



UNIVERSIDADE FEDERAL
DE ALAGOAS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS



ALBANISE ENIDE DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DO TIPO MCM-
41 PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

MACEIÓ

2015

ALBANISE ENIDE DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DO TIPO MCM-41 PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor(a) em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientador(a): Prof^a Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti

MACEIÓ

2015

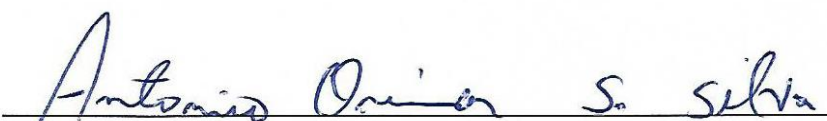
Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Maria Helena Mendes Lessa

S586d	<p>Silva, Albanise Enide da. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 para a produção de biodiesel / Albanise Enide da Silva. – Maceió, 2015. 84 f.: il.</p> <p>Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva. Coorientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti. Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Materiais. Maceió, 2015.</p> <p>Bibliografia: f. 78-84.</p> <p>1. Materiais mesoporosos. 2. MCM-41. 3. Terras raras. 4. Alumínio. 5. Esterificação. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 542.973</p>
-------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

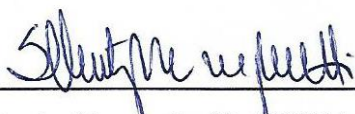
Albanise Enide da Silva

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
DO TIPO MCM-41 PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 31 de julho de 2015.

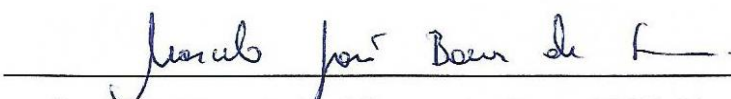


(Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva, PPGMateriais/UFAL) (Orientador)

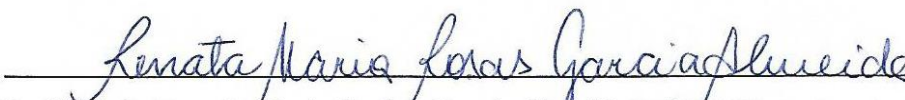


(Prof^a. Dr^a Simoni M. Plentz Meneghetti, PPGMateriais/UFAL) (Co-orientadora)

BANCA EXAMINADORA



(Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza/UFS) (Examinador Externo)



(Prof^a. Dr^a. Renata Maria Rosas Garcia Almeida/UFAL) (Examinador Externo)



(Prof^a. Dr^a. Rusiene Monteiro de Almeida, PPGMateriais/UFAL) (Examinador Interno)



(Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de A. Galdino, PPGMateriais/UFAL) (Examinador Interno)

A Deus, aos meus pais, irmãos, meu esposo e minha filha que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, primeiramente a Deus, pela força e coragem durante toda essa caminhada, tornando possível a realização deste trabalho.

A minha família, por toda paciência, incentivo e amor. Em especial a minha mãe Amara Enide. Mãe foram seu cuidado e dedicação que me deram forças e esperança para seguir, eu não teria conseguido sem sua ajuda!

Ao professor Osimar pela paciência na orientação desse trabalho e pela amizade e compreensão.

A todos os colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) pela amizade e colaboração na realização das análises deste trabalho, especialmente a Livia Ribeiro.

Aos colegas do grupo de ótica e materiais (OPTMA), em especial a técnica Ana Ribeiro, pela realização das análises de MEV e FTIR.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste projeto e com meu desenvolvimento pessoal.

A todos vocês meu muito obrigada! Que Deus os abençoe!

RESUMO

Desde sua descoberta em 1992 pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation, peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 tem despertado grande interesse no meio científico devido suas principais propriedades, elevada área superficial ($700 - 1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), distribuição uniforme de tamanho de poros e elevada capacidade de troca iônica, onde a presença de sítios de troca permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas. Nesse trabalho peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 modificadas com os elementos terras raras cério, lantânio e praseodímio e com o metal alumínio foram sintetizados via direta pelo método não-hidrotérmico. A inserção dos metais na estrutura da MCM-41 teve o objetivo de gerar sítios ácidos na superfície das amostras para serem aplicados na reação modelo de esterificação do ácido oleico visando à obtenção de biodiesel. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), espectroscopia no infravermelho (FTIR), adsorção de nitrogênio, determinação da acidez superficial e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostram que a incorporação dos metais na estrutura da MCM-41 é possível. Porém a inserção dos elementos terras raras é um processo difícil, formando materiais mesoporosos com menor grau de organização. Todos os catalisadores sintetizados tiveram suas atividades catalíticas avaliadas na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. A conversão do ácido oleico foi determinada por titulometria, através do índice de acidez do meio reacional. Todos os catalisadores se mostraram ativos, porém os que apresentaram melhor desempenho foram 40AlMCM-41 e LaMCM-41 com 47,6 e 36,5 % de conversão do ácido oleico, respectivamente. Estes então tiveram suas atividades catalíticas avaliadas em maior detalhe, variando-se o tempo reacional (2, 3 e 4 h), temperatura de reação (130, 165 e 200 °C) e razão molar ácido oleico/metanol (1:8, 1:14 e 1:20), alcançando 91,1 e 81,3 % de conversão para os catalisadores LaMCM-41 e 40AlMCM-41, respectivamente, nas condições: $t = 2 \text{ h}$, $T = 200 \text{ °C}$, $\text{AO/MeOH} = 1:8$ e 5 % de catalisador.

Palavras-chaves: Materiais mesoporosos. MCM-41. Terras raras. Alumínio. Esterificação.

ABSTRACT

Since its discovery in 1992 by researchers at Mobil Oil Corporation, mesoporous molecular sieves MCM-41 type has aroused great interest in the scientific community because of their main properties, high surface area ($700\text{-}1500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), uniform size distribution pores and high capacity ion exchange, where the presence of exchange sites allows functionalization of the surface of these materials for specific applications. In this work mesoporous molecular sieve MCM-41 modified with rare earth elements, for example: cerium, lanthanum and praseodymium and the aluminum metal were synthesized directly via a non-hydrothermal method. The insertion of metal in MCM-41 structure aimed to generate acid sites on the sample surface to be applied in the reaction of oleic acid esterification model in order to obtain biodiesel. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG/DTG), infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption, determination of surface acidity and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the incorporation of metals in the MCM-41 structure is possible, but the inclusion of rare earth elements is a difficult process, forming mesoporous materials with a lower degree of organization. All the synthesized catalysts were evaluated for their catalytic activity in the esterification reaction of oleic acid with methanol. The conversion of methyl oleate was determined by titration by the acidity index of the reaction medium. All catalysts showed activity, but the best performers were 40AlMCM-41 and LaMCM-41 with 47.6 and 36.5% conversion to methyl oleate, respectively. These were then evaluated for their catalytic activities in greater detail, by varying the reaction time (2, 3, and 4 h), reaction temperature (130, 165 and 200 °C) and molar ratio oleic acid/methanol (1:8, 1:14 and 1:20). The reaction conditions which optimize conversion to methyl oleate, within the range studied, are $T = 200\text{ °C}$, $\text{AO/MeOH} = 1:8$ and $t = 3\text{ h}$, reaching 91.1 and 81.3% conversion for catalysts LaMCM-41 and 40AlMCM-41, respectively, under the conditions: $t = 2\text{ h}$, $T = 200\text{ °C}$, $\text{AO} / \text{MeOH} = 1:8$ and 5% catalyst.

Keywords: Mesoporous materials. MCM-41. Rare earth. Aluminum. Esterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S.....	19
Figura 2 -	Direcionadores de estrutura.....	20
Figura 3 -	Esquema estrutural dos poros da MCM-41.....	21
Figura 4 -	Difratograma de raios X da MCM-41 com índices de Miller.....	22
Figura 5 -	Difratograma típico da MCM-41 comparado a um difratograma com os canais desordenados.....	22
Figura 6 -	Representação esquemática do cátion de uma molécula de surfactante de cetiltrimetilamônio (CTMA).....	24
Figura 7 -	Desenho mostrando a formação das micelas.....	25
Figura 8 -	Sequência de fases de um sistema binário surfactante-água.....	26
Figura 9 -	Mecanismo iniciado pela fase cristal líquido proposto para síntese da MCM-41.....	27
Figura 10 -	Mecanismo cooperativo proposto para síntese da MCM-41.....	27
Figura 11 -	Etapas de troca-iônica para geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis.....	29
Figura 12 -	Processo de troca-iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA ⁺ (cetiltrimetilamônio) e o complexo do metal de transição.....	31
Figura 13 -	Procedimento experimental da síntese de MCM-41 modificada.....	38
Figura 14 -	Aparato montado para avaliação catalítica.....	44
Figura 15 -	Difratograma de raios X da amostra MCM-41.....	48
Figura 16 -	Difratograma de raios X da amostra 40AIMCM-41.....	48
Figura 17 -	Difratograma de raios X da amostra 20AIMCM-41.....	49
Figura 18 -	Difratograma de raios X da amostra 5AIMCM-41.....	49
Figura 19 -	Difratograma de raios X da amostra CeMCM-41.....	50
Figura 20 -	Difratograma de raios X da amostra LaMCM-41.....	50
Figura 21 -	Difratograma de raios X da amostra PrMCM-41.....	51
Figura 22 -	Curvas de TG/DTG da amostra MCM-41.....	53
Figura 23 -	Curvas de TG/DTG da amostra 40Al MCM-41.....	53
Figura 24 -	Curvas de TG/DTG da amostra 20Al MCM-41.....	54
Figura 25 -	Curvas de TG/DTG da amostra 5AIMCM-41.....	54
Figura 26 -	Curvas de TG/DTG da amostra CeMCM-41.....	55
Figura 27 -	Curvas de TG/DTG da amostra LaMCM-41.....	55

Figura 28 -	Curvas de TG/DTG da amostra PrMCM-41.....	56
Figura 29 -	Espectros no infravermelho obtido para as amostras não calcinadas MCM-41 e MCM-41 contendo alumínio.....	58
Figura 30 -	Espectros no infravermelho obtido para as amostras não calcinadas MCM-41 e MCM-41 contendo lantanídeos.....	59
Figura 31 -	Espectros no infravermelho obtido para as amostras calcinadas MCM-41 e MCM-41 contendo alumínio.....	60
Figura 32 -	Espectros no infravermelho obtido para as amostras calcinadas MCM-41 e MCM-41 contendo lantanídeos.....	60
Figura 33 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a amostra MCM-41.....	62
Figura 34 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a amostra 40AIMCM-41.....	62
Figura 35 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a amostra 20AIMCM-41.....	63
Figura 36 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a amostra 5AIMCM-41.....	63
Figura 37 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a amostra CeMCM-41.....	64
Figura 38 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a amostra LaMCM-41.....	65
Figura 39 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a amostra PrMCM-41.....	65
Figura 40 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra MCM-41.....	68
Figura 41 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 40AIMCM-41.....	69
Figura 42 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 20AIMCM-41.....	69
Figura 43 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 5AIMCM-41.....	70
Figura 44 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra CeMCM-41.....	71
Figura 45 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra LaMCM-41.....	71
Figura 46 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra PrMCM-41.....	72
Figura 47 -	Conversão do ácido oleico alcançada pelos catalisadores sintetizados.....	73
Figura 48 -	Efeito da razão molar AO/MeOH sobre a conversão do ácido oleico.....	75
Figura 49 -	Efeito do tempo reacional sobre a conversão do ácido oleico.....	75
Figura 50 -	Efeito da temperatura reacional sobre a conversão do ácido oleico.....	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Nomenclatura e composição do gel de síntese das MCM-41 sintetizadas.....	37
TABELA 2 Intervalos da avaliação catalítica dos catalisadores mais ativos.....	45
TABELA 3 - Propriedades estruturais dos catalisadores sintetizados obtidos por DRX.....	51
TABELA 4 - Identificação das faixas de temperaturas e perdas de massa das amostras sintetizadas.....	57
TABELA 5 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho das amostras MCM-41 sintetizadas.....	61
TABELA 6 - Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados.....	66
TABELA 7 - Quantificação da acidez superficial das amostras por adsorção de piridina.....	67
TABELA 8 - Ensaios realizados para a avaliação catalítica detalhada dos catalisadores mais ativos.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a_0	Paramêtro de arranjo hexagonal
A_{BET}	Área específica do sólido calculada pela equação de BET
AO	Ácido Oleico
ASAP	Accelerated Surface Area and Porosimetry System
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CeMCM-41	Amostra de MCM-41 modificada com cério com razão Si/Ce = 40
cmc	Concentração micelar crítica
CTMABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
D_p	Diâmetro de poro
DRX	Difratometria de Raios-X
DTG	Derivada da Curval Termogravimétrica
d_{100}	Distância interplanas entre os planos 100
FT-IR	Infrared with Fourier Transformed
Go	Grau de organização relativo da estrutura
IA	Índice de Acidez
Ia3d	Grupo de simetria especial ao qual pertence o arranjo cúbico dos poros da MCM-48
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LaMCM-41	Amostra de MCM-41 modificada com lantânio com razão Si/La = 40
LTC	Liquid Crystal Template
M	Molaridade
MCM-n	Mesoporous Composition of Matter of number n
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MM	Massa molecular
M41S	Mobil 41: Synthesis, primeira família de peneiras moleculares mesoporosas, cujos membros são MCM-41, MCM-48 e MCM-50
N	Número de sítios ácidos em mmol g^{-1}
N_s	Número de sítios ácidos em mmol m^{-2}
PrMCM-41	Amostra de MCM-41 modificada com praseodímio com razão Si/Pr = 40

P6mm	Grupo de simetria especial ao qual pertence o arranjo hexagonal dos poros da MCM-41
Surf/Si	Razão surfactante silício
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
5AlMCM-41	Amostra de MCM-41 modificada com alumínio com razão Si/Al = 5
20AlMCM-41	Amostra de MCM-41 modificada com alumínio com razão Si/Al = 20
40AlMCM-41	Amostra de MCM-41 modificada com alumínio com razão Si/Al = 40
λ	Comprimento de onda (nm)

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Albanise Enide da Silva nasceu na cidade de Matriz de Camaragibe, no estado de Alagoas, em 19 de abril de 1983.

Em 2002 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), concluindo o mesmo em março de 2007.

Em 2008, iniciou o curso de Mestrado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, na área de Desenvolvimento e Pesquisa de Processos Regionais. Em março de 2010, defendeu a Dissertação intitulada “*Estudo do processo enzimático de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais de fritura*”.

Em Março de 2010, começou seu estudo ao nível de Doutorado no Programa de Pós-graduação em Materiais da mesma instituição (UFAL), submetendo-se em 31 de julho de 2015 a defesa de tese intitulada “*Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 para produção de biodiesel*”.

Principais Publicações

1. **SILVA, ALBANISE E.**, RIBEIRO, LIVIA M. O., SILVA, BRUNO J. B., COSTA, TIAGO P. M., MENEGHETTI, SIMONI M. P., SILVA, ANTONIO O. S. Synthesis and characterization of mesoporous materials containing cerium, lanthanum and praseodymium by nonhydrothermal method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 75, p. 413-423, 2015.
2. SILVA, B. J. B., SILVA, A. O. S., MODESTO NETO, P. P., COSTA, T. P. M., SOUSA JUNIOR, L. V., RIBEIRO, L. M. O., ALENCAR, S. L., **SILVA, A. E.**, SANTOS, R. B. Análise quantitativa das zeólitas ferrierita, ZSM-5 e modernita presentes em amostras sintetizadas. *Cerâmica (São Paulo. Impresso)*, v.61, p.14-22, 2015.
3. RIBEIRO, LIVIA M. O., **SILVA, ALBANISE E.**, SILVA, MARGARETE C. S., G. ALMEIDA, RENATA M. R. A study on ethanolysis and methanolysis of coconut oil for enzymatically catalysed production of biodiesel. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, v.4, p.215-224, 2014.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1	Materiais mesoporosos.....	18
2.1.1	Materiais mesoporosos M41S.....	19
2.2	MCM-41.....	20
2.2.1	Síntese da MCM-41.....	23
2.2.2	Mecanismo de síntese da MCM-41.....	26
2.2.3	Geração de sítios ativos na MCM-41.....	28
2.2.4	Métodos de modificação.....	30
2.2.4.1	Método direto.....	30
2.2.4.2	Métodos indiretos.....	31
2.2.4.2.1	Troca iônica do direcionador.....	31
2.2.4.2.2	Impregnação.....	32
2.3	Síntese de biodiesel com MCM-41 modificada.....	32
3	OBJETIVOS.....	35
3.1	Objetivo geral.....	35
3.2	Objetivos específicos.....	35
4	METODOLOGIA.....	36
4.1	Reagentes.....	36
4.2	Síntese dos catalisadores.....	36
4.2.1	Síntese da MCM-41.....	36
4.2.2	Síntese da MCM-41 modificada.....	37
4.3	Tratamento dos Catalisadores.....	39
4.3.1	Calcinação.....	39
4.3.2	Troca-iônica amoniacal.....	39
4.4	Caracterização dos Catalisadores.....	39
4.4.1	Difratometria de raios X.....	40
4.4.2	Termogravimetria.....	41
4.4.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier	42

4.4.4	Adsorção/dessorção de nitrogênio.....	42
4.4.5	Determinação da acidez superficial.....	42
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	43
4.5	Avaliação catalítica.....	43
4.5.1	Seleção dos catalisadores mais ativos.....	44
4.5.2	Avaliação catalítica detalhada dos catalisadores mais ativos.....	45
4.5.3	Determinação da conversão do ácido oleico.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1	Caracterização dos catalisadores.....	47
5.1.1	Difratometria de raios X.....	47
5.1.2	Termogravimetria.....	52
5.1.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier	58
5.1.4	Adsorção/dessorção de nitrogênio.....	61
5.1.5	Determinação da acidez superficial.....	66
5.1.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	67
5.2	Avaliação catalítica.....	72
5.5.1	Seleção dos catalisadores mais ativos.....	72
5.5.2	Avaliação catalítica detalhada dos catalisadores mais ativos.....	73
6	CONCLUSÕES.....	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram a primeira família de peneiras moleculares mesoporosas (KRESGE et al., 1992). Essa família é composta por três membros (MCM-41, MCM-48 e MCM-50), dentre eles destaca-se a MCM-41, que tem despertado grande interesse no meio científico devido suas principais propriedades, elevada área superficial ($700 - 1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), distribuição uniforme de tamanho de poros e elevada capacidade de troca iônica, onde a presença de sítios de troca permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas (SILVA, 2009b). Uma limitação destes materiais é sua baixa atividade catalítica, pois apresentam uma estrutura de sílica quimicamente inerte. A introdução de espécies ativas, óxidos metálicos ou íons de metais, nesses materiais oferecem a possibilidade de preparação de catalisadores inovadores.

Visando, então, a aplicação catalítica da MCM-41 surgiu várias pesquisas no intuito de incorporar metais em sua estrutura, gerando um desbalanceamento de cargas e a necessidade de compensação iônica, o que influencia diretamente na atividade catalítica do material (BRAHKMKHATRI e PATEL, 2012a; CARMO et al., 2009; GEORGOGIANNI et al., 2009a, 2009b; TANTIRUNGROTECHAI et al., 2011; PEREIRA, 2010).

O alumínio foi o primeiro elemento a ser inserido na peneira molecular MCM-41 (BECK et al., 1992). E nos últimos anos, peneiras moleculares contendo lantanídeos, também conhecido como terras raras, tem sido objeto de pesquisa na área da catálise.

O grupo dos terras raras inclui os elementos com número atômico entre $Z=57$ (lantânio) e $Z=71$ (lutécio) além do escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$). A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos. Além da expressão “terra” que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras, a expressão “rara” também emite uma ideia errônea acerca desse grupo, cuja abundância na crosta terrestre é, ao contrário do que se pode pensar, consideravelmente alta. Cério, lantânio e neodímio são mais abundantes do que cobalto, níquel e chumbo; já os mais raros, túlio e lutécio, possuem ocorrência maior do que a da prata e dos metais do grupo da platina. Além disso, ainda que pareçam raros (com nomes pouco ou nada difundidos em meios não acadêmicos), tornam-se cada vez mais presentes na vida do homem, seja em inúmeros aparelhos de uso cotidiano, seja nas mais diversas áreas do conhecimento científico. Por exemplo, as terras raras são utilizadas como catalisadores, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de lasers e como materiais luminescentes, “fósforos” na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, etc. As amplas aplicações das terras raras consistem,

de uma maneira geral, na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox inerentes a tais elementos, sendo a catálise uma das aplicações em expansão das terras raras (ATWOOD, 2012; JHA, 2014).

A incorporação de elementos terras raras em peneiras moleculares melhoram a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo, além de gerar e/ou intensificar a acidez nesses materiais (ARAUJO et al., 2003; MARTINS; ISOLANI, 2004).

Pesquisas recentes demonstram um interesse no uso de peneiras moleculares para processamento de ácidos graxos, visando à produção de bicompostíveis (BORGES et al., 2013; BRAHKMKHATRI e PATEL, 2012a, 2012b; CARMO et al., 2009; GEORGOGIANNI et al., 2009a, 2009b; SHU et al., 2007; TANTIRUNGROTECHAI et al., 2011). Aluminossilicatos microporosos estão sendo bastante estudados, pois apresentam propriedades catalíticas apreciáveis, com alta estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área superficial, acidez (Bronsted e Lewis), dentre outras. Entretanto, o diâmetro de poros e o consequente efeito de peneiramento molecular nesses materiais se mostram como uma das limitações para sua utilização no processamento de moléculas de alto peso molecular, pois este se dá predominantemente nos sítios ativos mais externos, o que acarreta num baixo rendimento da reação (PEREIRA, 2010). Nesse aspecto, o uso de catalisadores mesoporosos tem se mostrado como uma alternativa para processamento dessas moléculas, pois o efeito estérico pode ser minimizado devido ao diâmetro de poros, que se situam em torno de 20 a 100 Å (CARMO et al., 2009).

Industrialmente, grande parte do biodiesel é produzido por catálise alcalina em meio homogêneo por transesterificação, utilizando alcóxidos metálicos como catalisadores e variando-se o tipo de óleo vegetal, de acordo com a região. Embora este processo proporcione altos rendimentos em monoésteres alquílicos, sob condições ideais de reação, as etapas subsequentes de purificação são bastante onerosas em função dos monoésteres e, principalmente, da glicerina obtida como coproduto no processo, apresentarem contaminação com sais, acilgliceróis, sabões, entre outros. Tal fato exige a realização de várias operações unitárias de purificação, que aumentam o investimento de capital e, portanto, encarecem o processo (CORDEIRO et al., 2011).

Entretanto, para que este processo seja tecnicamente viável, o óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres para evitar o consumo do catalisador alcalino e assim reduzir o rendimento do processo. Outro requisito importante é que o material graxo possua baixo teor de umidade. Isto porque a água desloca o equilíbrio químico em favor da hidrólise do alcóxido, produzindo o álcool correspondente e o hidróxido do metal utilizado como contra-

ion do alcóxido. Além disso, a presença de água pode induzir a hidrólise dos monoésteres produzidos, aumentando assim a possibilidade da formação de emulsões e de uma consequente redução no rendimento do processo. A utilização de catalisadores ácidos, ou uma combinação de catalisadores ácidos e básicos, tem sido a estratégia utilizada para contornar este problema, uma vez que catalisadores ácidos possuem uma maior tolerância à água e aos ácidos graxos presentes no óleo usado como matéria-prima para a produção de biodiesel (ARANSIOLA et al., 2014; CORDEIRO et al., 2011; SUAREZ et al., 2007).

A síntese do biodiesel também pode ser realizada por catálise heterogênea. Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita à purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina.

Assim, catalisadores ácidos heterogêneos se mostram mais vantajosos, pois (1) são insensíveis aos ácidos graxos livres, (2) esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente, (3) eliminam etapas de purificação do biodiesel, (4) fácil separação do catalisador do meio reacional, resultando em produto com menor contaminação, (5) fácil regeneração e reuso do catalisador e (6) reduz problemas de corrosão, mesmo com a presença de espécies ácidas (CHOUHAN e SARMA, 2011).

Foi dentro desse contexto que este trabalho foi desenvolvido. Propomo-nos em sintetizar a peneira molecular mesoporosa MCM-41 e incorporar alguns elementos da série dos lantanídeos (lantânio, cério e praseodímio) e o metal alumínio na sua estrutura e superfície para gerar sítios ácidos para serem aplicados na reação modelo de esterificação do ácido oleico com metanol visando à obtenção de biodiesel.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais mesoporosos

Dependendo do tamanho de poro predominante, os materiais podem ser classificados de acordo com a IUPAC em três classes: (i) *materiais microporosos*, possuem tamanhos de poros abaixo de 2,0 nm, (ii) *materiais macroporosos*, com tamanhos de poros que excedem 50,0 nm, e (iii) *materiais mesoporosos*, com tamanhos de poros intermediários entre 2,0 e 50,0 nm (SING et al., 1985). Algumas vezes o termo *ultra-microporoso* é usado para tamanho de poros menor que 0,7 nm (XU et al., 2007).

Materiais porosos são vastamente usados como catalisadores (ou como suporte para catalisadores) e também como adsorventes devido as suas estruturas abertas e grandes áreas superficiais. Zeólitas é o membro mais importante dos materiais cristalinos microporosos e têm sido usadas para várias aplicações: catálise, separação, adsorção e assim por diante. Porém as dimensões dos poros limitam suas aplicações a moléculas pequenas. Moléculas biológicas e orgânicas, por exemplo, são em sua maioria maiores que seus poros. Por isso pesquisadores passaram décadas estudando uma forma de se obter materiais com poros maiores (XU et al., 2007).

Desde que pesquisadores da Mobil Corporation (KRESGE et al., 1992) utilizaram a técnica de auto-organização nanoestrutural para sintetizar materiais mesoporosos de sílica com poros uniformes (família M41S) no início da década de 1990, os problemas relacionados as limitações dos materiais microporosos foram sendo gradualmente resolvidos. Desde então, os materiais mesoporosos ordenados e os seus métodos de síntese se tornaram um importante na área de pesquisa em ciência dos materiais em todo o mundo. Acredita-se que a descoberta da família M41S foi o ponto de partida do desenvolvimento da pesquisa dos materiais mesoporosos.

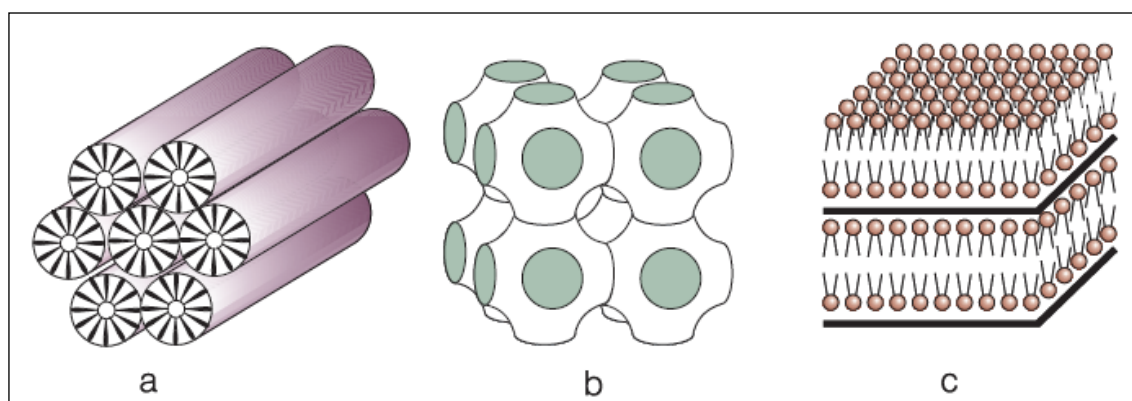
Hoje, materiais mesoporosos são amplamente usados como suportes, devido a suas altas áreas superficiais e grande volume de poros. Os mesoporos permitem que muitas reações em materiais porosos ordenados sejam possíveis, utilizando moléculas orgânicas ou biológicas maiores. Materiais mesoporosos também proporcionam novas oportunidades tanto para a pesquisa fundamental (por exemplo, a modelagem de adsorção de gás, catálise biomolecular) como para aplicação prática (por exemplo, adsorção, separação e purificação de gás e líquidos, catalisador, material biológico, semicondutor, componentes ópticos, sensores,

transportador de drogas, material para a proteção ambiental, armazenamento de energia, e assim por diante) (XU et al., 2007).

2.1.1 Materiais mesoporosos M41S

Em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* (KRESGE et al., 1992) descobriram a primeira família de peneira molecular mesoporosa altamente ordenada, denominada de M41S (*Mobil 41: Synthesis*) com tamanho de poro na faixa de 2-10 nm. Essa família é composta por três membros: O primeiro deles é um arranjo hexagonal de tubos paralelos (Figura 1a) denominado de MCM-41 (*Mobil Composition of Matter of number n*). Outro membro é formado por tubos organizados em um arranjo cúbico, MCM-48 (Figura 1b) e o terceiro componente dessa família é o sólido lamelar MCM-50 (Figura 1c) (CRUZ, 2014; MASCARENHAS, 2001).

Figura 1 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S.

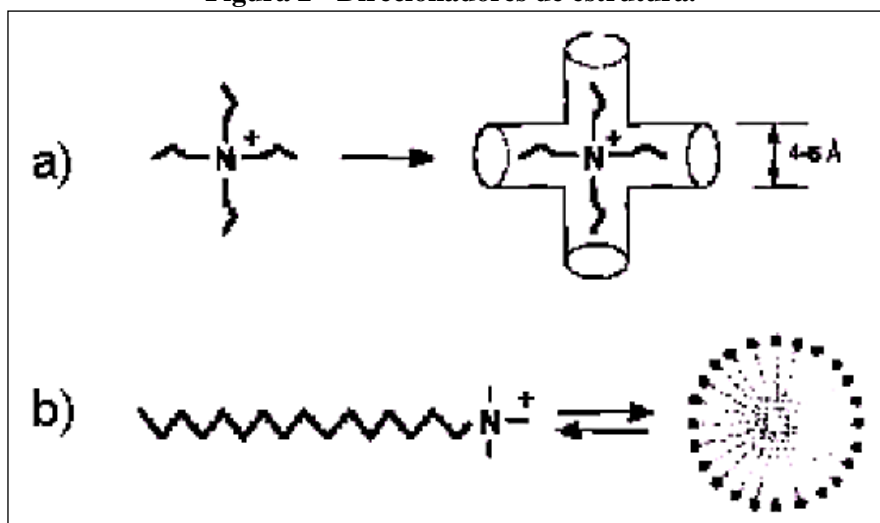


(a) MCM-41 (hexagonal, poros unidimensionais), (b) MCM-48 (cúbico, poros tridimensionais), (c) MCM-50 (lamelar, poros bidimensionais).

Fonte: MASCARENHAS et al., 2001.

Estes materiais foram obtidos utilizando-se surfactantes catiônicos de cadeia longa como direcionadores (agentes formadores de poros) durante a síntese hidrotérmica de um sistema sol-gel (BRINKER; SCHERER, 1990). Até então as estruturas eram concebidas com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas como, por exemplo, moléculas de amônio quaternário (Figura 2).

Figura 2 - Direcionadores de estrutura.



a) alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) cetiltrimetilamônio para materiais mesoporosos.
 Fonte: SOUZA, 2005.

Segundo Beck et al. (1992) a diferença entre esses materiais da mesma família é determinada pela relação surfactante/silício e ressalta que: MCM-41 é formada quando essa relação (surfactante/silício) é menor que 1. A fase cúbica MCM-48 forma-se quando a relação surf/Si é ligeiramente maior que 1, entre 1-1,5. Para razões $1,2 < \text{surf/Si} < 2,0$ a fase lamelar MCM-50 é obtida. (VARTULI et al., 1994). Em cada tipo há um arranjo periódico dos poros (ou camadas), mas as paredes inorgânicas dos poros (ou folhas) são amorfas (TANEV e PINNAVAIA, 1995). Entretanto esses materiais não são completamente sem organização, há uma organização devido ao arranjo dos poros, e dessa forma pode-se enquadrá-los em grupos espaciais de simetria. A MCM-41, com seu arranjo hexagonal, pertence ao grupo $P6mm$, e a MCM-48, cúbica, ao grupo $Ia3d$. A MCM-50, por apresentar um arranjo bidimensional, não pode ser enquadrada em um grupo de simetria (PEREIRA, 2010). Todos estes materiais têm uma distribuição de tamanhos de poros estreita e áreas superficiais elevadas.

Devido à instabilidade da peneira molecular mesoporosa MCM-50, que sofre colapso quando submetida à calcinação para remoção do surfactante, e a dificuldade de reprodução de síntese da MCM-48, que se dá em condições estreitas no sistema binário surfactante-água. A MCM-41 tem despertado maior interesse no meio científico.

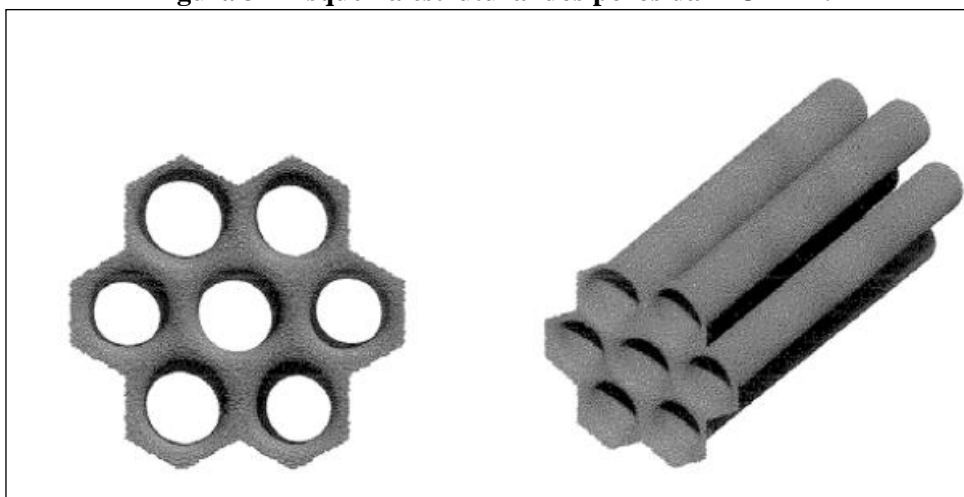
2.2 MCM-41

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 apresenta excelentes propriedades: elevada área superficial ($700 - 1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), distribuição uniforme de tamanho de poros e elevada

capacidade de troca iônica, onde a presença de sítios de troca permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas (SILVA, 2009b).

A unidade básica estrutural da MCM-41 é o empacotamento hexagonal de poros cilíndricos que são unidirecionais e arranjados em estrutura semelhante a uma colméia (Figura 3). As paredes entre os poros, com espessura variando entre 1 e 1,5 nm, são estruturalmente similares as de sílica amorfa, e as reflexões apresentadas nos difratogramas de raios X estão abaixo de 2θ igual a 8 (Figura 4). A espessura da parede dos mesoporos está relacionada à estabilidade térmica e hidrotérmica do material (CRUZ, 2010; SILVA, 2009b).

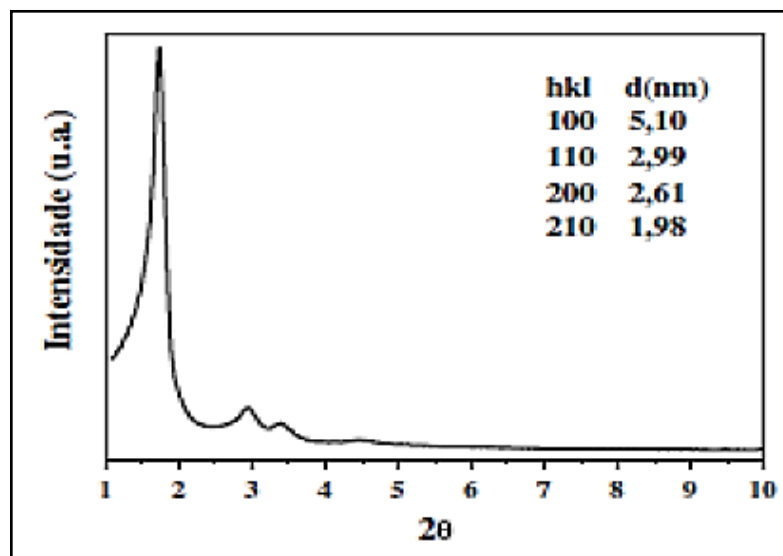
Figura 3 – Esquema estrutural dos poros da MCM-41.



Fonte: SCHUTH, 1995 apud SILVA, 2009b.

O difratograma de raios X da MCM-41, conforme mostra a Figura 4, apresenta um pico principal (100) e picos secundários (110), (200) e (210). Os planos secundários são um indicativo que a fase MCM-41 foi formada e está bem estruturada.

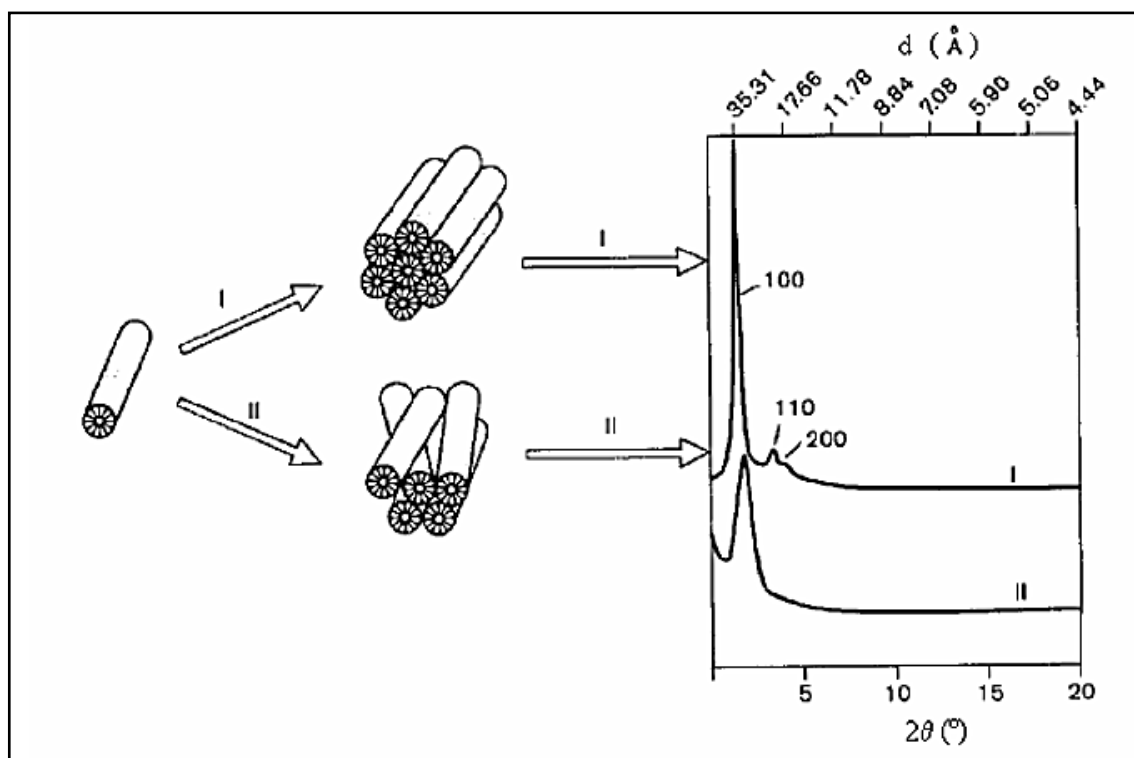
Figura 4 – Difratoograma de raios X da MCM-41 com índices de Miller.



Fonte: CRUZ, 2014

A Figura 5 apresenta os difratogramas que podem ser obtidos dependendo do ordenamento da estrutura hexagonal.

Figura 5 – Difratoograma típico da MCM-41 comparado a um difratograma com os canais desordenados.



Fonte: CRUZ, 2014.

Em (I) os canais se apresentam bem organizados, em um acoplamento com ótima simetria, o que produz um difratograma com picos nítidos e bem definidos, que podem apresentar inclusive os picos secundários;

Em (II) a estrutura hexagonal não se encontra muito bem organizada, obtendo-se conseqüentemente um difratograma com menor definição; o pico principal apresenta-se menos intenso e mais alargado, sem a presença de picos secundários.

2.2.1 Síntese da MCM-41

A síntese da MCM-41 é tradicionalmente realizada pelo método hidrotérmico, que requer altas temperaturas (100-150 °C) e longos períodos de tempo (24-96 h) (BECK et al., 1992; CARMO et al., 2009; KRESGE et al., 1992; SOUZA, 2005; VARTULI et al., 1994). No entanto, estudos recentes revelam um novo método sem tratamento hidrotérmico (GAYDHANKAR et al., 2007; SOUZA et al., 2012; TANTIRUNGROTECHAI et al., 2011), que apresenta como vantagem a redução de custo da síntese, tanto pelo não uso das autoclaves, que tem custo elevado, como pela redução de tempo e energia térmica (GAYDHANKAR et al., 2007).

Porém, independentemente do método usado, a síntese de MCM-41 necessita de uma fonte de sílica, para formação das paredes inorgânicas; um agente direcionador, cuja organização guia a formação da mesofase; e um agente mineralizante.

As características do material preparado dependem da fonte de silício utilizada, natureza do surfactante (que no caso dos mesoporosos é o próprio direcionador), concentração dos reagentes, pH da solução, temperatura, etc. Alterando-se essas condições de síntese, podemos obter materiais com diferentes propriedades (SILVA, 2009a; SILVA, 2009b; PEREIRA, 2010).

A fonte de silício serve como unidade de construção das paredes do material mesoporoso. As fontes mais conhecidas são sílica pirolisada (Aerosil), tetraetilortossilicato (TEOS), silicato de sódio, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, etc. A cinética da solubilização dos materiais é muito importante, uma vez que a construção da fase mesoporosa depende da disponibilidade das espécies monoméricas ou oligoméricas de silicato pela fonte de sílica, determinando o grau de organização final, o tempo e a temperatura de síntese (CRUZ, 2010).

O surfactante é uma molécula orgânica que possui em sua estrutura uma extremidade polar (hidrofílica – constituída geralmente por grupos hidroxilas, carboxílicos e iônicos) e

outra apolar (hidrofóbica – compostos alifáticos ou hidrocarbonetos aromáticos) composta por uma cadeia de hidrocarbonetos (Figura 6). De acordo com a parte hidrofílica, os surfactantes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos (PEREIRA, 2010; SILVA, 2009b).

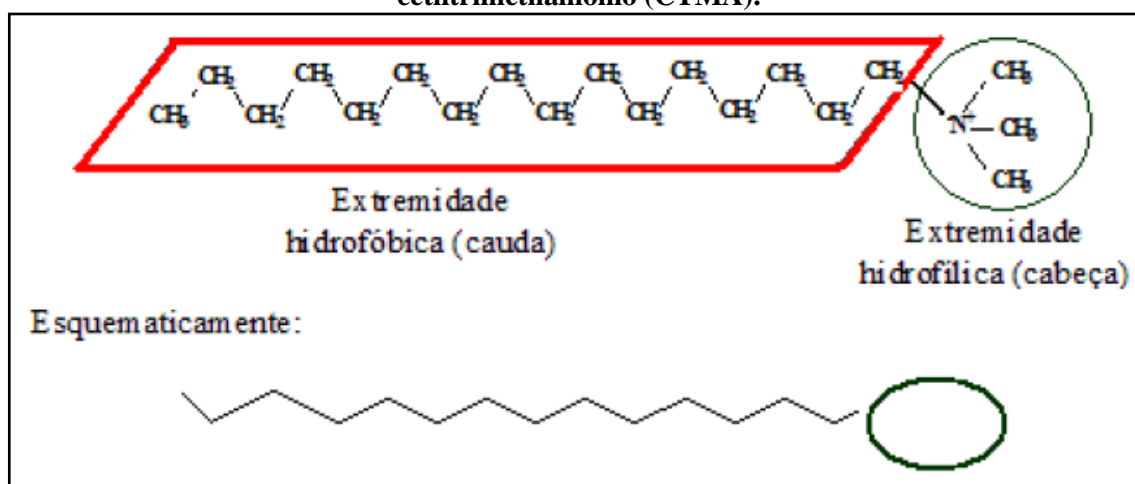
Aniônicos – são compostos orgânicos que durante sua dissociação em água formam um ânion com um radical de hidrocarbonetos de cadeia longa.

Catiônicos – são compostos orgânicos que formam cátions em solução aquosa.

Anfóteros – são substância que, dependendo do pH da solução e da sua estrutura, podem se comportar tanto como surfactantes aniônicos (altos valores de pH), catiônicos (baixos valores de pH) ou espécies neutras.

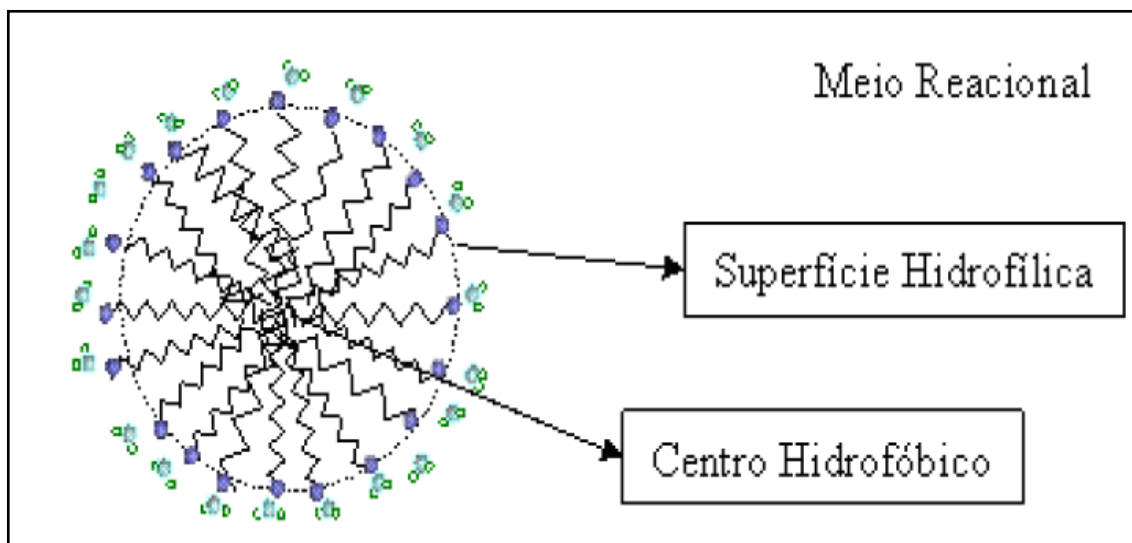
Não-Iônicos – são substâncias que não formam íons em solução aquosa.

Figura 6 – Representação esquemática do cátion de uma molécula de surfactante de cetiltrimetilamônio (CTMA).



Fonte: CRUZ, 2014.

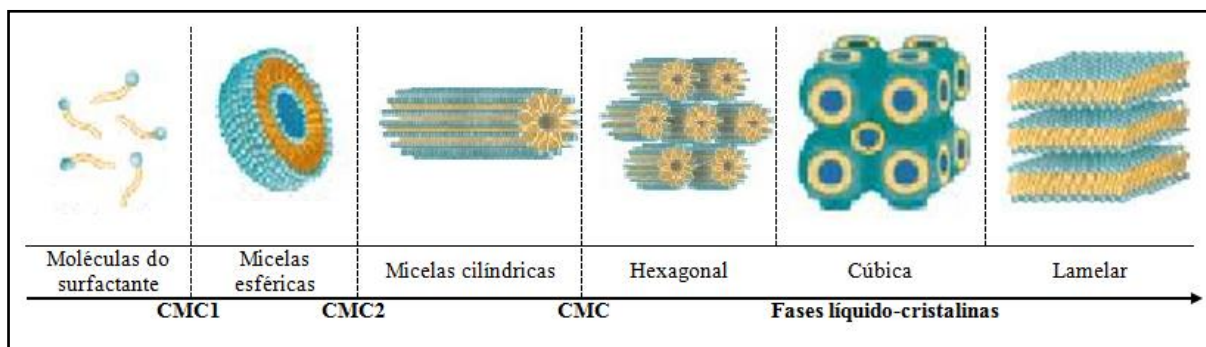
O surfactante em solução aquosa assume a disposição mais favorável a sua característica bifuncional, agrupando-se de modo que as caudas hidrofóbicas se direcionam para o centro e as extremidades hidrofílicas para a superfície, formando estruturas denominadas micelas, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Desenho mostrando a formação das micelas.

Fonte: CRUZ, 2014.

No sistema binário surfactante-água as moléculas de surfactante atuam como componentes ativos cuja estruturação varia, principalmente, em função da sua concentração. Para valores de concentração baixos existem na forma de moléculas isoladas. Com o aumento da concentração as moléculas de surfactante tendem a formar agregados de maiores dimensões, as micelas, que correspondem a configurações de energia mínima e permitem diminuir a entropia do sistema. A primeira concentração micelar crítica, $cmc1$, é definida como a concentração mínima para a qual é observada a formação de micelas esféricas enquanto que a segunda concentração micelar crítica, $cmc2$, traduz o valor de concentração mínimo para a transformação de micelas esféricas em micelas cilíndricas. Novamente, um aumento progressivo da concentração de surfactante, conduz à conversão das fases isotrópicas anteriormente referidas em fases de cristal líquido com estrutura hexagonal, cúbica ou lamelar (Figura 8) (GALACHO, 2005; XU et al., 2007).

Figura 8 – Sequência de fases de um sistema binário surfactante-água.



Fonte: Autora, 2015. Adaptado de SOUSA, 2009.

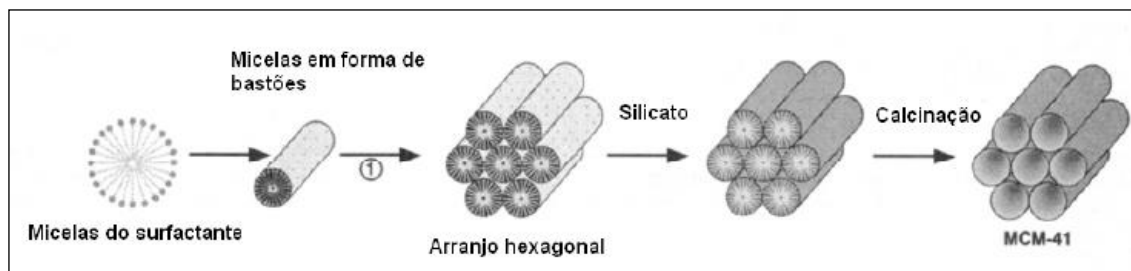
O comprimento da cadeia carbônica do surfactante determinará o diâmetro das micelas e conseqüentemente o diâmetro dos poros do material sintetizado. Atualmente, o hexadeciltrimetilamônio, também chamado de cetiltrimetilamônio (CTMA), nas suas formas de cloreto, brometo ou hidróxido tem sido o mais abundantemente utilizado nas pesquisas (CRUZ, 2010).

2.2.2 Mecanismo de síntese da MCM-41

A similaridade estrutural existente entre as diferentes mesofases de sílica (família M41S) e fases liotrópicas resultantes da agregação das moléculas de surfactante no sistema binário surfactante – água, aliada ao fato de ser possível dimensionar o tamanho dos poros das referidas mesofases por variação do tamanho da cadeia do surfactante ou por adição de expansores orgânicos solúveis, sugeriu o mecanismo de formação de “montagem por cristais líquidos”. Assim, o primeiro mecanismo de formação dos materiais M41S, proposto por Beck (1992) e pelos cientistas da Mobil em simultâneo com a descoberta dos referidos materiais, designou-se, de forma abreviada, por LCT (do inglês, *Liquid Crystal Templating*). Segundo este modelo existe duas vias de formação da MCM-41.

Na primeira via, no mecanismo de formação da estrutura iniciado através da formação de cristal líquido, existe a formação do molde hexagonal de cristal líquido pela organização das micelas do surfactante em solução, esta funciona como direcionador. As espécies silicatos são depositadas entre os tubos formados pelo surfactante e então condensam para formar a rede inorgânica. Com a calcinação, o direcionador orgânico é eliminado, restando os cilindros vazios num arranjo hexagonal (Figura 9) (CRUZ, 2010; PEREIRA, 2010).

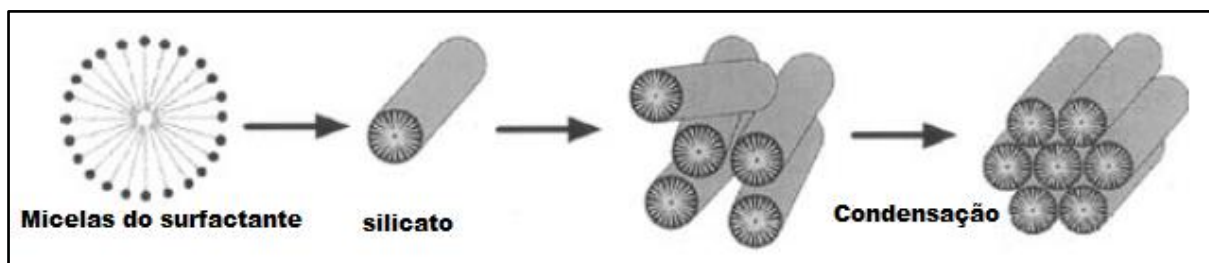
Figura 9 – Mecanismo iniciado pela fase cristal líquido proposto para síntese da MCM-41.



Fonte: SILVA, 2009a.

Na segunda via, as interações das espécies silicáticas com o surfactante geram o ordenamento hexagonal (Figura 10) (BRINKER; SCHERER., 1990). Este mecanismo é denominado de Cooperativo, sugere que a adição das espécies de silicato levaria a ordenação das micelas do surfactante presente em cada uma das fases de cristal líquido. Nesse caso, é desprezada a ideia de arranjo micelar, levando-se em consideração a forte interação entre os pares iônicos inorgânico-orgânico, de maneira que a combinação entre as cargas na interface surfactante-silicato é quem direciona e define o tipo final da estrutura.

Figura 10 – Mecanismo Cooperativo proposto para síntese da MCM-41.



Fonte: XU et. Al, 2007.

Este modelo é mais aceito na comunidade científica do que o iniciado por cristal líquido, principalmente porque não está restrito a concentrações específicas do surfactante, além do que soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal líquido do direcionador (SILVA, 2009a; PEREIRA, 2010).

Existe ainda uma grande variedade de mecanismos que podem descrever a síntese da MCM-41, porém todos são derivados do mecanismo proposto inicialmente, o LTC. Estes então são considerados como complemento, melhoria ou descrição detalhada do mecanismo LTC.

2.2.3 Geração de sítios ativos na MCM-41

A MCM-41 na sua forma silicática possui atividade catalítica e estabilidade térmica limitadas. Porém sítios ativos podem ser gerados a fim de se obter um material ativo cataliticamente. A literatura mostra que é possível sintetizar esses materiais com substituição isomórfica do silício por diferentes elementos sem que haja colapso do arranjo hexagonal dos mesoporos e desordenamento de longo alcance (SILVA, 2011). Na verdade, essa modificação já estava presente na síntese inicial da Mobil (BECK et al., 1992) onde aluminosilicatos mesoporosos foram simultaneamente sintetizados com os silicatos mesoporosos.

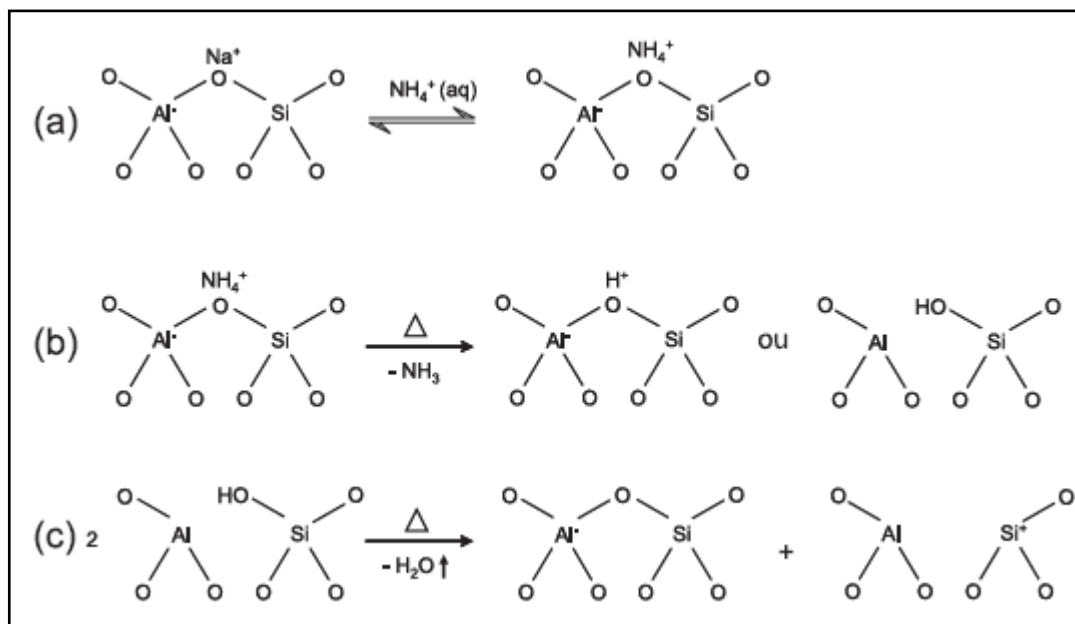
A superfície da sílica (SiO_2) praticamente não produz sítios ácidos de Lewis, pois forma com facilidade silanóis (Si-OH) que são considerados sítios ácidos de Brønsted, e estes cobrem a superfície interna e externa do sólido. No entanto, em termos de força, a acidez dos silanóis é normalmente fraca ou no máximo moderada.

A acidez de Brønsted nas sílicas pode ser significativamente incrementada pela substituição isomórfica dos átomos de silício, que possuem carga formal +4, por cátions trivalentes, como alumínio, gerando uma carga negativa para cada átomo substituído.

O cátion trivalente, Al^{3+} substitui o Si^{4+} nas paredes internas dos mesoporos, a estrutura passa a possuir carga negativa e essas deficiências de carga podem ser compensadas por prótons, desta forma criam-se sítios ácidos.

Cada carga negativa residual da rede é neutralizada na superfície do sólido por outros cátions, usualmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos, chamados de “cátions de compensação”. Para substituí-los por prótons, ou seja, para que se forme um sítio ácido de Brønsted, utiliza-se usualmente um procedimento de troca iônica com uma solução aquosa de cloreto de amônio, seguido de lavagem, para a retirada de cloreto residual, e posterior calcinação (Figura 11). Além da acidez de Brønsted, os aluminossilicatos também possuem acidez de Lewis, associada ao alumínio substituído isomorficamente pelo silício. Neste caso, o próprio alumínio forma sítios ácidos de Lewis na superfície do material, quando submetido à desidratação (Figura 11c) (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Figura 11 – Etapas de troca-iônica para geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis.



(a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis.
Fonte: MORENO e RAJAGOPAL, 2009.

O alumínio foi o primeiro elemento a ser inserido na peneira molecular MCM-41 (BECK et al., 1992). Desde então inúmeros trabalhos tem relatado a inserção de diferentes heteroátomos na estrutura desses materiais mesoporosos (OBERHAGEMANN et al., 1999; WANG et al., 2009; NAIK et al., 2010; CARRILLO et al., 2012; CAI et al., 2011; TANTIRUNGROTECHAI et al., 2011; BRAHKMKHATRI e PATEL, 2012a).

Nos últimos anos, peneiras moleculares contendo lantanídeos, também conhecido como terras raras, tem sido objeto de pesquisa na área da catálise, onde são usadas geralmente na forma de óxidos. Estes têm sido extensivamente investigados como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Hoje, as terras raras são usadas no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas) (MARTINS; ISOLANI, 2004).

Na estabilização das zeólitas, as terras raras na forma de óxidos ou cloretos são adicionadas a zeólitas para melhorar sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons Ln^{3+} atuam como contra-íons, compensando a carga eletrônica e proporcionando estabilidade estrutural à zeólita. Além disso, incrementam a acidez no sistema, através da dissociação

protônica das moléculas de água coordenadas ao íon no interior das cavidades zeolíticas, evitando assim a desaluminação da zeólita e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica (MARTINS; ISOLANI, 2004).

A química destes elementos é essencialmente iônica com todos eles formando cátions trivalentes (Ln^{3+}). Embora a valência III seja predominante, alguns desses elementos podem apresentar valência II (Ln^{2+}) e valência IV (Ln^{4+}), porém com menor estabilidade que os cátions trivalentes (VIEIRA, 2011).

Materiais mesoporosos modificados com terras-raras têm sido amplamente usados em várias reações catalíticas. Kadgaonkar et al. (2004) utilizaram Ce-MCM-41 como catalisador na acilação de alcoóis, tióis, fenóis e aminas e concluíram que o catalisador apresentou boa atividade e alta seletividade, incluindo quimiosseletividade para acilação monofuncional de compostos bifuncionais.

Zhan et al. (2007) empregaram La-MCM-41, sintetizado via direta pelo método hidrotérmico convencional, como um catalisador eficiente na oxidação de ciclohexano com oxigênio molecular.

Araujo et al. (2003) testou CeMCM-41 como catalisador para oxidação de n-heptano em reator de leito fixo com fluxo contínuo e concluiu que a incorporação de cério na MCM-41 parece melhorar a estabilidade hidrotérmica e, as propriedades catalíticas e de adsorção para reações ácidas e de oxidação.

2.2.4 Métodos de modificação

Diversos são os métodos usados na modificação dos materiais mesoporosos, dentre os quais, os métodos indiretos (também conhecidos como pós-síntese), tais como impregnação e troca iônica do direcionador, e os métodos diretos, onde os heteroelementos são inseridos na MCM-41 durante o processo de síntese.

2.2.4.1 Método direto

Em uma preparação direta do mesoporoso de sílica modificado, o precursor de silício e o precursor do íon metálico a ser inserido, são adicionados lentamente no meio reacional, ao mesmo tempo ou em sequência, de modo que estes se condensam em torno das micelas. Esse método permite que os íons metálicos sejam incorporados tanto nas paredes externa como na estrutura interna dos mesoporos, sendo que no último caso, ocorre a substituição isomórfica

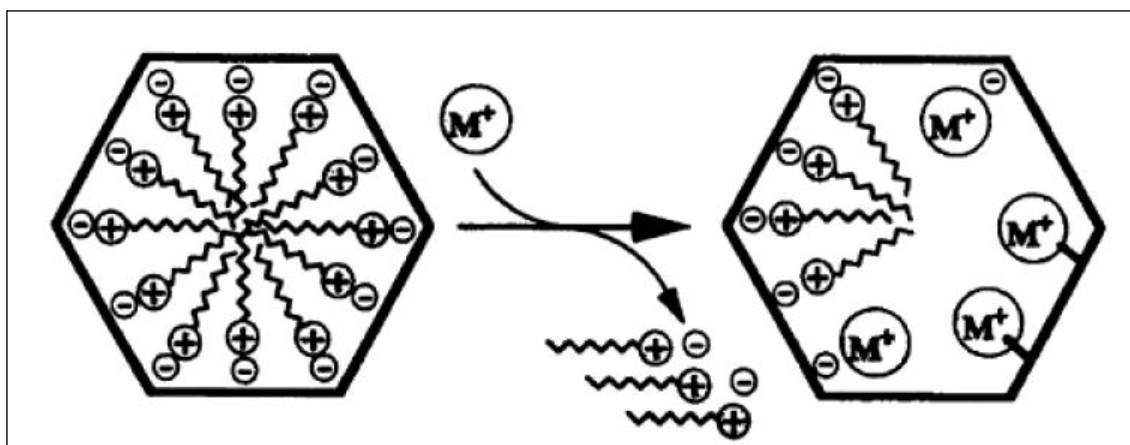
do Si^{4+} pelo cátion metálico. Quando os cátions tetravalentes como Ti^{4+} , V^{4+} ou Zr^{4+} substituem o Si^{4+} , a eletroneutralidade da Si-MCM-41 é mantida. Quando cátions trivalentes como Al^{3+} e Fe^{3+} substituem o Si^{4+} nas paredes internas dos mesoporos, a estrutura passa a possuir carga negativa e essas deficiências de carga podem ser compensadas por prótons. Desta forma criam-se sítios ácidos, nos quais a força e o número dependem da quantidade e da natureza do íon metálico inserido. Por isso esses catalisadores são usados principalmente em reações ácidas (SILVA, 2009a).

2.2.4.2 Métodos indiretos

2.2.4.2.1 Troca iônica do direcionador

Durante a síntese da MCM-41 com o surfactante catiônico, a parte hidrofílica do direcionador, que possui carga positiva, interage com a superfície do poro do material mesoporoso de sílica através de forças de Coulomb. Durante o processo de troca-iônica essa interação é quebrada e o surfactante catiônico é substituído por um cátion metálico, Figura 12. O procedimento é simples, a MCM-41 com direcionador (tal como sintetizada) é colocada em uma solução aquosa ou alcoólica contendo o precursor metálico, sendo então aquecida e mantida sob agitação durante aproximadamente 20 h (SILVA, 2009a).

Figura 12 – Processo de troca-iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA⁺ (cetiltrimetilamônio) e o complexo do metal de transição.



Fonte: SILVA, 2009a.

2.2.4.2.2 Impregnação

Já no método por impregnação existem duas maneiras principais, a impregnação incipiente onde o volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de modo que após a adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. E a impregnação por evaporação, onde a quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte. Na impregnação por evaporação a MCM-41 é colocada em um balão contendo a solução do precursor metálico e esta solução é então submetida à agitação e aquecida a temperatura constante até que todo o solvente seja evaporado, o material obtido é então calcinado para que ocorra a decomposição do precursor e a deposição do catalisador na superfície externa e interna do suporte (SILVA, 2009a).

Os métodos pós-síntese (troca-iônica e impregnação) podem levar à formação de espécies metálicas na superfície externa da peneira molecular provocando o bloqueio dos seus poros afetando assim a atividade catalítica do material (MU et al., 2008).

Tendo em vista que o método de inserção dos heteroelementos influencia nas propriedades catalíticas e físico-químicas dos catalisadores obtidos, o estudo das características desses materiais tem sido objeto de interesse de muitos pesquisadores.

Silva (2009a) sintetizou CeMCM-41 pelos métodos de precipitação (preparação direta) e por troca iônica do direcionador (pós-síntese). A autora concluiu que o método de precipitação produziu um material mesoporoso com maior ordenamento de longo alcance e maior área superficial.

Bing et al. (2012) sintetizaram CeMCM-41 pelos métodos de síntese direta e por impregnação (pós-síntese) para testar sua atividade catalítica na ozonização de ácido p-clorobenzóico (p-CBA) e após alguns reusos concluíram que o catalisador sintetizado pelo método direto apresentou maior atividade e estabilidade além de redução significativa na taxa de lixiviação do cério do que para o catalisador sintetizado por impregnação.

2.3 Sínteses de biodiesel com MCM-41 modificada

Com o aumento da demanda por combustível e a crescente preocupação com o meio ambiente tem se buscado novas rotas alternativas de energia no Brasil e no mundo (SUAREZ et al., 2009). Neste contexto, o biodiesel tem se apresentado como um substituto natural do diesel de petróleo, que além de ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos e gorduras vegetais e animais e resíduos, proporcionam uma geração descentralizada de energia

e um apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (RAMOS et al., 2003).

O biodiesel geralmente é sintetizado na presença de um catalisador homogêneo, normalmente um composto básico como NaOH ou KOH. Contudo, devido a problemas relacionados à separação dos produtos e subprodutos e reagentes não convertidos, há um enorme interesse da indústria pelo desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para este tipo de processo em função da facilidade operacional, por exemplo, maior intervalo de temperatura, menor esforço na separação de produtos dos catalisadores sólidos, além de maior seletividade. Catalisadores sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido à maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação dos catalisadores, enquanto para as reações catalisadas em meio líquido os efluentes se tornam um passivo ambiental de maior custo de tratamento.

Quanto à matéria-prima, a produção de biodiesel se dá em sua maioria a partir de óleos comestíveis, assim, a concorrência com o consumo de alimentos tem sido uma preocupação global. No entanto, a obtenção de biodiesel através do uso de resíduos e óleos não comestíveis elimina a competição com o consumo de alimentos que também irá permitir conformidade com os requisitos ecológicos e éticos para biocombustível. Porém óleos não comestíveis e resíduos industriais e domésticos geralmente apresentam em suas composições altos teores de ácidos graxos livres e é reconhecido na literatura que a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes. O uso de catalisadores ácidos, ou da combinação de catalisadores ácido e básico, tem sido a estratégia usada para contornar esse problema (ARANSIOLA et al., 2014; SUAREZ et al., 2007).

Catalisadores heterogêneos ácidos apresentam uma maior tolerância à água e aos ácidos graxos livres presentes nos óleos, permitindo que matérias-primas ricas em ácidos graxos livres possam ser usadas para a obtenção de biodiesel por esterificação ou processos nos quais uma das etapas seja a esterificação, pois eles catalisam simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação, fazendo com que sua aplicação na produção de biodiesel torne-se mais vantajosa (SABOYA, 2012).

Catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 modificados, tem se mostrado como uma alternativa para processamento de óleos e gorduras vegetais e animais e ainda de resíduos domésticos e industriais visando à produção de biodiesel, devido as suas excelentes propriedades catalíticas como, grande área superficial, maior tamanho dos poros e a possibilidade de obtenção de sítios ativos ácidos ou básicos através da modificação de superfície.

Brahmkhatri e Patel (2012a) estudaram a influência das condições de síntese de biodiesel por esterificação do ácido láurico com 1-butanol utilizando PW-MCM-41 como catalisador, que foi obtido por impregnação do ácido 12-tungstosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) em várias concentrações (10, 20, 30 e 40 % de PW). Os autores estudaram as melhores condições quanto à razão molar ácido:álcool, concentração de catalisador, temperatura e tempo de reação. Os melhores resultados (próximo a 95% de conversão) foram conseguidos usando os catalisadores com 30 e 40 % de PW, razão ácido/álcool de 1:2, 200 mg de catalisador e 90 °C em 3 h de reação.

Tantirungrotechai et al. (2011) sintetizou Ca-MCM-41 pelo método direto, utilizando diferentes precursores de Ca, e realizou testes catalíticos numa reação de transesterificação de óleo de palma com metanol. A transesterificação ocorreu em um reator Parr a 200 °C usando 1 %m/m de catalisador e razão molar óleo:metanol 1:25. Sob essas condições os autores obtiveram 90 % de conversão após 3 h de reação.

Carmo et al. (2009) obteve biodiesel por esterificação do ácido palmítico com metanol, etanol e isopropanol na presença de Al-MCM-41 com razões Si/Al variando em 8, 16 e 32. O catalisador ácido foi sintetizado a temperatura ambiente. A reação de esterificação ocorreu a 130 °C, com razão ácido álcool de 1:60 e 0,6 % de catalisador por 2 h. O estudo mostrou que a reatividade dos alcoóis obedece a seguinte ordem metanol > etanol > isopropanol e que o catalisador com menor razão (Si/Al=8) foi o que teve maior conversão (79 %).

García-Sancho et al. (2011) sintetizaram Nb-MCM-41, com diferentes concentrações de nióbio, e testaram sua atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol. Os autores obtiveram 95 % de rendimento em biodiesel com 7,5 % da MCM-41 impregnada com 8 % de oxalato de nióbio (Nb_2O_5) a 200 °C, razão óleo:metanol 1:12 depois de 4 h de reação.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste estudo é a síntese de catalisadores heterogêneos mesoporosos ácidos, sua caracterização físico-química e a aplicação na reação modelo de esterificação, de ácido carboxílico, para obtenção de biodiesel.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41 pelo método não-hidrotérmico;
- Sintetizar catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41 pelo método não-hidrotérmico com adição de alumínio em diferentes concentrações (razões Si/Al = 5, 20 e 40) para se obter materiais ácidos;
- Sintetizar catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41 pelo método não-hidrotérmico contendo os metais de terra raras: lantânio, cério e praseodímio de modo a se gerar acidez superficial em diferentes intensidades;
- Caracterizar os catalisadores obtidos através de diversas técnicas: difratometria de raios X, termogravimetria, espectroscopia de absorção no infravermelho, adsorção/dessorção de N₂, adsorção de moléculas sondas básicas para avaliar a acidez superficial e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores na reação modelo de esterificação de ácido oleico com metanol.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) na Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

4.1 Reagentes

Direcionador: Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) da Alfa Aesar 98%;

Agente mineralizante: Hidróxido de sódio (NaOH) da Merck 99%;

Fonte de sílica: Tetraetilortosilicato (TEOS) Sigma-Aldrick 98%;

Fonte de cério: Cloreto de cério ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 98,5% Fluka;

Fonte de lantânio: Acetato de lantânio hidratado ($\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrick 99,9%;

Fonte de praseodímio: Nitrato de praseodímio hexahidratado ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrick 99,9%;

Fonte de alumínio: Óxido de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Merck 66,4%;

Metanol anidro, Sigma-Aldrick 99,8%;

Etanol, Synth 99,5%;

Ácido oleico P.A., Synth.

4.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores, MCM-41 na forma silicática e os modificados com alumínio, cério, lantânio e praseodímio, foram sintetizados pelo método não-hidrotérmico de acordo com o procedimento descrito por Tantirungrotechai et al. (2011) com modificação. A modificação diz respeito à quantidade de água usada no gel de síntese, que foi reduzida em 75%. A inserção dos metais na rede da MCM-41 foi feita pelo método direto, onde os precursores dos metais foram adicionados ao gel durante o procedimento de síntese.

4.2.1 Síntese da MCM-41

A massa de CTMABr foi dissolvida em 120 mL de uma solução aquosa de NaOH 60 mM até que a solução tornou-se límpida. Logo após, a massa de TEOS foi adicionada gota a gota. O gel obtido foi mantido sob agitação mecânica por 2 h a 80 °C. Após esse tempo, o gel foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco a temperatura ambiente.

O gel de síntese teve a seguinte composição molar: $1\text{CTMABr}:1,31\text{Na}_2\text{O}:8,17\text{SiO}_2:2433\text{H}_2\text{O}$.

4.2.2 Síntese da MCM-41 modificada

Para obtenção dos catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41 com sítios ativos ácidos foi feita a inserção dos metais terra raras: cério (Ce), lantânio (La) e praseodímio (Pr) e do metal alumínio (Al) variando as razões molares Si/Metal de acordo com a Tabela 1. Encontram-se também na Tabela 1 o nome com o qual cada catalisador foi representado e as respectivas composições molares dos géis de síntese.

Tabela 1 – Nomenclatura e composição do gel de síntese das MCM-41 sintetizadas.

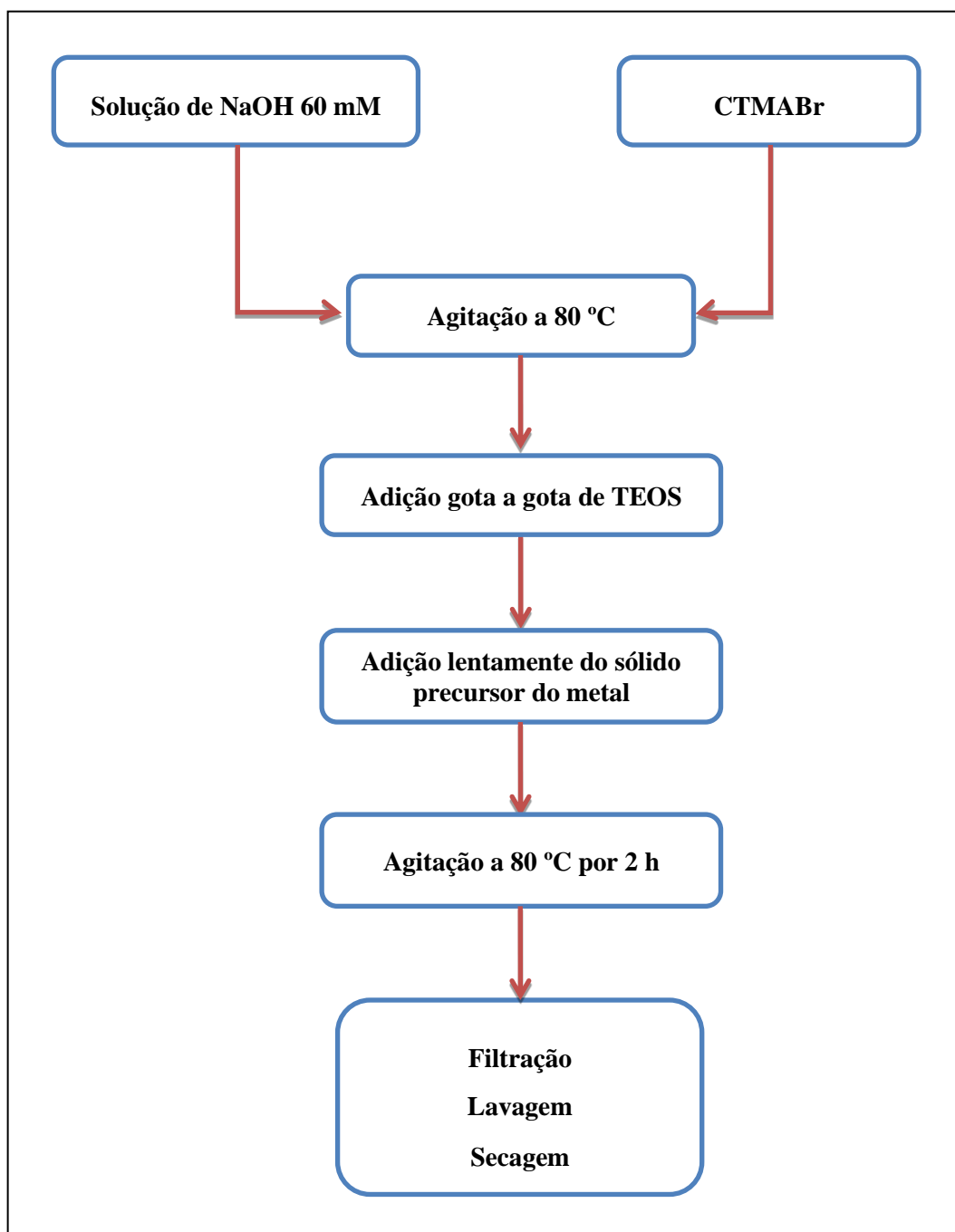
M(metal)	Si/M	NOME	COMPOSIÇÃO GEL
Ce	40	CeMCM-41	$1\text{CTMABr}:0,204\text{CeCl}_3:1,310\text{Na}_2\text{O}:8,17\text{SiO}_2:2433\text{H}_2\text{O}$
La	40	LaMCM-41	$1\text{CTMABr}:0,204\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3:1,310\text{Na}_2\text{O}:8,17\text{SiO}_2:2433\text{H}_2\text{O}$
Pr	40	PrMCM-41	$1\text{CTMABr}:0,204\text{Pr}(\text{NO}_3)_3:1,310\text{Na}_2\text{O}:8,17\text{SiO}_2:2433\text{H}_2\text{O}$
Al	40	40AlMCM-41	$1\text{CTMABr}:0,102\text{Al}_2\text{O}_3:1,310\text{Na}_2\text{O}:8,17\text{SiO}_2:2433\text{H}_2\text{O}$
Al	20	20AlMCM-41	$1\text{CTMABr}:0,204\text{Al}_2\text{O}_3:1,310\text{Na}_2\text{O}:8,17\text{SiO}_2:2433\text{H}_2\text{O}$
Al	5	5AlMCM-41	$1\text{CTMABr}:0,817\text{Al}_2\text{O}_3:1,310\text{Na}_2\text{O}:8,17\text{SiO}_2:2433\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Autora, 2015.

As massas dos reagentes foram calculadas em função da composição molar do gel de síntese.

A massa de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) foi dissolvida em 120 mL de uma solução aquosa de NaOH 60 mM até que a solução tornou-se límpida. A massa de tetraetilortosilicato (TEOS) foi então adicionada gota a gota. Em sequência a massa do sólido precursor do metal a ser incorporado na rede da MCM-41, cloreto de cério ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou acetato de lantânio hidratado ($\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ou nitrato de praseodímio hexahidratado ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou óxido de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), foi adicionada lentamente. O gel obtido foi mantido sob agitação mecânica por 2 h a 80 °C. Após esse tempo, o gel foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco a temperatura ambiente. De acordo com procedimento ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Procedimento experimental da síntese da MCM-41 modificada.



Fonte: Autora, 2015.

4.3 Tratamento dos catalisadores

4.3.1 Calcinação

Após secos, os catalisadores foram calcinados para remoção do direcionador nos poros da MCM-41. A calcinação ocorreu em um forno Mufla EDG 3P-S a 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ sob fluxo de ar durante 4 h.

4.3.2 Troca iônica amoniacal

Depois de calcinados, os catalisadores foram submetidos a um processo de troca iônica amoniacal, onde os cátions sódio que possivelmente estão compensando as cargas da estrutura da MCM-41 são substituídos pelos íons amônio (NH⁴⁺) provenientes de uma solução amoniacal. Por fim, o catalisador é submetido à calcinação para decomposição dos íons NH⁴⁺, liberando amônia (NH³) e deixando o próton H⁺ preso a estrutura catalítica (SILVA, 2004).

Em um *Erlenmeyer* de 250 mL com tampa, adicionou-se 100 mL de solução aquosa de nitrato de amônia (NH₄NO₃) 1 M e 1-5 g da amostra de MCM-41 previamente calcinada e deixou agitando por 20 h a temperatura ambiente. Após esse tempo, recuperou-se o catalisador por filtração e lavou-se com 2 L de água destilada para remover os íons amônio (NH⁴⁺) e os íons nitratos (NO₃⁻) que estão interagindo fracamente com a superfície. Este procedimento de troca catiônica foi realizado duas vezes para se atingir o máximo grau de troca.

Após o segundo processo de troca iônica o catalisador foi seco em dessecador a temperatura ambiente e calcinado em forno mufla por 4 h a 550 °C.

4.4 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção/dessorção de N₂ (método de BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação de acidez superficial, para avaliar suas propriedades superficiais.

4.4.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos numa varredura angular de 1 a 10° em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de 0,15 graus e o feixe de raios X foi defasado em relação à amostra com uma velocidade de 2°min^{-1} e passo de $0,02^\circ$.

Os difratogramas típicos de MCM-41 apresentam dois picos principais (planos 100 e 110) e picos secundários (planos 200, 210 e 300). Esses planos segundo a literatura (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992) são característicos de uma estrutura hexagonal, comumente encontrada em materiais do tipo MCM-41. Esses picos de difração são observados tipicamente em baixo ângulo 2θ de 1 a 8° (CRUZ, 2010; SILVA, 2009b).

Com base nos dados obtidos nos difratogramas de raios X é possível calcular o grau de organização ($\text{Go}(\%)$), distância interplanar (d) e os parâmetros de rede do arranjo hexagonal (a_0) das amostras.

O grau de organização foi determinado, Equação 1, como a relação entre a intensidade da reflexão do plano (100) da amostra em análise e a intensidade dessa reflexão da amostra padrão (COSTA, 2008).

$$\text{Go}(\%) = \frac{I_{100,amostra}}{I_{100,padr\tilde{a}o}} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde,

$I_{100, amostra}$ = intensidade obtida para a amostra em análise;

$I_{100, padr\tilde{a}o}$ = intensidade obtida para a amostra padrão, sendo a amostra definida como padrão a que possuir maior intensidade.

A distância interplanar para o plano (100) é obtida pela Equação 2.

$$d_{(100)} = \frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{2\text{sen}\theta} \quad (2)$$

Onde,

$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$;

θ = ângulo de incidência.

O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão do plano (100), sendo calculado pela Equação 3 (SOUZA, 2005).

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

4.4.2 Termogravimetria

A análise térmica através da TG é um experimento que consiste em avaliar a variação de massa de uma determinada substância sob aquecimento ou resfriamento a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura. O equipamento onde este experimento é realizado é denominado de termobalança e os resultados obtidos são apresentados na forma de curvas TG e DTG. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá ideia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa (SOUZA, 2005).

A análise foi realizada em uma termobalança DTG-60H da marca Shimadzu. Aproximadamente 10 mg das amostras foram aquecidas, em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 50 mLs⁻¹.

A utilização desta técnica permite avaliar a estabilidade térmica dos catalisadores, quantificar a perda de massa do material orgânico ocluído no interior dos mesoporos e avaliar a quantidade de água livre e ligada presente nas amostras.

Uma aplicação de fundamental importância é o estudo das melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico dos mesoporos. Altas temperaturas favorecem uma rápida eliminação das micelas de tensoativos, porém pode causar a destruição da estrutura ordenada de sílica. O estudo das ótimas condições de tempo e temperatura durante a etapa de calcinação torna-se uma etapa decisiva para a obtenção de um material de alta qualidade (SOUZA, 2005).

4.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

É uma das mais comuns técnicas de caracterização existentes, permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. A técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional.

As análises de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas num espectrofotômetro VARIAN 660-IR, pelo método de transmissão por reflexão total atenuada. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. O agente dispersante para a preparação da amostra foi o KBr. As amostras foram diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 1 %, homogeneizadas em um almofariz e então analisadas.

4.4.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio

O levantamento das isotermas de adsorção das amostras das amostras calcinadas foi realizado num equipamento ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) da Micromeritics. Para isso cerca de 200 mg de cada amostra foram previamente tratada a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas sob vácuo, esse tratamento visa remover a umidade superficial das amostras, para em seguida serem submetidas à adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K . As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas numa faixa de P/P_0 de 0 até 1, permitindo obter diversas informações sobre estes materiais, tais como: área superficial, diâmetro do poro e volume mesoporoso.

4.4.5 Determinação da acidez superficial

A acidez total dos catalisadores sintetizados foi determinada por análise termogravimétrica usando piridina como molécula sonda.

As amostras calcinadas foram expostas ao vapor de piridina por uma noite, a fim de alcançar saturação completa dos seus sítios ácidos. Depois, cerca de 10 mg da amostra foi colocada num suporte de platina e aquecida desde a temperatura ambiente até $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio e mantida durante 1 hora,

para eliminar a piridina fisicamente adsorvida. Posteriormente as amostras foram aquecidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético num fluxo de 50 mLs⁻¹ de 100-900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, onde a piridina foi termodesorvida das amostras. A quantidade de sítios ácidos foi então determinada pela quantidade de piridina termodesorvida, de acordo com a Equação 4. Procedimento similar foi adotado por Araujo e Jaroniec (1999).

$$N = \frac{m_i - m_f / MM}{m_f} \times 1000 \quad (4)$$

Onde,

N = número de sítios ácidos em mmolg⁻¹;

m_i = massa inicial da amostra saturada com a piridina em g;

m_f = massa final da amostra após a termodesorção da piridina, em g;

MM = massa molar da piridina, em g mol⁻¹.

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da SHIMADZU modelo Superscan SSX-550. O procedimento de preparação dos materiais para análise constitui na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para melhorar a condução da amostra. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 200 e 10000 vezes.

4.5 Avaliação catalítica

Os catalisadores sintetizados (MCM-41, LaMCM-41, CeMCM-41, PrMCM-41, 40AIMCM-41, 20AIMCM-41 e 5AIMCM-41) foram testados na reação de esterificação do ácido oleico. A reação de esterificação consiste na reação entre os ácidos carboxílicos com álcool de cadeia curta para formar ésteres do respectivo álcool e água.

O ácido carboxílico usado nas reações foi o ácido oleico que é um composto insaturado de cadeia longa contendo 18 átomos de carbono (C₁₈H₃₄O₂) e que representa bem os fragmentos típicos obtidos a partir dos triglicerídeos que formam óleos vegetais.

De acordo com a literatura (CARMO et al., 2009; GARCÍA-SANCHO et al., 2011; SABOYA, 2012; TANTIRUNGROTECHAI et al., 2011) o metanol apresenta maior reatividade nas reações de esterificação, por isso foi o álcool escolhido para ser utilizado nas reações.

Antes de cada reação, os catalisadores foram ativados em estufa a 150 °C por 1 h para retirada da umidade superficial.

4.5.1 Seleção dos catalisadores mais ativos

Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de esterificação do ácido oleico com metanol nas seguintes condições: temperatura (T) de 130 °C, razão molar ácido oleico/metanol (AO/MeOH) de 1:8, 5 % de catalisador em relação a massa de ácido oleico usada (aproximadamente 7 g) e tempo reacional (t) de 2 h, com o objetivo de selecionar os dois catalisadores mais ativos, um representante de cada grupo.

A reação ocorreu em um vaso de teflon tipo autoclave, aquecidos por uma resistência tipo coleira com temperatura controlada por um termopar (Figura 14). O sistema reacional foi agitado magneticamente com barras de perfil triangular revestida por teflon.

Figura 14- Aparato montado para avaliação catalítica.



Fonte: Autora, 2015.

4.5.2 Avaliação catalítica detalhada dos catalisadores mais ativos

Visando determinar condições experimentais que maximizem a síntese de biodiesel, resultante da reação de esterificação do ácido oleico, uma avaliação catalítica mais detalhada foi realizada com os dois catalisadores que apresentaram maior atividade, os selecionados no item anterior.

Nessa etapa avaliou-se a influência que a razão molar AO/MeOH, temperatura e tempo reacionais exercem sobre a conversão de biodiesel, mantendo fixa a quantidade de catalisador em 5 % em relação a massa de ácido oleico. A Tabela 2 mostra os intervalos em que as variáveis foram estudadas.

Tabela 2 – Intervalos da avaliação catalítica dos catalisadores mais ativos.

Variáveis	Intervalo
AO/MeOH	1:8 – 1:14 – 1:20
T (°C)	130 – 165 - 200
t (h)	2 – 3 – 4

Fonte: Autora, 2015.

4.5.3 Determinação da conversão do ácido oleico

A conversão do ácido oleico foi estimada através da determinação do índice de acidez (IA) por titulometria. Definido como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio ou sódio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama da amostra.

Em *Erlenmeyer* de 125 mL pesou-se uma alíquota de aproximadamente 1 mL da amostra retirada do meio reacional. Adicionou-se ao *Erlenmeyer* 20 mL de etanol e 4 gotas de indicador fenolftaleína 1% e tituló com uma solução aquosa de NaOH 0,1 M padronizada.

Para cada sistema reacional foram coletadas alíquotas antes da adição do catalisador (branco) e após o tempo reacional. Sendo essa última coletada após separação do catalisador por centrifugação.

O índice de acidez foi calculado através da Equação 5:

$$IA = \frac{V_{NaOH} \cdot M_{NaOH}}{m_{aliquota}} \quad (5)$$

Onde,

IA = índice de acidez expresso em mg NaOHg^{-1} da amostra;

V_{NaOH} = volume de NaOH gasto na titulação (mL);

M_{NaOH} = molaridade da solução de NaOH (molL^{-1});

M_{aliquota} = massa da amostra titulada (g).

A conversão (%) do ácido oleico foi estimada pela Equação 6:

$$X(\%) = \frac{IA(0) - IA(t)}{IA(0)} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde,

$X(\%)$ = conversão do ácido oleico expressa em percentagem;

$IA(0)$ = índice de acidez no tempo zero, branco;

$IA(t)$ = índice de acidez no tempo t da reação.

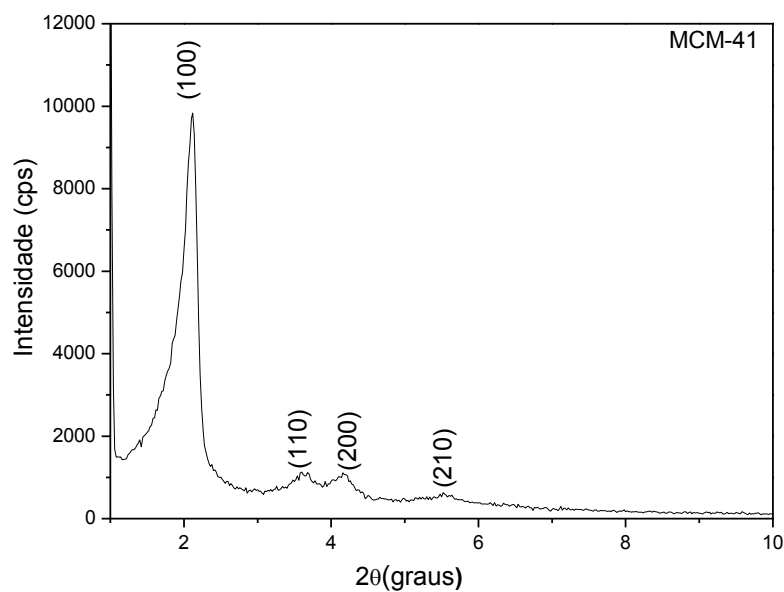
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Difratomia de raios X

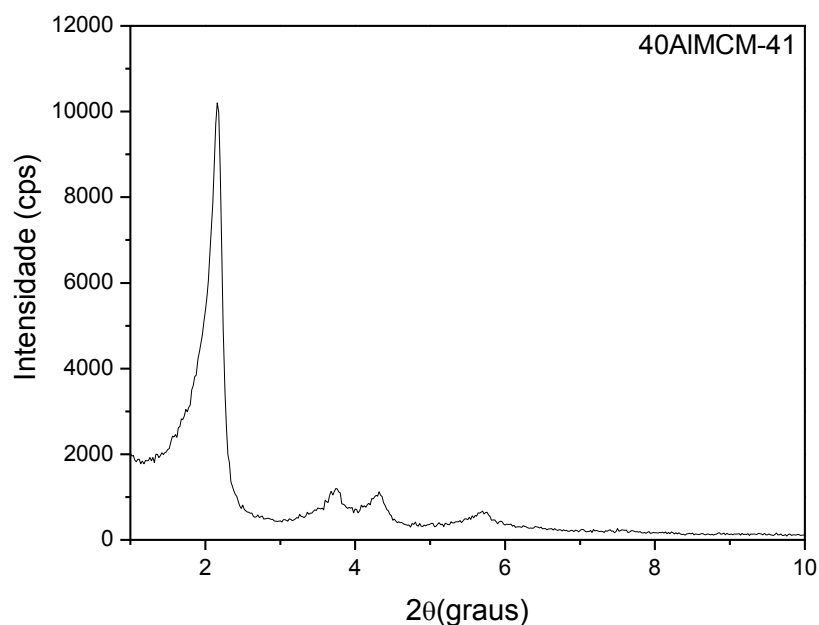
As análises de difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó foram realizadas nos materiais sintetizados com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura hexagonal mesoporosa. Neste caso foi dada ênfase a se observar a obtenção dos picos de difração referente aos planos característicos da estrutura hexagonal, comum a materiais do tipo MCM-41, cujos índices são (100), (110), (200) e (210).

A Figura 15 mostra o difratograma de raios X da amostra MCM-41 como sintetizada. Pode-se observar a presença dos principais picos de difração segundo os índices de Miller indexados. O primeiro pico, um pico intenso e estreito, centrado em 2θ igual a 2° , pode ser atribuído a reflexão do plano principal, plano (100). Este resultado está relacionado a uma homogeneidade de distâncias interplanares (d_{100}) e de diâmetros mesoporosos no material sintetizado. Os demais picos presentes são de baixa intensidade e surgem a partir das reflexões dos planos secundários (110), (200) e (210) e representam a formação de materiais mesoporosos bem ordenados com simetria hexagonal (P6mm). Sendo então um indicativo de que a síntese de materiais mesoporosos pelo método não-hidrotérmico produz peneiras moleculares com estrutura hexagonal bem ordenada (CRUZ, 2010).

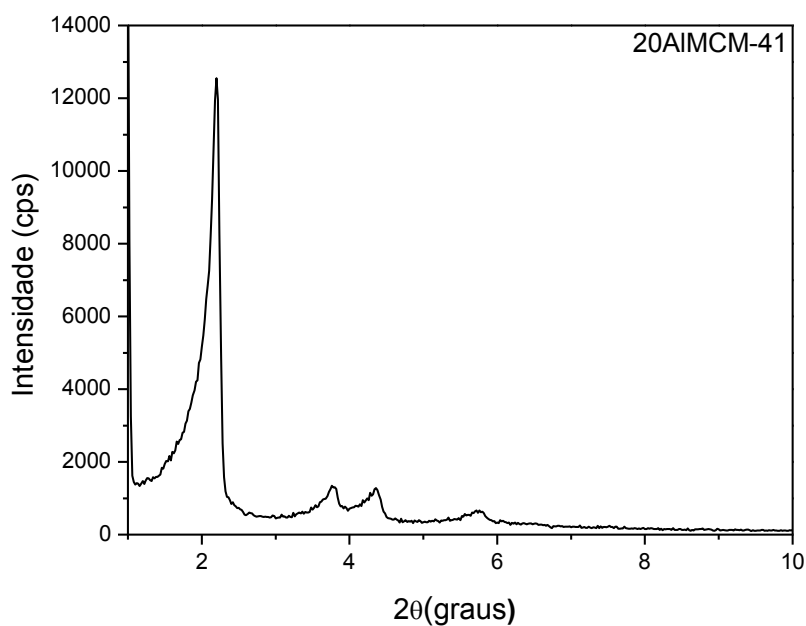
Figura 15 – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41.

Fonte: Autora, 2015.

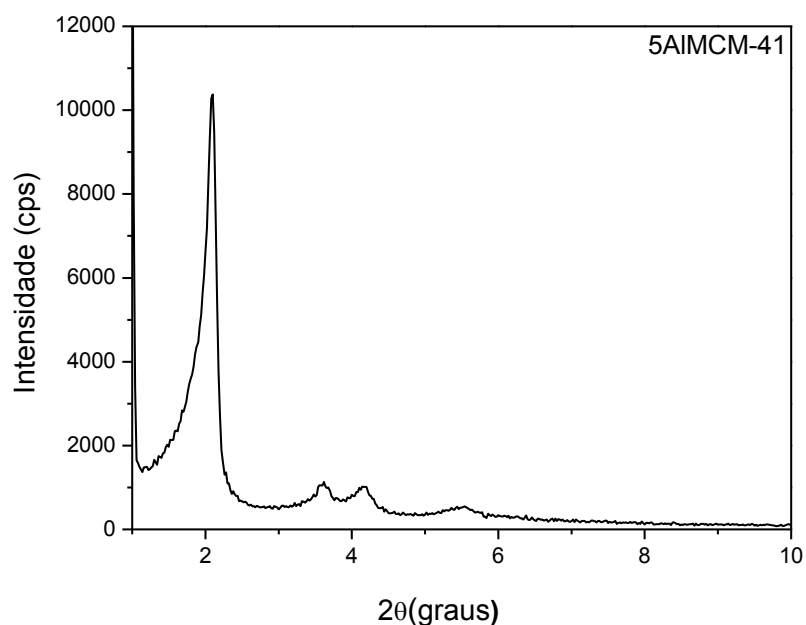
As Figuras 16, 17 e 18 nos mostram os difratogramas das amostras modificadas com alumínio, AIMCM-41, tal como sintetizadas, nas diferentes razões Si/Al igual a 40, 20 e 5, respectivamente. A presença dos picos de difração característico desses materiais confirmam a formação da estrutura hexagonal. O aparecimento dos planos secundários são um indicativo que a fase foi formada e está muito bem estruturada.

Figura 16 – Difratoograma de raios X da amostra 40AIMCM-41.

Fonte: Autora, 2015.

Figura 17 – Difratoograma de raios X da amostra 20AIMCM-41.

Fonte: Autora, 2015.

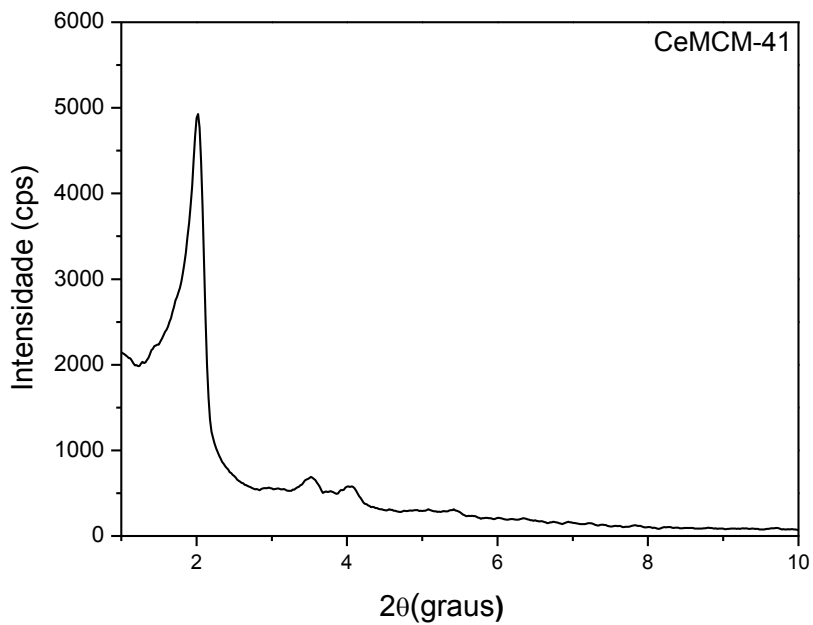
Figura 18 – Difratoograma de raios X da amostra 5AIMCM-41.

Fonte: Autora, 2015.

Os difratogramas das amostras de MCM-41 modificadas com elementos da série dos lantanídeos (Ce, La e Pr) também mostram que houve a formação da estrutura hexagonal característica da peneira molecular mesoporosa (Figuras 19, 20 e 21). Porém, observamos através da intensidade dos picos, que a inserção desses elementos trouxe certa desordem a

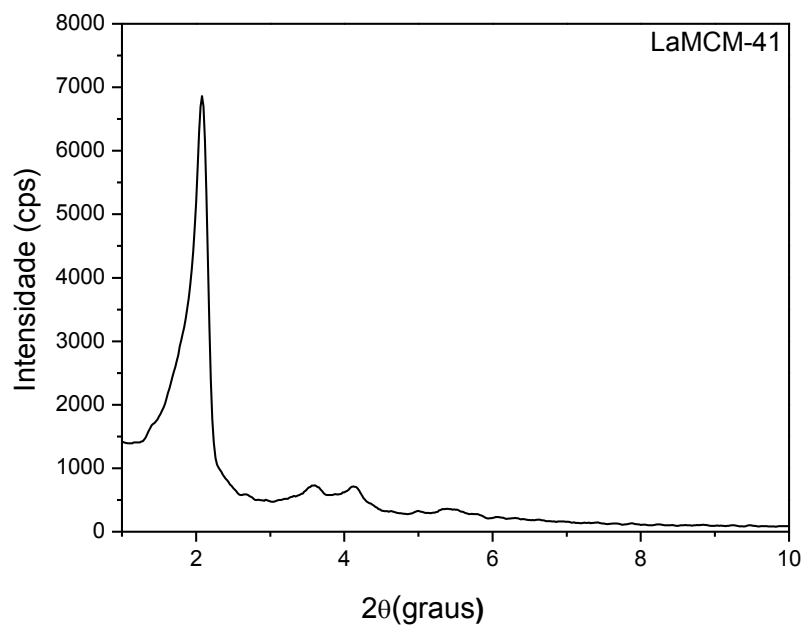
estrutura desses materiais. Picos mais largos e com menor intensidade podem ser observados nos difratogramas das figuras 19, 20 e 21.

Figura 19 – Difratograma de raios X da amostra CeMCM-41.

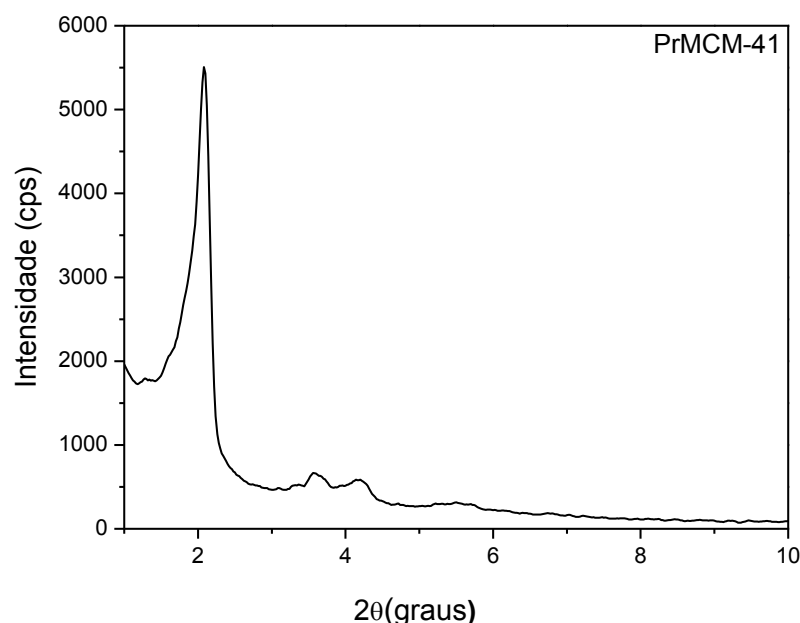


Fonte: Autora, 2015.

Figura 20 – Difratograma de raios X da amostra LaMCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 21 – Difratoograma de raios X da amostra PrMCM-41.

Fonte: Autora, 2015.

A Tabela 3 nos mostra alguns dados das propriedades estruturais dos catalisadores sintetizados, obtidos das análises de difração de raios X das amostras. Na determinação do grau de organização relativo (Go(%)), a amostra tomada como padrão foi a 20AIMCM-41, pois foi a que apresentou maior intensidade de reflexão do plano (100).

Tabela 3 – Propriedades estruturais dos catalisadores sintetizados obtidos por DRX.

AMOSTRAS	2θ(graus)	d(100)(Å)	a ₀ (Å)	Go(%)
MCM-41	2,14	41,28	47,67	78
40AIMCM-41	2,16	40,89	47,23	81
20AIMCM-41*	2,20	40,16	46,37	-
5AIMCM-41	2,10	42,07	48,58	82
CeMCM-41	2,02	43,31	50,00	40
LaMCM-41	2,10	42,07	48,58	57
PrMCM-41	2,10	42,07	48,58	45

d(100), distância interplanar; a₀, parâmetro de rede definido como $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$; Go(%), grau de organização relativo da estrutura. *amostra padrão.

Fonte: Autora, 2015.

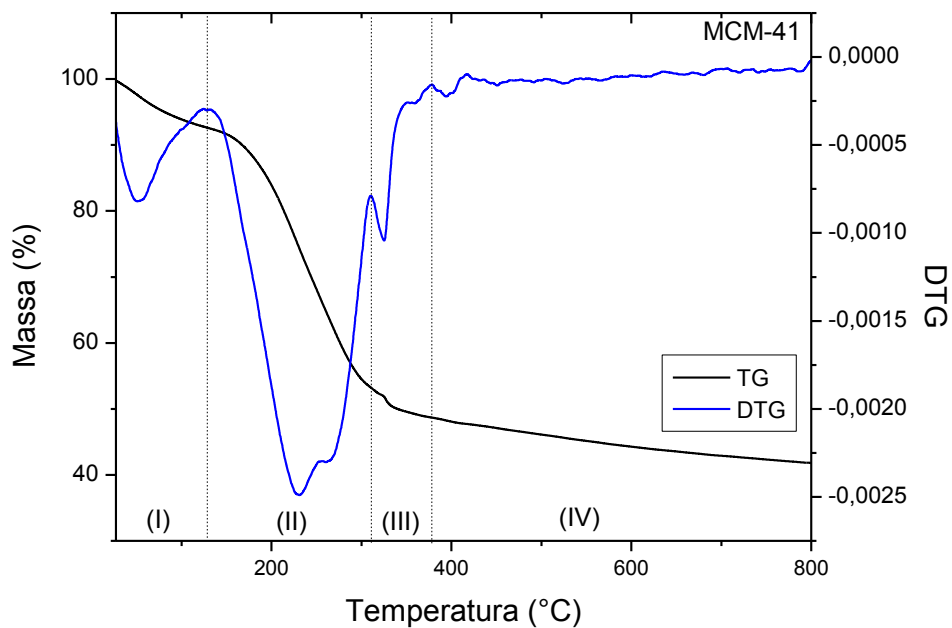
De acordo com a Tabela 3 observamos que o parâmetro de rede (a₀) e a distância interplanar (d₁₀₀) para a maioria das amostras, apresentam um ligeiro aumento em relação à amostra de MCM-41 pura, indicando que a inserção de Al, Ce, La e Pr na rede da MCM-41 apresentam certa influência a estrutura desse material, exceto para as amostras 40AIMCM-41

e 20AlMCM-41, que possuem praticamente os mesmos valores dos parâmetros estruturais da MCM-41 na forma pura. Através desses resultados notamos que para o alumínio essa influência é menor do que para os lantanídeos. Isto pode ser explicado em termos dos diferentes tamanhos dos íons incorporados a rede de sílica que forma o material ($\text{Si}^{+4}=40$ pm; $\text{Al}^{+3}=54$ pm; $\text{La}^{+3}=116$ pm; $\text{Ce}^{+3}=114$ pm; $\text{Pr}^{+3}=113$ pm) (HOUSECROFT, 2005). O raio iônico do alumínio é ligeiramente maior que o do silício, já os raios iônicos dos lantanídeos são quase três vezes maiores, por isso apresentam maior dificuldade de incorporação na rede da MCM-41.

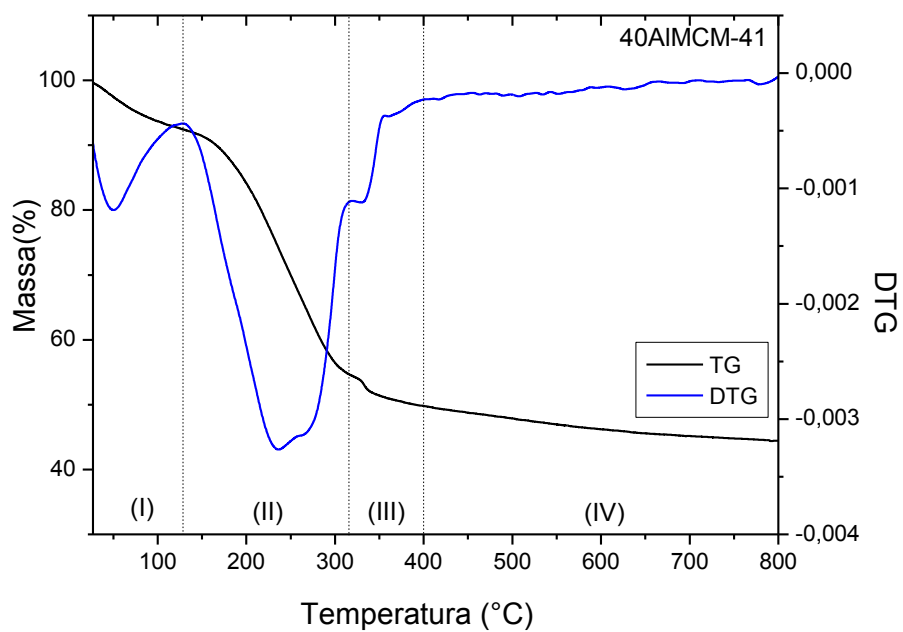
5.1.2 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas para quantificar a perda de massa de cada amostra referente à remoção do direcionador orgânico.

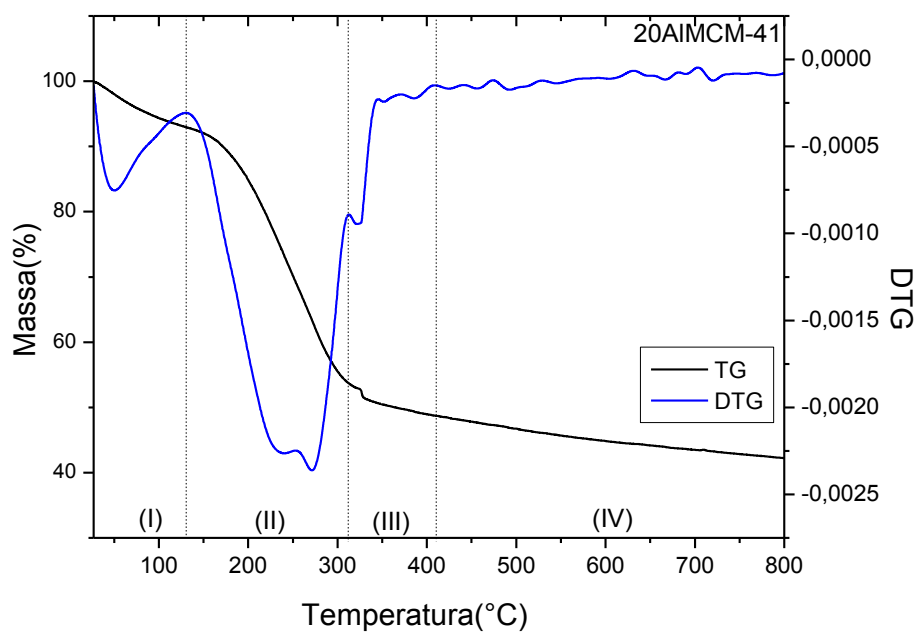
As Figuras de 22 a 28 mostram as curvas de TG/DTG das amostras como sintetizadas. As amostras apresentaram quatro regiões de perda de massa. A primeira região de perda de massa ocorre a temperaturas abaixo de 130 °C (região I) e é atribuída à água adsorvida fisicamente nas amostras. A segunda região de perda de massa, entre 130 e aproximadamente 310 °C (região II) é atribuída à decomposição dos cátions orgânicos. A terceira perda de massa ocorre aproximadamente entre 310 e 360 °C (região III), onde compostos orgânicos remanescentes são oxidados para CO_2 e H_2O . Acima de aproximadamente 360 °C (região IV) ocorre uma pequena perda de massa, que corresponde à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (desidroxilação). A quantidade residual de massa é atribuída à sílica. Análise similar foi feita Cruz (2010) para amostras de MCM-41.

Figura 22 – Curvas de TG/DTG da amostra MCM-41.

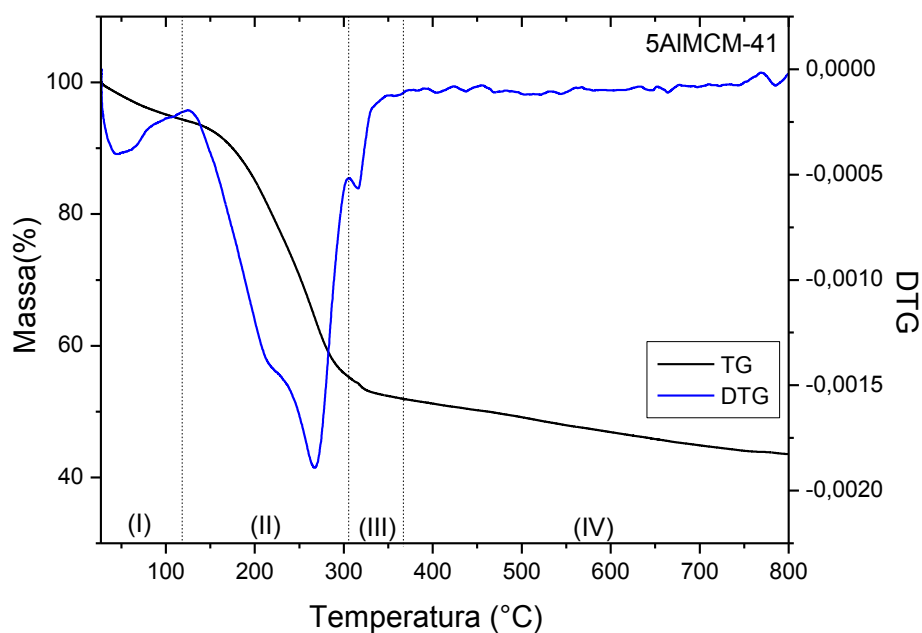
Fonte: Autora, 2015.

Figura 23 – Curvas de TG/DTG da amostra 40AIMCM-41.

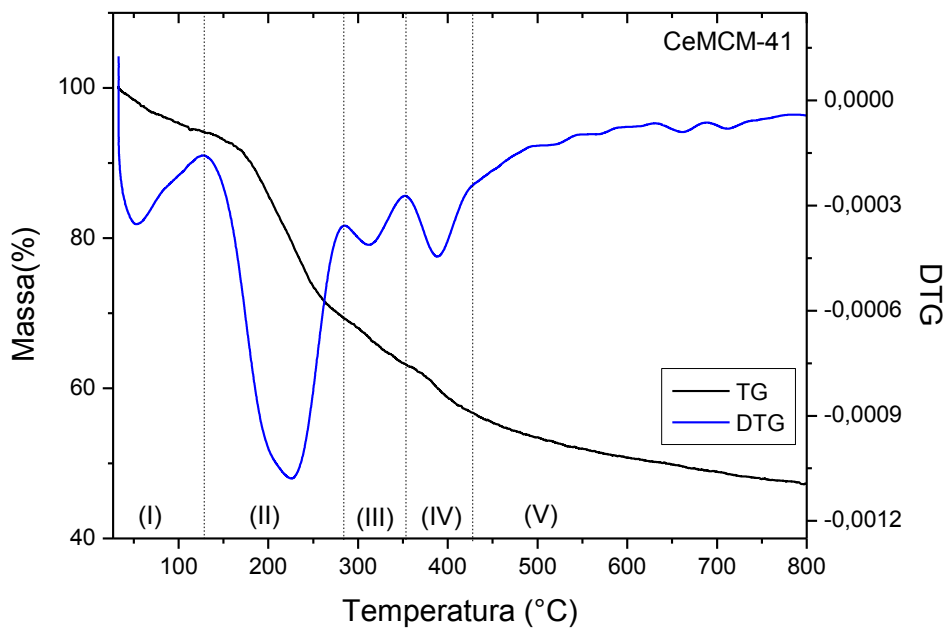
Fonte: Autora, 2015.

Figura 24 – Curvas de TG/DTG da amostra 20AIMCM-41.

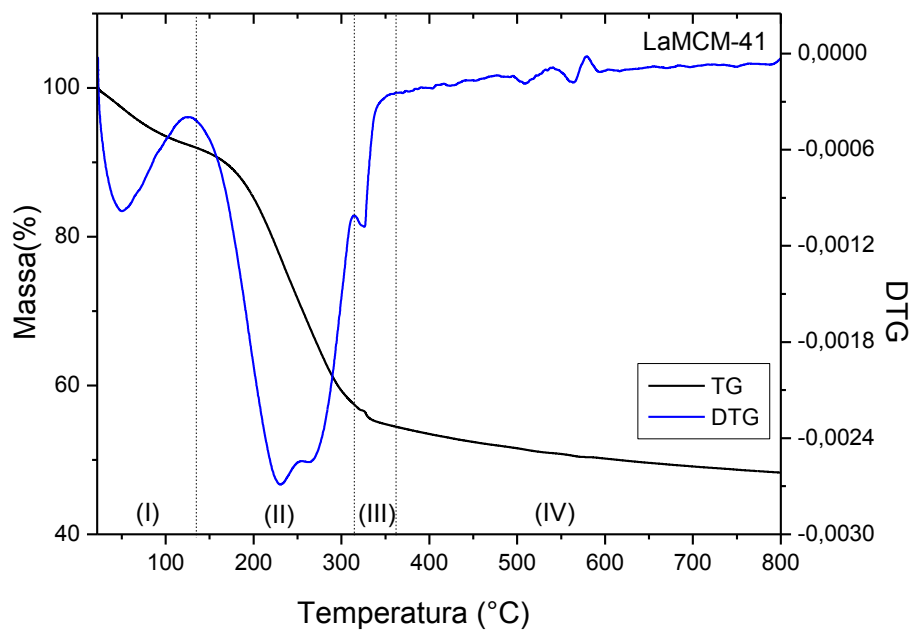
Fonte: Autora, 2015.

Figura 25 – Curvas de TG/DTG da amostra 5AIMCM-41.

Fonte: Autora, 2015.

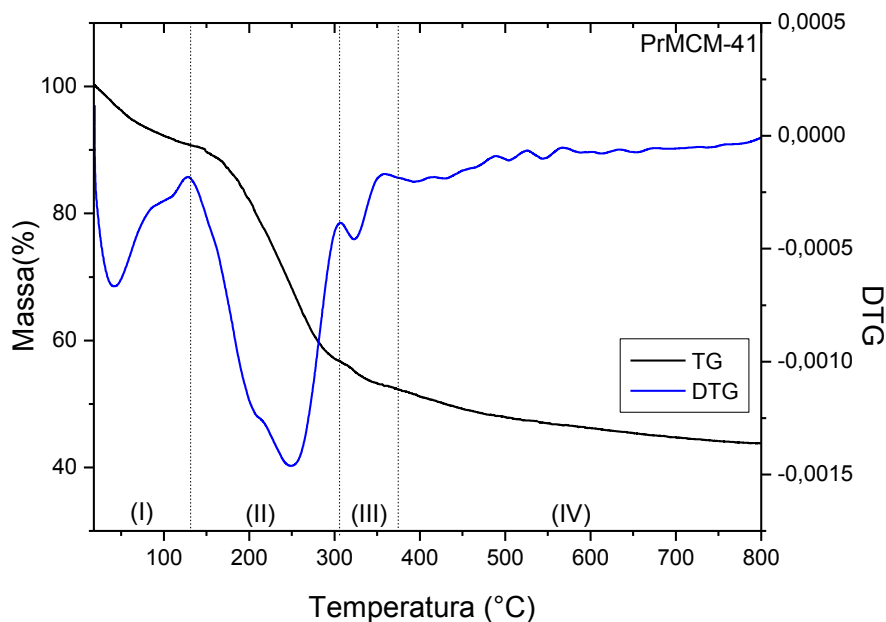
Figura 26 – Curvas de TG/DTG da amostra CeMCM-41.

Fonte: Autora, 2015.

Figura 27 – Curvas de TG/DTG da amostra LaMCM-41.

Fonte: Autora, 2015.

Figura 28 – Curvas de TG/DTG da amostra PrMCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

Observando as curvas de TG/DTG da amostra CeMCM-41 notamos uma região a mais de perda de massa (cerca de 6%) entre 353-425 °C à qual de acordo com Khalil (2007) e Souza et al. (2011) pode ser atribuída à forte interação do cério com moléculas do surfactante que são decompostos posteriormente em temperaturas mais elevadas.

Na Tabela 4 estão apresentadas as perdas em massa de cada região com suas respectivas faixas de temperaturas para cada amostra. As perdas de massa referente ao direcionador orgânico são de aproximadamente 40 %. Esses resultados são típicos desses materiais e estão de acordo com trabalhos da literatura (CRUZ, 2014; SOUZA, 2005; PEREIRA, 2010).

Tabela 4 – Identificação das faixas de temperaturas e perdas de massa das amostras sintetizadas.

Amostras	Região	Faixas de Temperatura (°C)	Perdas em Massa (%)
MCM-41	I	27 – 130	7,4
	II	130 - 310	39,3
	III	310 - 350	3,7
	IV	350 - 800	7,8
40AIMCM-41	I	27 - 130	7,5
	II	130 - 310	36,9
	III	310 - 358	4,3
	IV	358 - 800	6,6
20AIMCM-41	I	27 – 130	7,0
	II	130 – 306	38,1
	III	306 – 350	4,3
	IV	350 - 800	8,2
5AIMCM-41	I	27 – 130	5,8
	II	130 – 306	38,7
	III	306 – 347	2,7
	IV	347 - 800	8,9
CeMCM-41	I	27 – 130	5,6
	II	130 – 284	24,7
	III	284 – 353	6,2
	IV	353 - 425	6,0
	V	425 - 800	9,9
LaMCM-41	I	27 – 130	7,8
	II	130 – 314	34,7
	III	314 – 345	2,5
	IV	345 - 800	6,7
PrMCM-41	I	27 – 130	8,9
	II	130 – 316	34,9
	III	316 – 364	3,1
	IV	364 - 800	8,9

Fonte: Autora, 2015.

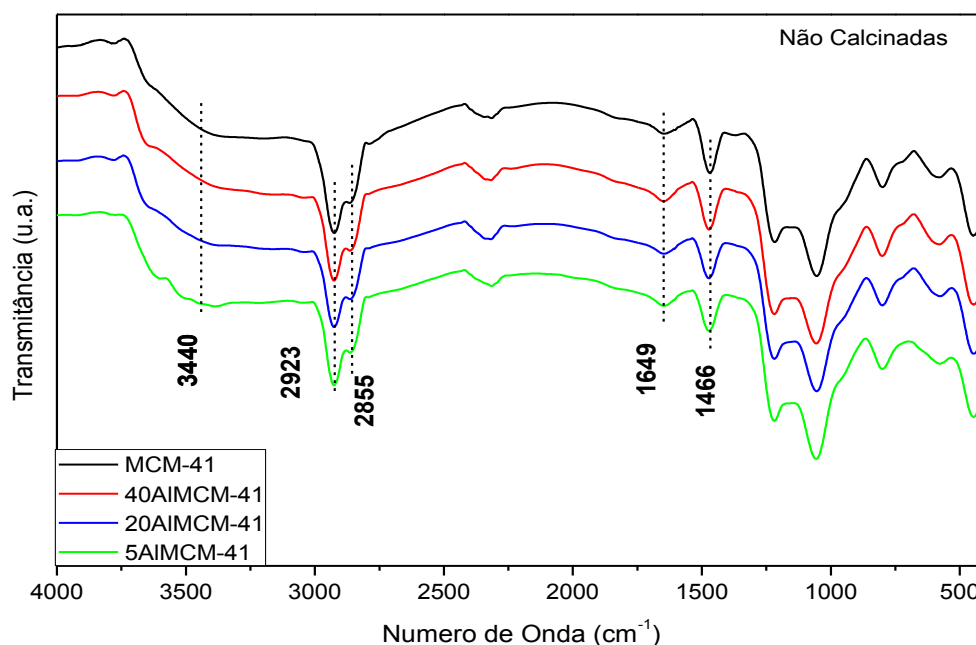
A partir das faixas de temperatura determinada através das curvas de TG/DTG, observa-se que a remoção completa da água e do direcionador ocluídos nos poros ocorre a temperaturas inferiores a 500 °C, indicando que a temperatura escolhida para calcinação é suficiente para decomposição do CTMABr contido nos poros dos materiais sintetizados.

5.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

As Figuras 29 e 30 mostram os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das amostras não calcinadas, as modificadas com alumínio nas diferentes razões Si/Al 40, 20 e 5 (Figura 29) e as modificadas com os elementos da série dos lantanídeos cério, lantânio e praseodímio (Figura 30). A discussão que se segue foi baseada nos trabalhos de Laha et al. (2002), Khalil et al. (2007) e Souza et al. (2012).

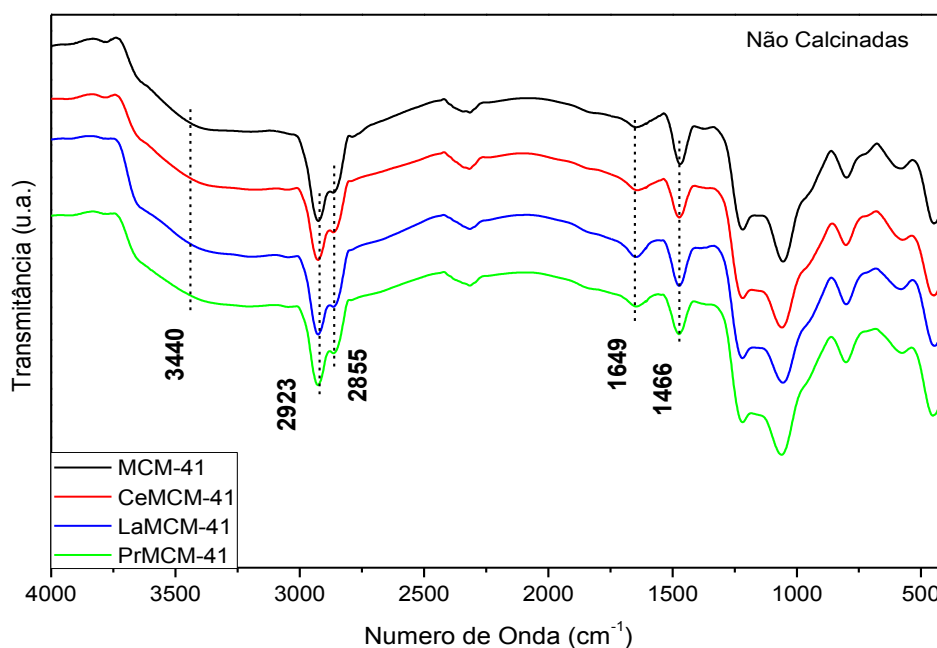
Para as amostras não calcinadas, a banda centrada em 3440 cm^{-1} (região da hidroxila) é atribuída a vibrações da hidroxila no grupo silanol situado na superfície dos canais da MCM-41. As bandas 2923 e 2855 cm^{-1} são referentes ao modo de estiramento das ligações CH dos grupos $\nu\text{CH}(-\text{CH}_3)$ e $\nu\text{CH}(-\text{CH}_2)$, respectivamente. Já a banda em 1649 cm^{-1} é atribuída a deformações das moléculas de água adsorvida. A banda em 1466 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação dos grupos $\delta\text{CH}(-\text{CH}_3)$ e $\delta\text{CH}(-\text{CH}_2)$. As bandas localizadas abaixo de 1400 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais da rede de sílica da MCM-41 e será discutida em detalhes abaixo, junto com as amostras calcinadas.

Figura 29 – Espectros no infravermelho obtido para as amostras não calcinadas de MCM-41 e de MCM-41 contendo alumínio.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 30 – Espectros no infravermelho obtido para as amostras não calcinadas de MCM-41 e de MCM-41 contendo lantanídeos.

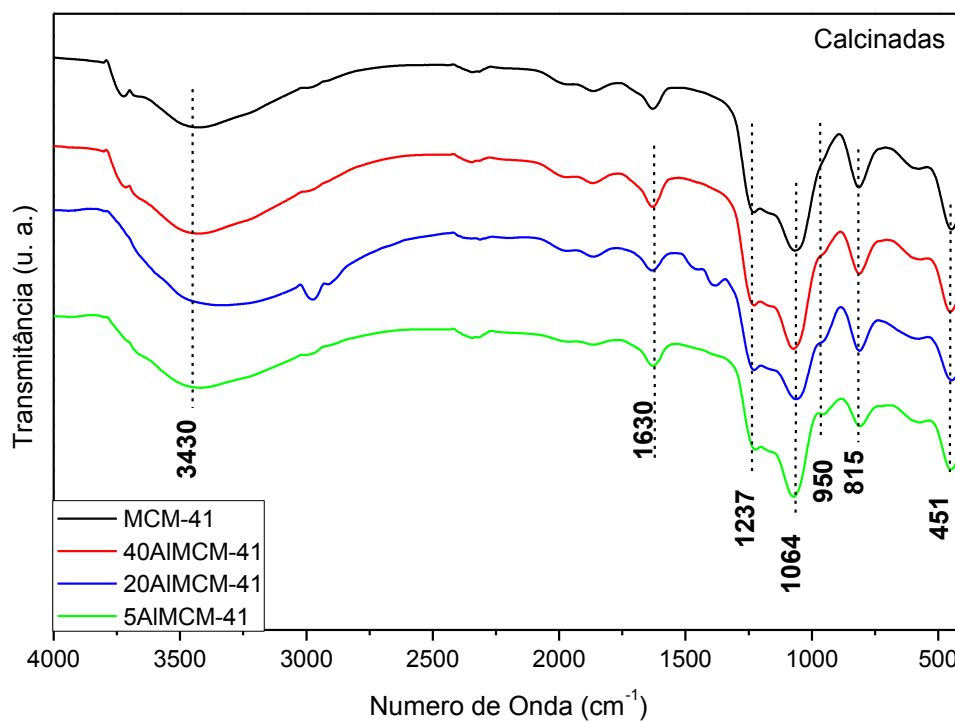


Fonte: Autora, 2015.

Os espectros de FTIR das amostras calcinadas (Figuras 31 e 32) mostram que as bandas atribuídas ao direcionador praticamente desaparecem, restando apenas às bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos característicos de materiais do tipo MCM-41. Assim, para as amostras calcinadas, podemos visualizar nos espectros a banda em 3430 cm⁻¹ atribuída a vibrações da hidroxila do grupo silanol situado no interior dos canais da MCM-41 e a banda 1630 cm⁻¹ referente às deformações das moléculas de água adsorvida, ambas sofreram um pequeno deslocamento para número de ondas menores em relação às amostras não calcinadas. As bandas 1237 e 1064 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$, e a banda 950 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico na ligação $\nu_{as}(\text{Si-OH})$. A banda em 815 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo de estiramento simétrico $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e a banda 450 cm⁻¹ referente à deformação $\delta(\text{Si-O-Si})$.

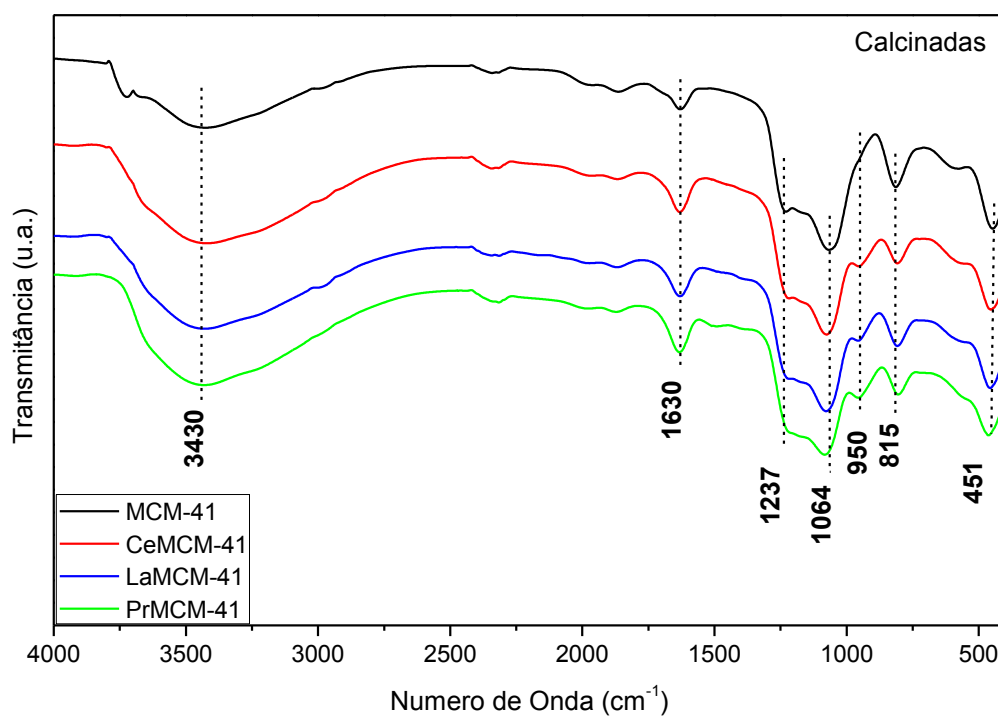
Observa-se ainda um deslocamento da banda em 950 cm⁻¹, ela quase não aparece para as amostras modificadas com alumínio, sendo mais pronunciadas nas amostras modificadas com lantanídeos. Segundo Khalil et al. (2007) esse deslocamento pode indicar uma mudança na vizinhança do grupo Si-OH, devido à presença dos metais incorporados na estrutura da MCM-41, e/ou devido ao aparecimento de uma nova faixa de vibração, $\nu_{as}(\text{Si-O-Metal})$, que se manifesta na mesma posição.

Figura 31 – Espectros no infravermelho das amostras calcinadas de MCM-41 e de MCM-41 contendo alumínio.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 32 – Espectros no infravermelho das amostras calcinadas de MCM-41 e MCM-41 contendo lantanídeos.



Fonte: Autora, 2015.

A Tabela 5 apresenta um resumo das principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições.

Tabela 5 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho das amostras de MCM-41 sintetizadas.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3430	Vibrações da hidroxila do grupo silanol $\nu\text{OH}(\text{Si}-\text{O}-\text{H})$
2923	Estiramentos dos grupos $\nu\text{CH}(-\text{CH}_3)$ e $\nu\text{CH}(-\text{CH}_2)$
2855	Estiramentos dos grupos $\nu\text{CH}(-\text{CH}_2)$
1649	Deformações de moléculas de água adsorvida $\delta\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$
1466	Deformações dos grupos $\delta\text{CH}(-\text{CH}_3)$ e $\delta\text{CH}(-\text{CH}_2)$
1237	Estiramentos assimétricos da ligação $\nu\text{s}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
1064	Estiramentos assimétricos da ligação $\nu\text{s}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
950	Estiramentos assimétricos da ligação $\nu\text{s}(\text{Si}-\text{OH}, \text{M}^*)$.
815	Estiramentos simétricos da ligação $\nu\text{s}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
451	Deformações da ligação $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$

M* = Al, Ce, La ou Pr.

Fonte: Autora, 2015.

5.1.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio

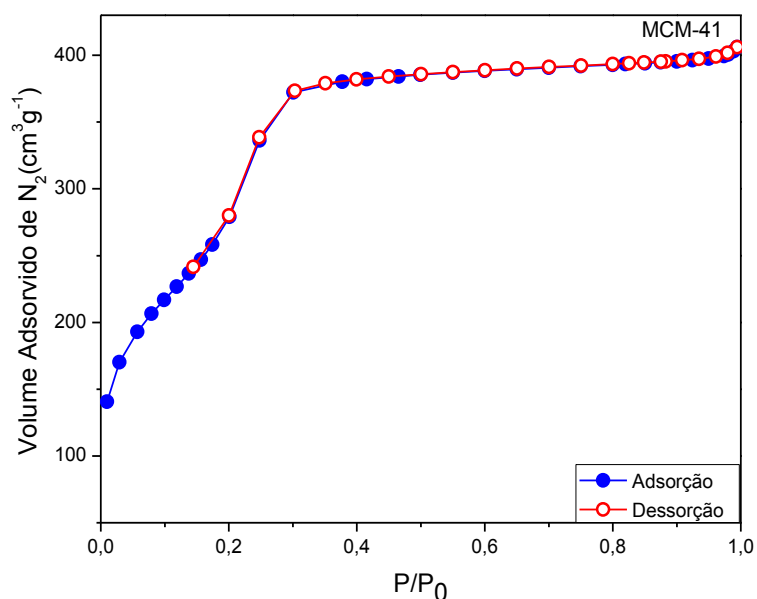
As Figuras 33 a 36 mostram as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras de MCM-41 pura e as modificadas com alumínio 40AlMCM-41, 20AlMCM-41 e 5AlMCM-41 nas diferentes razões Si/Al igual a 40, 20 e 5, respectivamente.

Nota-se que essas amostras apresentam isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, característica de materiais mesoporosos. Podemos observar um aumento rápido do volume adsorvido para pressões relativas P/P₀ entre 0,2 a 0,4 indicando a presença de mesoporos com diâmetro uniforme. Após esse degrau de adsorção devido à condensação capilar nos mesoporos primários, observa-se que para pressões relativas maiores que 0,4 não há enchimentos de poros, a quantidade adsorvida permanece praticamente constante, indicando ausência de mesoporosidade secundária.

A ausência dos loops de histereses nas referidas amostras pode ser explicada por Corma (1997), onde mostra que a presença e o tamanho do loop de histerese dependem do tipo de adsorvato, do tamanho do poro e da temperatura. Nesse estudo, quando a adsorção de nitrogênio foi efetuada numa amostra de MCM-41 com diâmetro de poro de 4,0 nm,

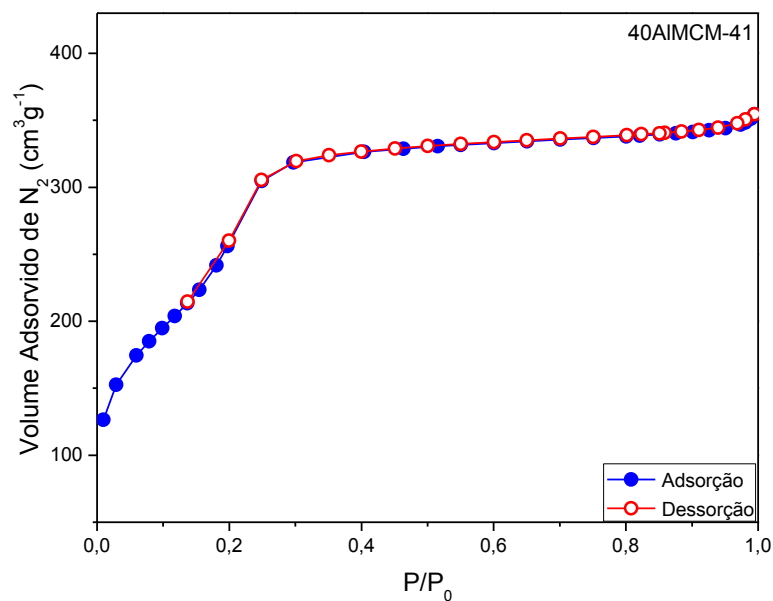
descobriu-se que a isoterma era do tipo IV na classificação da IUPAC, porém não houve histerese de adsorção/dessorção na temperatura de ebulição de N_2 (77,4 K). Mas quando essa mesma amostra foi submetida à adsorção com argônio e com oxigênio as isotermas também foram do tipo IV, mas ambas apresentaram loops de histereses bem definidos. A este respeito, não foram encontrados loops de histereses de nitrogênio em materiais com diâmetros de poros de 2,5 – 4,0 nm.

Figura 33 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra MCM-41.



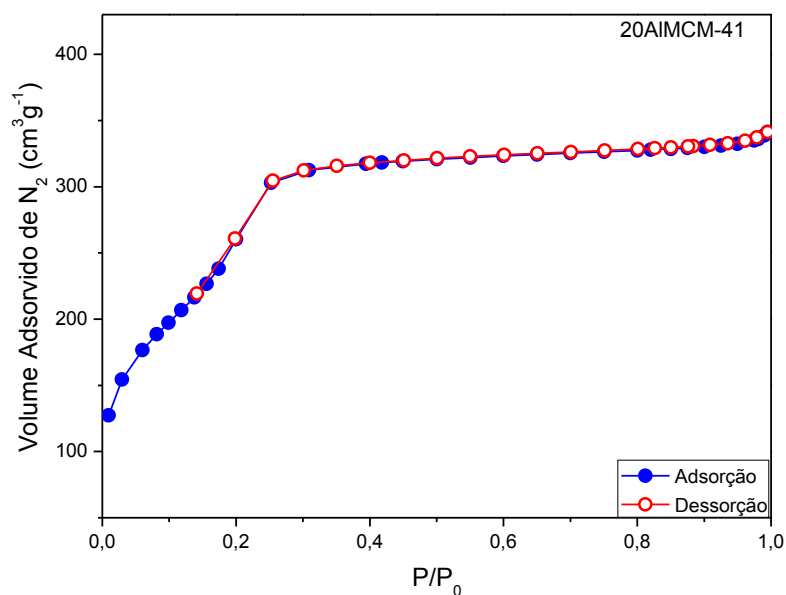
Fonte: Autora, 2015.

Figura 34 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra 40AIMCM-41.



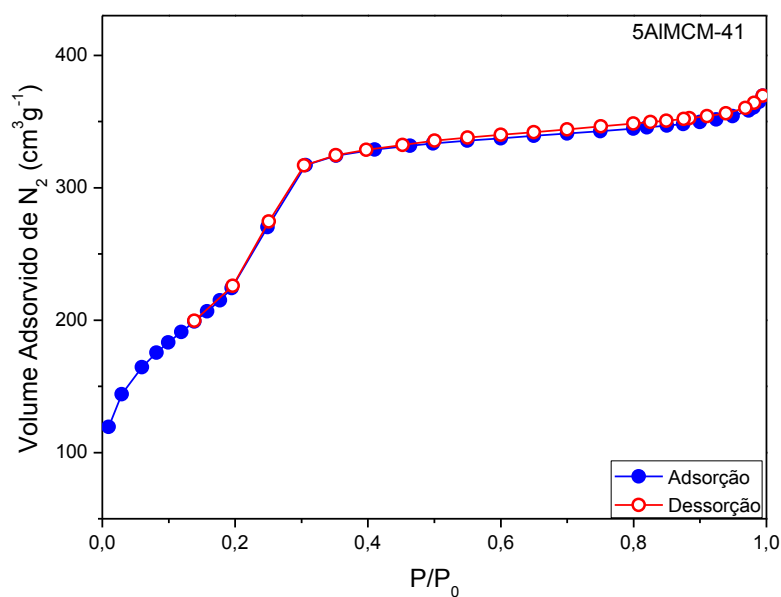
Fonte: Autora, 2015.

Figura 35 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para a amostra 20AIMCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 36 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para a amostra 5AIMCM-41.



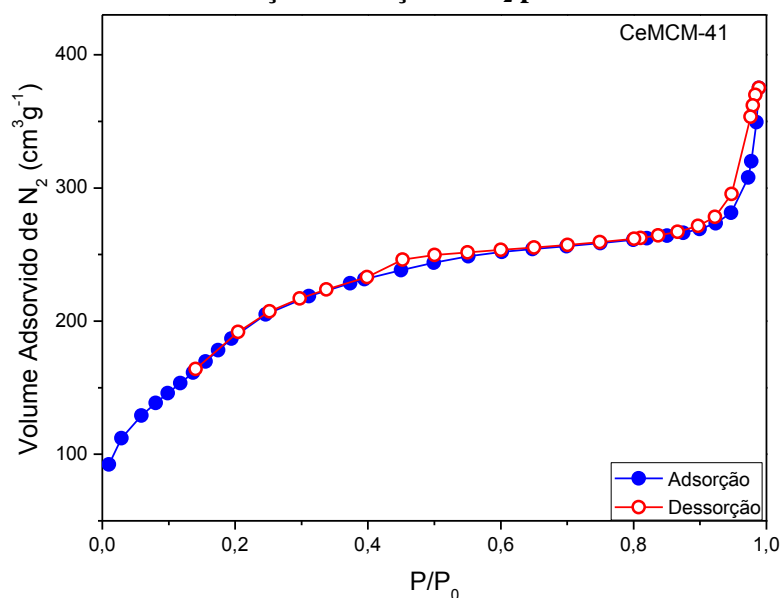
Fonte: Autora, 2015.

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras modificadas com lantanídeos (Figuras 37 a 39) mostram que as amostras exibem uma região com pressão relativa entre 0,2 e 0,4 referente à condensação de nitrogênio nos mesoporos primários. Porém, podemos observar que esta região apresenta uma inclinação menos acentuada do que às observadas

para as amostras de MCM-41 pura e as modificadas com alumínio. Para pressões relativas maiores que 0,4 notamos que há um aumento na quantidade de nitrogênio adsorvido, esse fato evidencia a existência de mesoporos secundários (maiores). Principalmente a amostra CeMCM-41 (Figura 37) que em $P/P_0 > 0,9$ a curva se torna assintótica, comportamento característico de condensação capilar em mesoporos secundários (GREG e SING, 1982). Por outro lado, as amostras de LaMCM-41 e PrMCM-41 mostram um loop de histerese em valores de $0,4 < P/P_0 < 0,8$, indicando a presença de mesoporos irregulares com diâmetros maiores do que os dos poros cilíndricos regulares característicos de amostras de MCM-41. Esta porosidade secundária pode ser relacionada com as diferenças no tamanho das partículas das amostras, como observado nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (ver Figuras 44, 45 e 46). Assim, quando essas partículas se aglomeram, os contatos entre eles geram uma porosidade irregular que é detectada pela adsorção de N_2 . Análise semelhante foi feita por Souza et al. (2012) e Laha et al. (2002) para amostras de CeMCM-41.

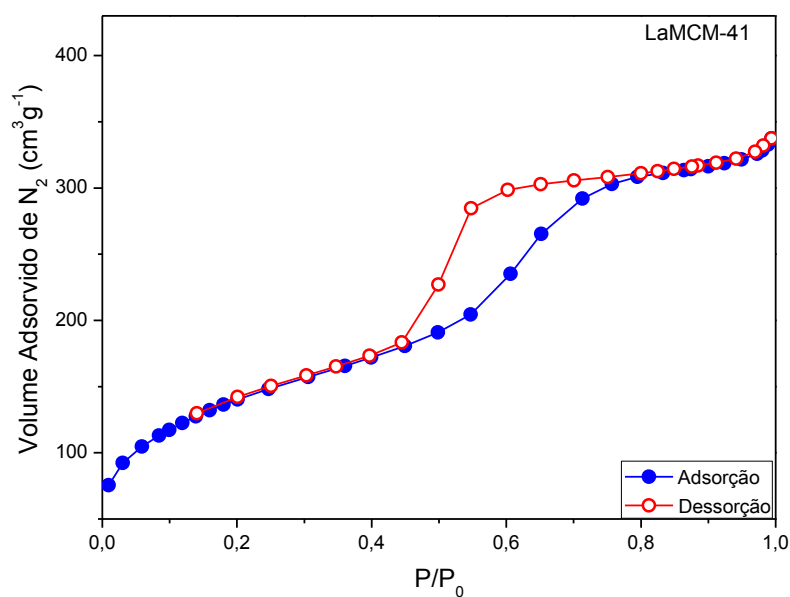
Os mesoporos secundários presentes nas amostras modificadas com lantanídeos são significativamente diferentes, essa diferença é evidenciada pelo tamanho e forma dos loops de histereses. Os loops de histereses das amostras LaMCM-41 e PrMCM-41 são mais pronunciados e são do tipo H2, característico de mesoporos interconectados (ROUQUEROL et al., 1999). No entanto, o loop de histerese para a amostra CeMCM-41 é estreito e mais semelhante ao tipo H4 característico de mesoporos em forma de fenda (GREG e SING, 1982).

Figura 37 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra CeMCM-41.



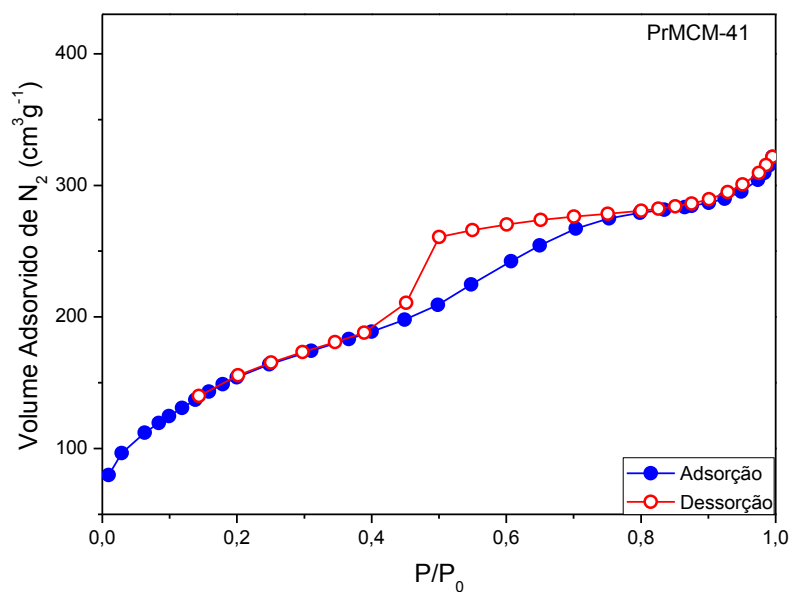
Fonte: Autora, 2015.

Figura 38 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para a amostra LaMCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 39 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para a amostra PrMCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

A Tabela 6 mostra os resultados das propriedades texturais obtidos a partir dos dados das análises de adsorção de nitrogênio e de difração de raios X. Observando os valores obtidos, constata-se que a introdução de terras raras na matriz de MCM-41 é um processo difícil que resulta em materiais com menor grau de organização, menor área de superfície e paredes mais fina. Possivelmente este resultado é devido à grande diferença de raios iônicos

dos átomos de terras raras relativos ao de silício ($\text{Si}^{+4}=40$ pm; $\text{La}^{+3}=116$ pm; $\text{Ce}^{+3}=114$ pm; $\text{Pr}^{+3}=113$ pm) (HOUSECROFT, 2005). À medida que os átomos de terras raras são mais volumosos, têm dificuldade em ajustar as posições da rede típicas da MCM-41, que é formada por tetraedros de SiO_2 . Este fato foi também confirmado por dados de área superficial (Tabela 4) que mostram que os materiais com terra rara exibem menores valores de área de superfície $500\text{-}700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, enquanto que MCM-41 tem, tipicamente, valores superiores a $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Essa dificuldade não foi constatada para as amostras de MCM-41 modificadas com alumínio, elas apresentam propriedades texturais semelhantes à da MCM-41 pura. Inclusive os tamanhos de raios iônico dos átomos de silício e alumínio são semelhantes ($\text{Si}^{+4}=40$ pm; $\text{Al}^{+3}=54$ pm) (HOUSECROFT, 2005), indicando não haver dificuldade de inserção dos átomos de alumínio na rede da MCM-41.

Tabela 6 – Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados.

AMOSTRAS	Dp (nm)	Vp (cm^3/g)	A _{BET} (m^2/g)	Wt(nm)
MCM-41	2,60	0,77	1009 ± 16,7491	2,3
40AIMCM-41	2,32	0,50	953 ± 29,8089	2,5
20AIMCM-41	2,28	0,45	944 ± 19,8061	2,4
5AIMCM-41	2,76	0,68	825 ± 6,9300	2,2
CeMCM-41	3,81	0,51	717 ± 13,2106	2,3
LaMCM-41	4,54	0,51	517 ± 1,2176	1,0
PrMCM-41	4,05	0,44	583 ± 3,2684	1,6

Dp, diâmetro dos poros por BJH; Vp, volume dos poros por BJH; A_{BET}, área superficial; Wt, espessura da parede definido como $W_t = a_0 - D_p$, com $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

Fonte: Autora, 2015.

5.1.5 Determinação da acidez superficial

A avaliação das propriedades ácidas das amostras sintetizadas baseou-se no pressuposto de que moléculas de piridina interagem com os sítios ácidos, e a acidez total das amostras foram determinadas a partir da quantidade máxima adsorvida. A Tabela 7 mostra a quantificação dos sítios ácidos das amostras sintetizadas.

Tabela 7 – Quantificação da acidez total superficial das amostras por adsorção de piridina.

AMOSTRAS	N (mmolg ⁻¹)	N _S (mmolm ⁻²)
MCM-41	1,56	0,0015
40AlMCM-41	1,77	0,0018
20AlMCM-41	1,63	0,0017
5AlMCM-41	1,62	0,0020
CeMCM-41	1,44	0,0020
LaMCM-41	1,19	0,0023
PrMCM-41	1,25	0,0022

Fonte: Autora, 2015.

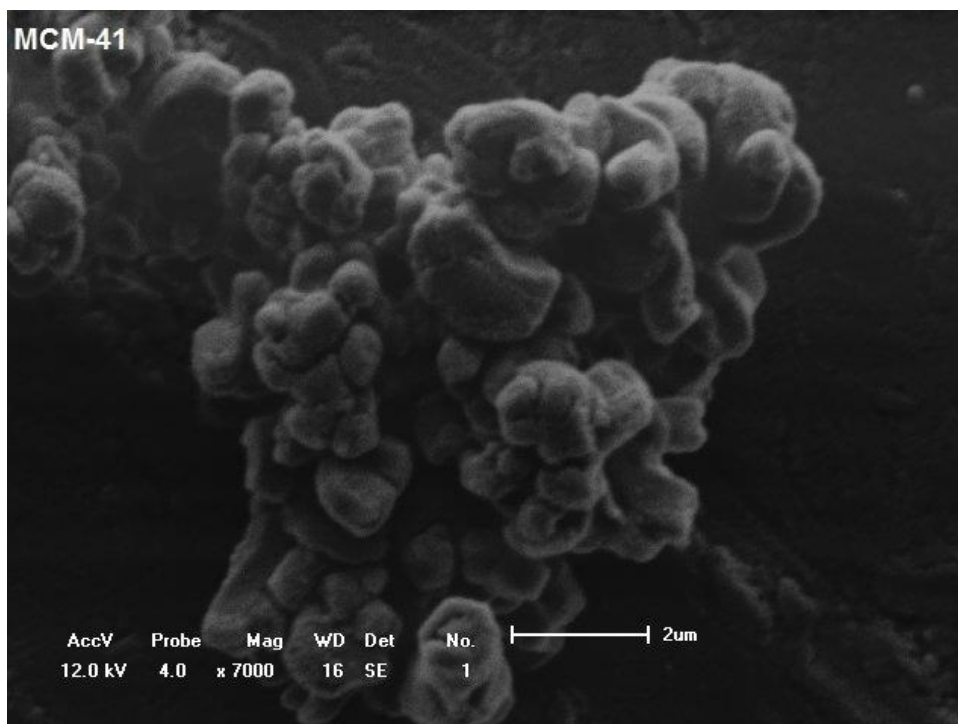
As medidas de acidez total mostram que os materiais sintetizados com incorporação dos metais de terras raras exibem concentração de sítios ácidos semelhantes entre si e inferior ao da MCM-41 pura, na quantificação por grama da amostra (N). Porém quando se quantifica em relação à área superficial (N_S), observa-se que esses catalisadores apresentam acidez maior do que os catalisadores modificados com alumínio.

5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras calcinadas (Figuras 40 a 46) mostram partículas com diferentes morfologias e tamanhos, com a presença de aglomerados formados pela ligação dessas partículas. Segundo Souza et al. (2012) a formação de vários tipos de materiais mesoporosos começa com nucleação, que envolve interações surfactante-sílica que levam a formação de espécies com a morfologias desejada. No entanto, a presença de íons metálicos altera a ação do direcionador, dependendo da natureza e fonte do metal utilizado.

A micrografia da amostra de MCM-41 (Figura 40) mostra a presença de aglomerado de partículas com formato de esferas alongadas e por hexágonos imperfeitos, como sugerido por Cheng et al. (1995).

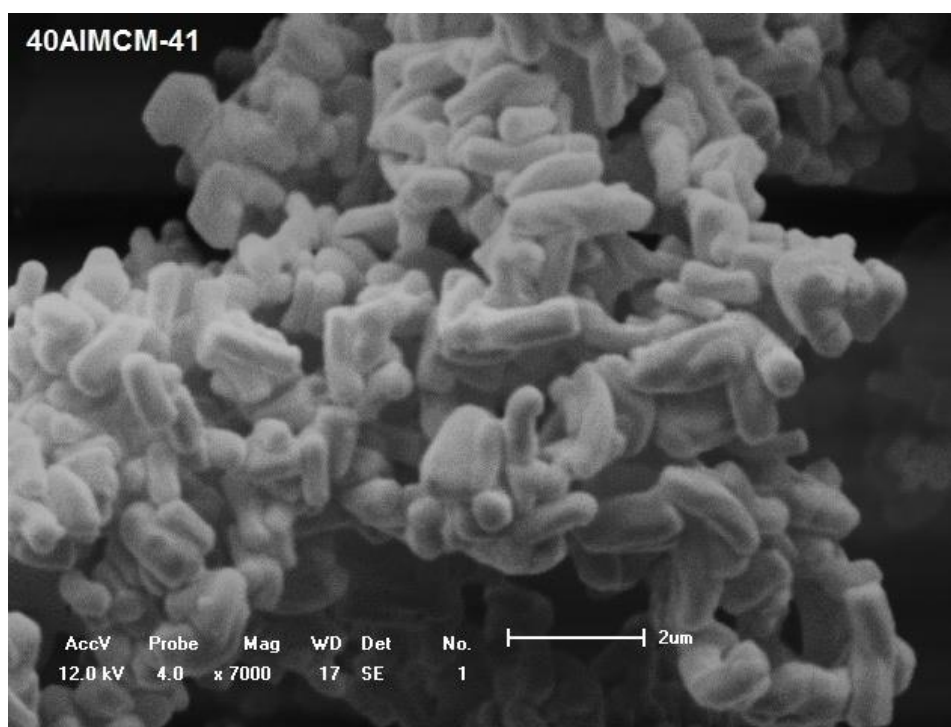
Figura 40 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra MCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

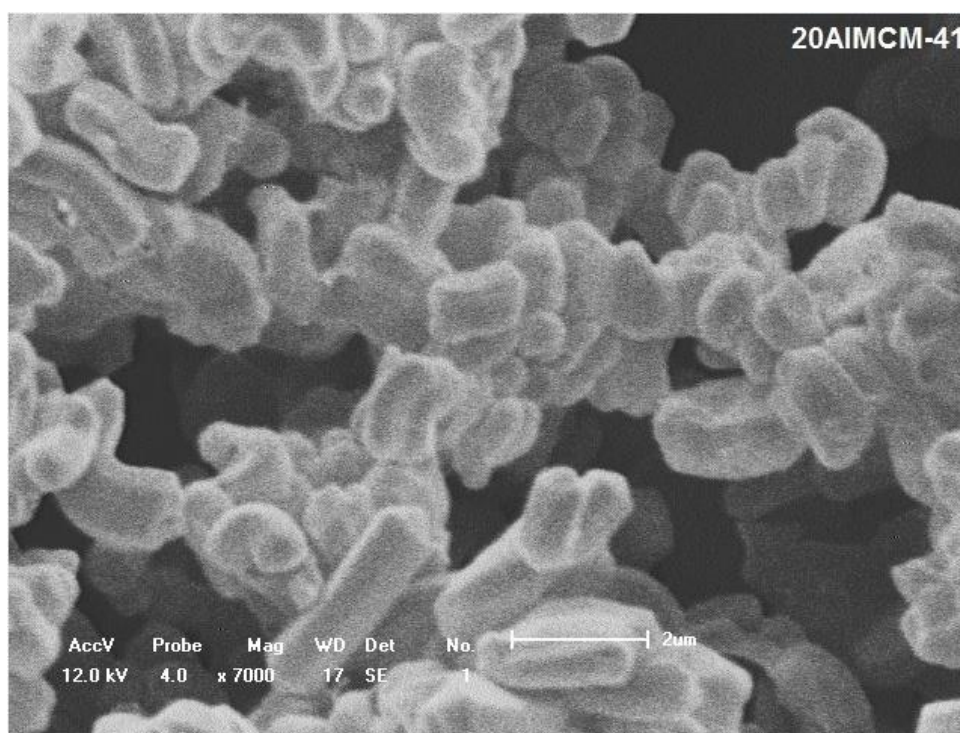
As amostras modificadas com alumínio (Figuras 41, 42 e 43) apresentam partículas em forma de bastonetes com tamanhos uniformes. Laha e colaboradores (2002) afirmaram que a formação de partículas com esse formato ocorre, provavelmente, devido à síntese ser realizada sob agitação constante, em contraste com a síntese convencional em autoclaves, onde a formação das partículas ocorre de forma estática. Nota-se também, que conforme se aumenta a concentração de alumínio na amostra, há uma diminuição no comprimento das partículas, tornando-se menos alongadas.

Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra 40AIMCM-41.



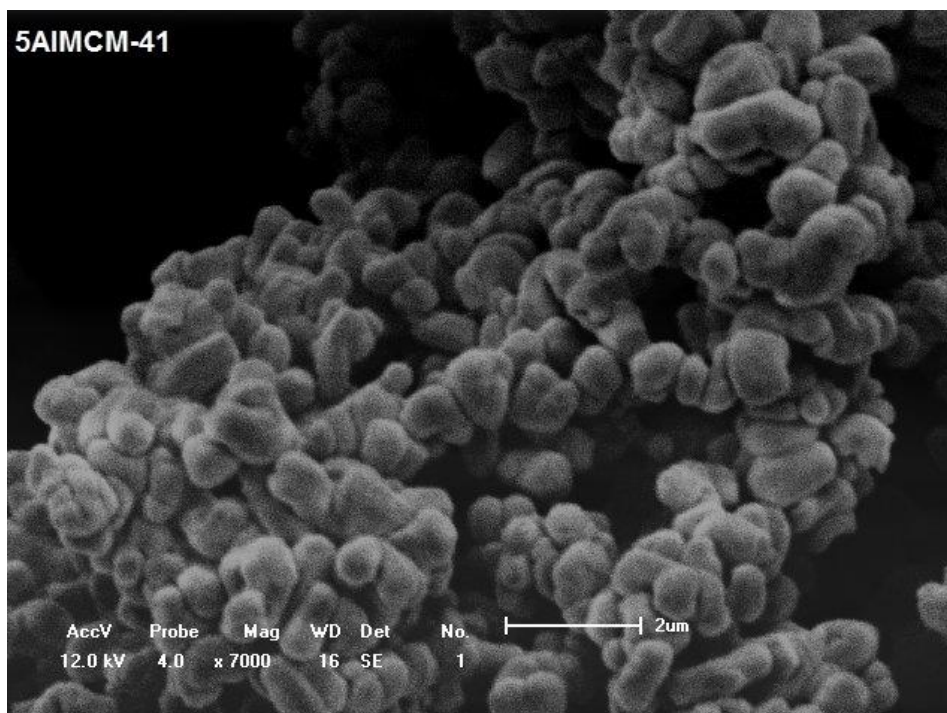
Fonte: Autora, 2015.

Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra 20AIMCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 43 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra 5AlMCM-41.

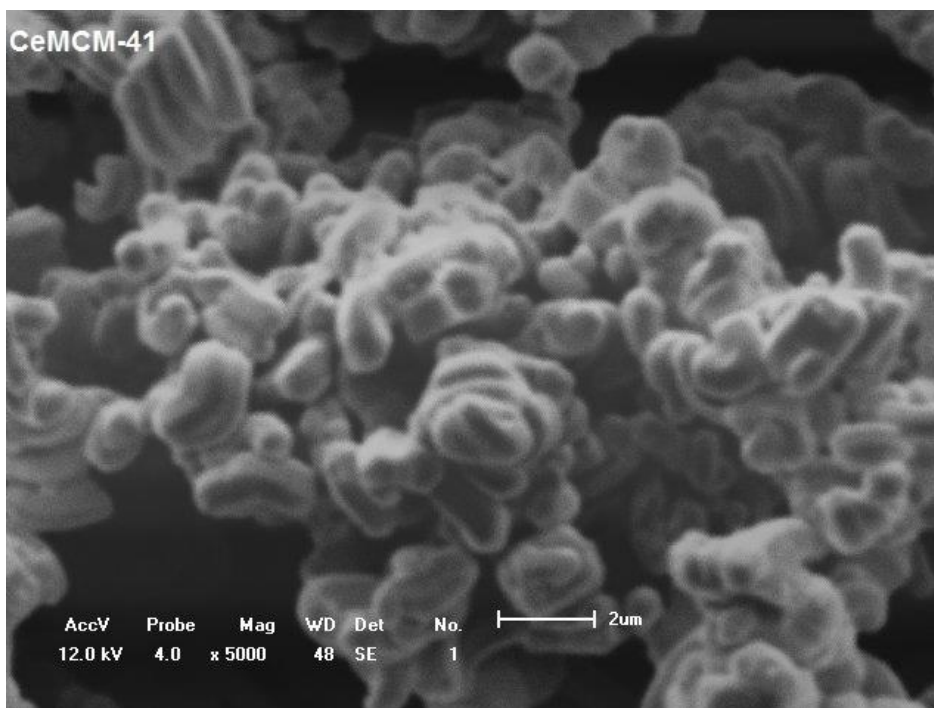


Fonte: Autora, 2015.

As micrografias das amostras modificadas com terras raras (Figuras 44, 45 e 46) mostram partículas com formas e tamanhos irregulares, com exceção da amostra CeMCM-41 que apresenta partículas com morfologia e tamanho um pouco mais uniforme que as demais. Provavelmente, devido ao efeito da adição dos metais no gel de síntese, o que indica que o cério causa menos influência sobre a morfologia que o lantânio e o praseodímio.

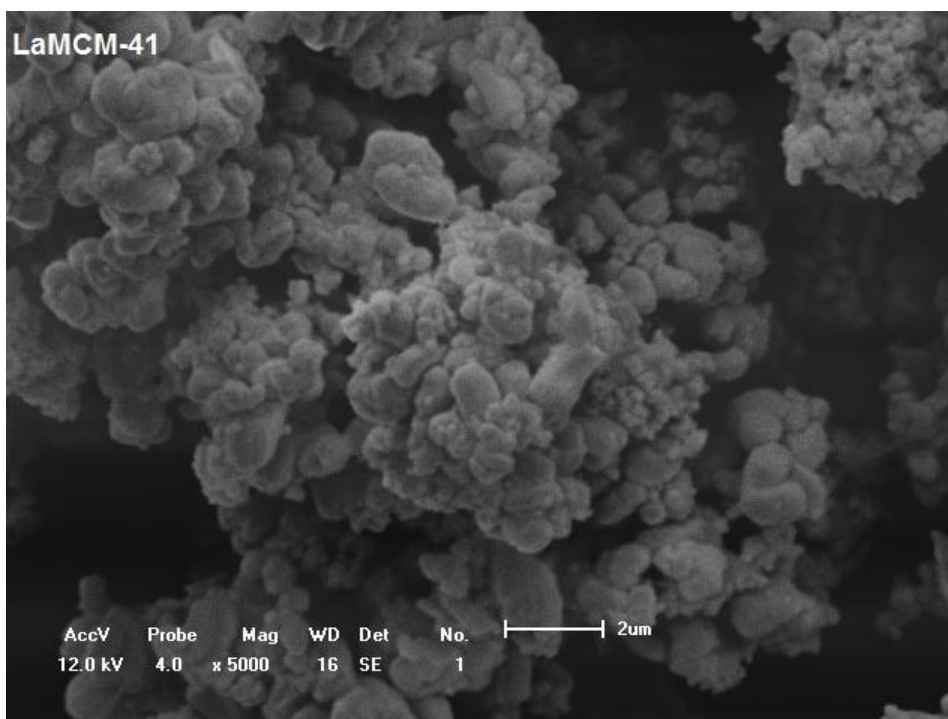
Esses resultados estão de acordo com os dados de difração de raios X e adsorção de nitrogênio, que mostram que a inserção dos elementos terras raras na matriz de MCM-41 é um processo difícil, que traz desordem a estrutura.

Figura 44 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra CeMCM-41.



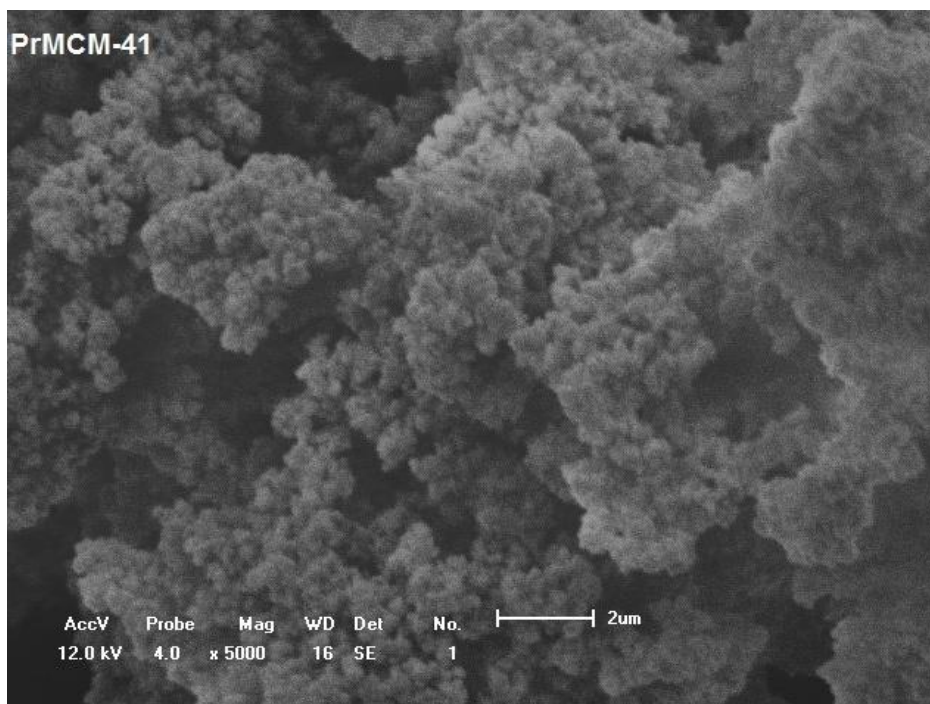
Fonte: Autora, 2015.

Figura 45 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra LaMCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 46 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra PrMCM-41.



Fonte: Autora, 2015.

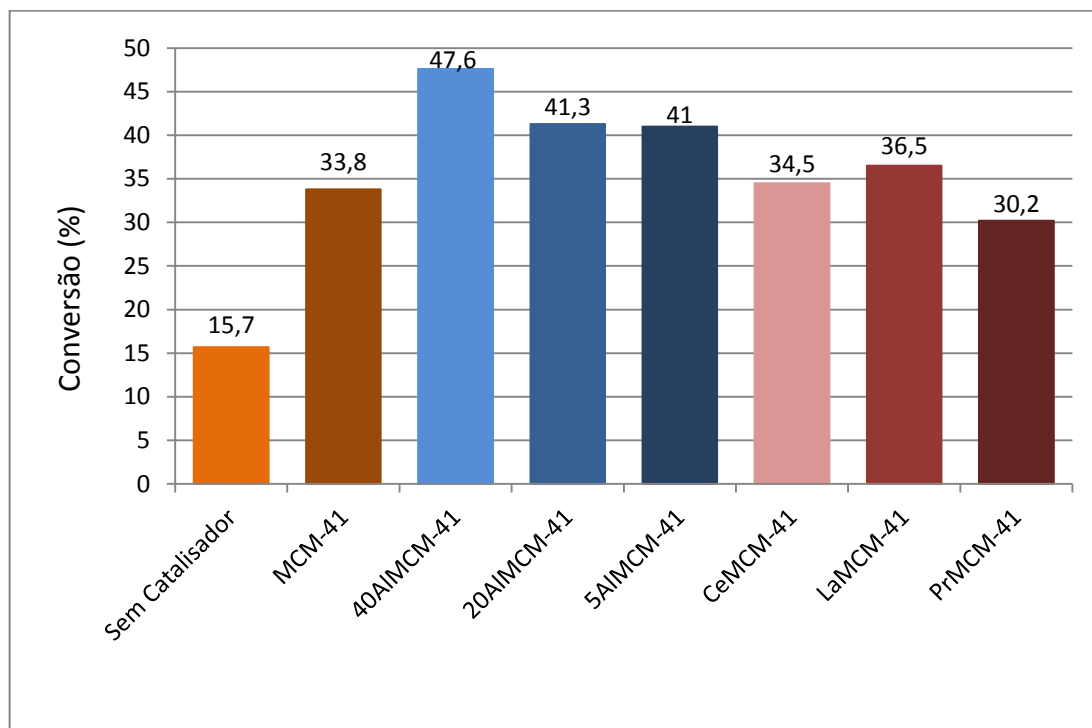
5.2 Avaliação catalítica

5.2.1 Seleção do catalisador mais ativo

Os catalisadores sintetizados (MCM-41, 40AIMCM-41, 20AIMCM-41, 5AIMCM-41, CeMCM-41, LaMCM-41 e PrMCM-41) foram testados na reação de esterificação do ácido oleico com metanol visando a obtenção de biodiesel. As reações ocorreram a 130 °C, com razão molar AO/MeOH = 1:8, 5 % de catalisador e tempo reacional de 2 h.

A Figura 47 nos mostram as conversões alcançadas pelos catalisadores sintetizados.

Figura 47 – Conversão do ácido oleico alcançada pelos catalisadores sintetizados.



Fonte: Autora, 2015.

Esses resultados nos mostram que os catalisadores sintetizados apresentam atividade na reação de esterificação. Sendo mais significativa para as amostras modificadas com alumínio. Os catalisadores modificados com terras raras apresentam atividade semelhante ao do MCM-41 puro, mais uma vez comprovando a dificuldade de incorporação desses elementos na rede da MCM-41. Esses resultados estão de acordo com a quantificação de sítios ácidos por grama da amostra, onde as amostras modificadas com alumínio apresentaram maior acidez que as modificadas com terras raras.

As maiores conversões foram alcançadas pelos catalisadores 40AlMCM-41 (47,6 %) do grupo de amostras modificadas com alumínio e LaMCM-41 (36,5 %) do grupo de amostras modificadas com terras raras.

5.2.2 Avaliação catalítica detalhada dos catalisadores mais ativos

Visando determinar condições experimentais que maximizem a síntese de biodiesel, resultante da reação de esterificação do ácido oleico, foi realizado um estudo da influência que as variáveis razão molar ácido oleico/metanol (AO/MeOH), temperatura e tempo reacionais exercem sobre a conversão de biodiesel.

Esse estudo foi realizado com os catalisadores que apresentaram maior atividade no item anterior, um representante de cada grupo. Do grupo de alumínio a amostra selecionada foi a 40AIMCM-41 e no grupo dos lantanídeos a amostra LaMCM-41.

Nesta fase, as reações ocorreram com a variação dos seguintes parâmetros: razão molar AO/MeOH (1: 8, 1:14 e 1:20), tempo de reação (2, 3 e 4 h) e temperatura (130, 165 e 200 °C). A quantidade de catalisador foi fixada em 5% m/m em relação à massa de ácido oleico.

A Tabela 8 nos mostra as condições em que os ensaios foram realizados e os resultados obtidos.

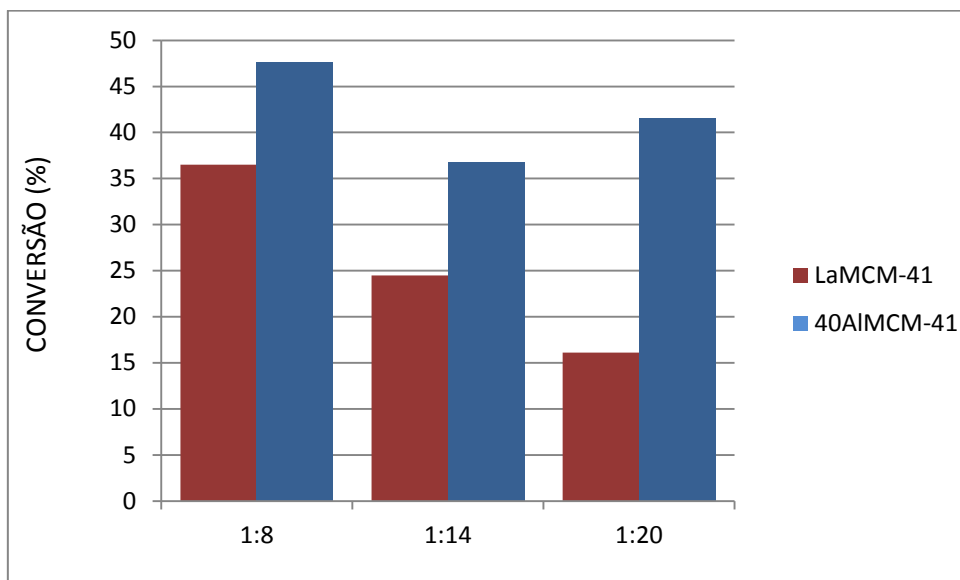
Tabela 8 – Ensaios realizados para a avaliação catalítica detalhada dos catalisadores mais ativos.

ENSAIO	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	RAZÃO AO:MeOH	CONVERSÃO (%)	
				LaMCM-41	40AIMCM-41
1	130	2	1:8	36,5	47,6
2	130	3	1:8	49,0	55,3
3	130	4	1:8	47,7	54,1
4	165	2	1:8	48,3	69,0
5	200	2	1:8	91,1	81,3
6	130	2	1:14	24,5	36,8
7	130	2	1:20	16,1	41,5

Fonte: Autora, 2015.

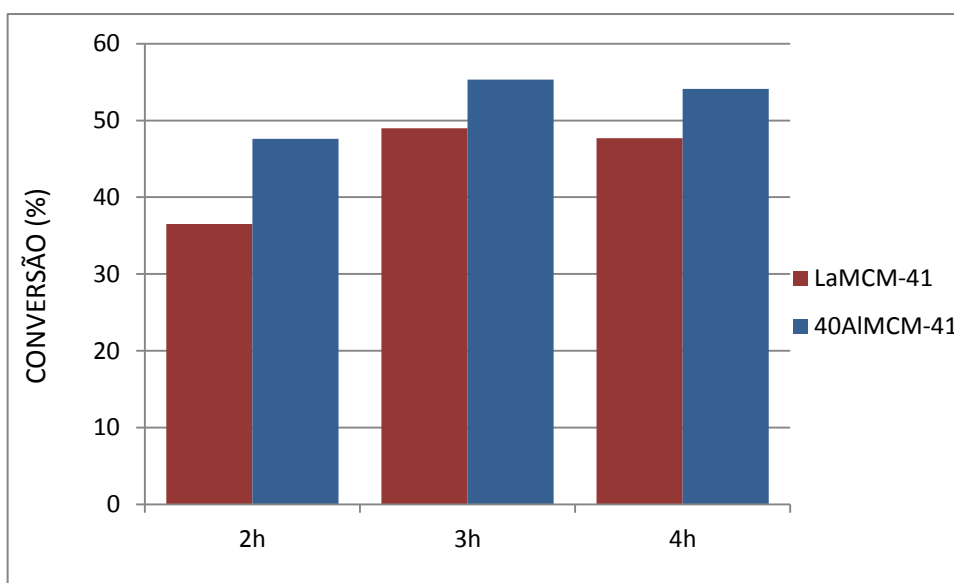
A Figura 48 nos mostra o resultado obtido quando variamos a razão molar AO/MeOH. A reação de esterificação de ácidos graxos é uma reação de equilíbrio. A fim de ultrapassar os limites desse equilíbrio, geralmente um excesso de álcool é usado para favorecer a reação direta. Porém o resultado mostra que, para ambos os catalisadores, a conversão do ácido oleico diminui com o aumento da razão molar AO/MeOH. Este resultado pode ser explicado pela adsorção competitiva dos reagentes no catalisador. Quando aumentamos a quantidade de metanol na mistura reacional, a maioria dos sítios na superfície do catalisador são ocupados por moléculas de metanol. Daí menos sítios permanecem disponíveis para o ácido oleico (BRAHMKHATRI; PATEL, 2012b).

O máximo de conversão, 36,5% para o LaMCM-41 e 47,6% para o 40AIMCM-41, foi alcançado com a menor razão molar AO/MeOH (1:8), as demais variáveis permaneceram fixas em T=130 °C, t=2 h e 5% de catalisador.

Figura 48 – Efeito da razão molar AO/MeOH sobre a conversão do ácido oleico.

Fonte: Autora, 2015

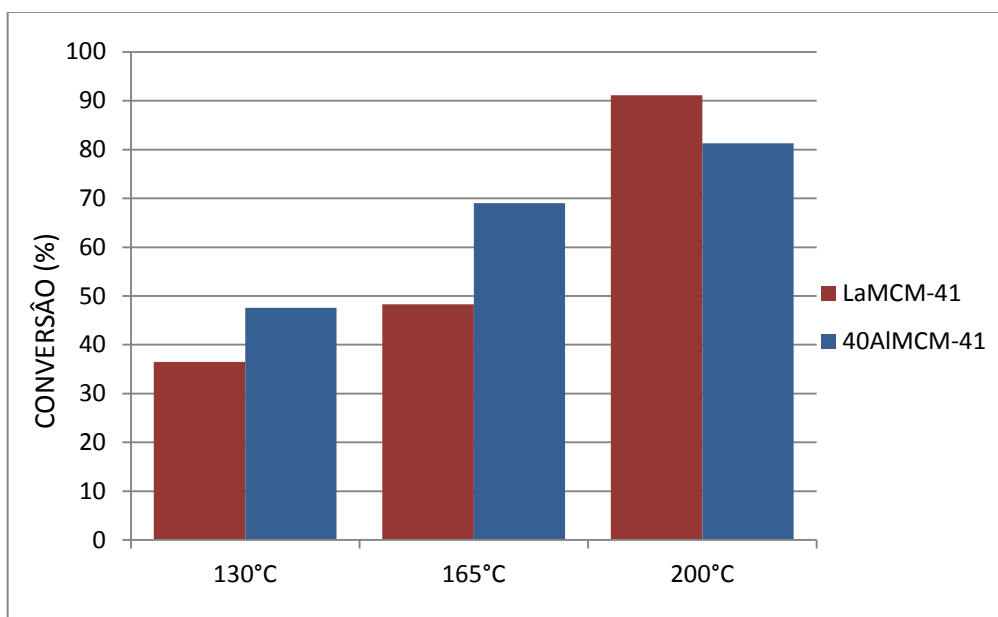
A Figura 49 nos mostra o efeito do tempo reacional na conversão do ácido oleico. Observou-se que com o aumento de tempo reacional há também um aumento da conversão. Em 3 horas de reação foi alcançado um máximo de conversão para ambos os catalisadores, 40,0 % para o LaMCM-41 e 55,3 % para o 40AIMCM-41. Porém, quando se aumentou o tempo para 4 h, a conversão do ácido oleico permaneceu constante indicando que provavelmente a reação entrou em equilíbrio nessas condições operacionais.

Figura 49 – Efeito do tempo reacional sobre a conversão do ácido oleico.

Fonte: Autora, 2015.

O efeito da temperatura também foi estudado, e constatou-se que com o aumento da temperatura aumentou a conversão do ácido oleico (Figura 50). Um máximo de 91,1 % foi alcançado pelo catalisador LaMCM-41 e 81,3 % pelo 40AlMCM-41. Comportamento semelhante foi obtido por Brahmkhatri e Patel (2012a, 2012b).

Figura 50 – Efeito da temperatura reacional sobre a conversão do ácido oleico.



Fonte: Autora, 2015.

Dentro do intervalo estudado, as condições que maximizam a conversão do ácido oleico em metanol são razão molar AO/MeOH = 1:8, tempo reacional de 3 h e 200 °C de temperatura reacional.

6 CONCLUSÕES

Catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41 modificadas com alumínio e com os elementos terras raras cério, lantânio e praseodímio foram sintetizados com sucesso pelo método não-hidrotérmico.

Os difratogramas de raios X confirmaram a formação da estrutura hexagonal característica de materiais do tipo MCM-41 para os catalisadores sintetizados. No entanto, os catalisadores modificados com terras raras apresentaram picos menos intensos, que nos mostra que a introdução desses elementos na rede da MCM-41 é um processo difícil, porém possível.

Análises térmicas (TG/DTG) mostraram que a temperatura de calcinação usada para decompor o direcionador, liberando os poros, foi suficiente, uma vez que as análises mostraram que todo o direcionador foi removido a temperaturas inferiores a 500 °C. Fato também confirmado através das análises de FTIR, onde as bandas referentes ao direcionador não apareceram nos espectros das amostras calcinadas.

As isotermas de adsorção de nitrogênio indicam que os materiais sintetizados têm diferentes propriedades texturais. As amostras modificadas com alumínio apresentaram isotermas de adsorção do tipo IV característica de materiais mesoporosos do tipo MCM-41. Porém, as amostras modificadas com terras raras apresentam porosidades secundárias, provavelmente relacionadas com os diferentes tamanhos das partículas, tal como observado nas análises de MEV.

As análises de MEV mostram que os catalisadores sintetizados apresentam morfologias diferentes. As amostras modificadas com alumínio apresentam aglomerados de partículas em forma de bastonetes com tamanhos uniformes. Porém as amostras modificadas com terras raras apresentam partículas com tamanhos e morfologias irregulares. Através desses resultados, observa-se que a incorporação dos metais de terras raras na estrutura da MCM-41 é um processo difícil, resultando em materiais com menor organização, menor área superficial e paredes mais finas do que para as amostras modificadas com alumínio.

Os catalisadores sintetizados apresentaram propriedades ácidas e se mostraram ativos na esterificação de ácido oleico com metanol. Os catalisadores 40AlMCM-41 e LaMCM-41 apresentaram maior atividade catalítica entre os catalisadores sintetizados alcançando 47,6 e 36,5 % de conversão à 130 °C, razão AO/MeOH=1:8, 2 horas de reação e 5 % de catalisador. Porém, no estudo mais detalhado das condições de síntese, um máximo de 91,1 % foi alcançado pelo catalisador LaMCM-41 à razão AO/MeOH de 1:8, tempo reacional de 2 h, T = 200 °C e 5 % de catalisador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHUMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276 – 297, 2014.

ARAUJO, A.S.; AQUINO, J.M.F.B.; SOUZA, M.J.B.; SILVA, A.O.S. Synthesis, characterization and catalytic application of cerium-modified MCM-41, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n.1–2, p. 371–374, 2003.

ARAUJO, S.; JARONIEC, M. Synthesis and Properties of Lanthanide Incorporated Mesoporous Molecular Sieves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, p. 462–467, 1999.

ATWOOD, D. A. **The rare earth elements: Fundamentals and applications**. In: Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry. John Wiley & Sons Ltd. University of Kentucky, Lexington, KY, USA, 2012.

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, Y. B.; SCHELENKER, I. L., a new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates, **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10843, 1992.

BING, J.; LI, L.; LAN, B.; LIAO, G.; ZENG, J.; ZHANG, Q.; LI, X. Synthesis of cerium-doped MCM-41 for ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 115-116, p. 16– 24, 2012.

BORGES, L. D.; MOURA, N. N.; COSTA, A. A.; BRAGA, P. R.S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; MACEDO, J. L.; GHESTI, G. F. Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce/HUSY zeolites: Influence of structural and acidity parameters. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 114– 119, 2013.

BRAHMKHATRI, V., PATEL, A. Esterification of lauric acid with butanol-1 over H₃PW₁₄O₄₀ supported on MCM-41. **Fuel**, v.102, p. 72-77, 2012a.

BRAHMKHATRI, V., PATEL, A. An efficient green catalyst comprising 12-tungstophosphoric acid and MCM-41: synthesis characterization and diesterification of succinic acid, a potential bio-platform molecule. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 5, n.2, p. 161-171, 2012b.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. **Academic Press**: San Diego, 1990.

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

CARMO Jr, A. C.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesopous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v.88, p. 461- 468, 2009.

CARRILLO, A. I.; SERRANO, E.; SERRANO-RUIZ, J. C.; LUQUEB, R.; GARCIA-MARTINEZA, J. Helical Al- and Ce-MCM-41 materials as novel catalyst for acid and redox processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 1, n. 9, p. 435– 436, 2012.

CHENG, C. F.; HE, H.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J., Crystal morphology supports the liquid-crystal formation mechanism for the mesoporous molecular-sieve MCM-41, **Chem. Phys. Lett.**, v. 244, p. 117, 1995.

CHOUHAN, A. P.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n. 9, p.4378-4399, 2011.

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

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

COSTA, M. J. F. **Síntese e caracterização de materiais nanoporosos para pirólise catalítica de óleos pesados**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

CRUZ, F. T. **Efeito das condições de preparação da [CTA⁺]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CRUZ, F. T. **Avaliação do catalisador CTA-MCM-41, modificado por poliacrilatos, na transesterificação de monoéster**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p. 19-23, 2005.

GALACHO, P. C. G. P. **Materiais com estrutura mesoporosa ordenada contendo titânio: Preparação, Caracterização, Estudos de Adsorção e Propriedades Catalíticas**. Tese (Doutorado), Universidade de Évora. Évora, 2005.

GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; JHA R. K.; KUMAR, R.; JOSHI, P. N. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1473–1484, 2007.

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

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for production of biodiesel using homogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, v.90, p. 1016-1022, 2009a.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v.90, p. 671-676, 2009b.

GREG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface area and Porosity, 2^a ed., **Academic Press**, 1982.

HOUSECROFT, C. E. **Inorganic chemistry**, 2^a edição. Sharpe AG. Pearson Education Limited, Essex, 2005.

JHA, A. R. **Rare Earth Materials: Properties and Applications**. CRC Press. Taylor & Francis Group, LLC, 2014.

KADGAONKAR, M. D.; LAHA, S. C.; PANDEY, R. K.; KUMAR, P.; MIRAJKAR, S. P.; KUMAR, R. Cerium-containing MCM-41 materials as selective acylation and alkylation catalysts. **Catalysis Today**, v. 97, p. 225–231, 2004.

KHALIL, K. M. S. Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, p. 562–568, 2007.

KHAN, A.L.; KLAISOM, C.; GAHLAUT, A.; KHAN, A.U.; VANKELECOM, I.F.J. Mixed matrix membranes comprising of Matrimid and –SO₃H functionalized mesoporous MCM-41 for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 73–79, 2013.

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

LAHA, S. C.; MUKHERJEE, P.; SAINKAR, S. R.; KUMAR, R. Cerium Containing MCM-41-Type Mesoporous Materials and their Acidic and Redox Catalytic Properties. **Journal of Catalysis**, v. 207, p. 213–223, 2002.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova na Escola**. Edição especial – Maio, 2001.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 111-117, 2004.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MU, Z.; LI, J. J.; HAO, Z. P.; QIAO, S. Z. Direct synthesis of lanthanide-containing SBA-15 under weak acidic conditions and its catalytic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, p. 72-80, 2008.

NAIK, S. P.; BUI, V.; RYU, T.; MILLER, J.D.; ZMIERCZAK, W. Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, p. 183–190, 2010.

OBERHAGEMANN, U.; JESCHKE, U.; PAPP, H. Synthesis of highly ordered boron-containing B-MCM-41 and pure silica MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, p. 165–172, 1999.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do alumínio silicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

POURAHMAD, A. Ag₂S nanoparticle encapsulated in mesoporous material nanoparticles and its application for photocatalytic degradation of dye in aqueous solution. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, p. 276–87, 2012.

RÂMILA, A.; MUÑOZ, B.; PÉREZ-PARIENTE, J.; VALLET-REGÍ, M. Mesoporous MCM-41 as Drug Host System. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 1199–1202, 2003.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELMEN, H. M. Biodiesel, um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 26-37, 2003.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. **Academic Press**: San Diego, 1999.

SABOYA, R. M. A. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificado com Lantânio**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2159–2165, 2007.

SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de peneiras catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

SILVA, J. C. M. **Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo MCM-41**. Dissertação (Mestrado), Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2009a.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009b.

SILVA, R. A. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo MCM-41 modificadas com Boro e Gálio e sua aplicação na ciclização de (+) – citronelal.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2011.

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

SOUSA, A. **Híbridos de Gel Polimérico em Sílica Mesoporosa Estruturalmente Ordenada para Liberação Controlada de Fármacos.** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibidênio suportados em materiais tipo MCM-41 para hidrossulfurização de frações de petróleo.** Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

SOUZA, L. K. C.; PARDAUIL, J. J. R.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; COSTA, C. E. F. Influence of the incorporated metal on template removal from MCM-41 type mesoporous materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 355–361, 2011.

SOUZA, L. K. C.; PARDAUIL, J. J. R.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; BARRADO, C. M.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F. Rapid synthesis and characterization of CeMCM-41. **Powder Technology**, v. 229, p. 1-6, 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. e WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. **Science**, v. 267, p. 865, 1995.

TANTIRUNGROTECHAI, J.; THANANUPAPPAISAL, P.; YOOSUK, B.; VIRIYA EMPIKUL, N. FAUNGNAWAKIJ, K. One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. **Catalysis Communications**, v.16, p. 25-29, 2011.

TOURNE-PETEILH, C.; BEGU, S.; LERNER, D. A.; GALARNEAU, A.; LAFONT, U.; DEVOISSELLE, J. M. Sol-gel one-pot synthesis in soft conditions of mesoporous silica materials ready for drug delivery system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 455-462, 2012.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications, **Chemistry of materials**, v.6, n. 12, p. 2317-2326, 1994.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

WANG, G. J.; WANG, Y.; LIU, Y.; LIU, Z.; GUO, Y.; LIU, G.; YANG, Z.; XU, M. X.; WANG, L. Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 44, p. 185-188, 2009.

WANG, Y.; GUO, Y.; WANG, G.; LIU, Y.; WANG, F. Synthesis, characterization and catalytic activities of bimetallic modified MCM-41 for epoxidation of styrene. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 57, p. 185-192, 2011.

XU, R.; PANG W.; YU J.; HUO Q. Chem J Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. **John Wiley & Sons** (Asia) Pte Ltd., 2007.

ZHAN, W.; GUO, Y.; WANG, Y.; GUO, Y.; LU, G. Synthesis and application of MCM-41 molecular sieves modified by lanthanum in oxidation of cyclohexane In: **Recent Progress in Mesoporous Materials**: Proceedings of the 5th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS 2006) Shanghai, China, August 5-7, Elsevier. p. 655-658, 2007.