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

[38] RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de Química**, Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

[39] PRADO, U. S.; MARTINELLI, J. R.; BRESSIANI, J. C. **Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros:** (II) Obtenção de vidros opacos. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2008.

[40] KOBLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24 n. 68, p. 223 – 253, 2010.

[41] 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. A new family of mesoporous molecular sieves with liquid crystal templates. **American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

[42] MENEGHETTI, S. P. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*. v. 5, no. 1, 2013. Disponível em: <http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=66>>. Acesso em: 28/11/2013.

[43] LIMA, L. N. Obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e algodão usando catalisador homogêneo e heterogêneo. 107 f. (Dissertação de Mestrado) Setor Engenharia Química – Universidade Federal Campina Grande, Campina Grande, 2008.

[44] FABIANO, D. P. **Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo CTA em transesterificação catalítica.** 129 f . Dissertação ( Pós-graduação em Engenharia Química) – Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

[45] SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** 121 f. (Tese de Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

[46] MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica.** 157 f. (Tese de Doutorado) Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

[47] FUJITA, S. I.; BHANAGE, B. M.; AOKI, D.; OCHIAI, Y.; IWASA, N.; ARAI, M. Mesoporous smectites incorporated with alkali metal cations as solid base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 313, p. 151-159, 2006.

[48] SANTOS, V. C. **Estudo de catalisadores heterogêneos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da transesterificação de óleos vegetais**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

[49] UNIVERSIDADE DE COIMBRA: Estudo Geral. Disponível em: <[estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/215/2/CAPÍTULO%20I.pdf](http://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/215/2/CAPÍTULO%20I.pdf)>. Acesso em 18/12/2013.