UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

JOSÉ SEBASTIÃO CIDREIRA VIEIRA

SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Rio de Janeiro

2017

JOSÉ SEBASTIÃO CIDREIRA VIEIRA

SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio José de Araujo Mota

Co-orientadora: Prof. Dr. Célia Machado Ronconi

Rio de Janeiro

2017

V658s Vieira, José Sebastião Cidreira.
Síntese de catalisadores heterogêneos ácidos e básicos para produção de biodiesel / José Sebastião Cidreira Vieira – Rio de Janeiro, 2017.
144 f.

Orientador: Cláudio José de Araújo Mota.
Coorientadora: Célia Machado Ronconi.
Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Biodiesel. 2. Catalisadores bifuncionais ácidos e básicos. 3.
Óleo vegetal de baixo valor agregado. 4. Esterificação. 5. Transesterificação. I. Mota, Cláudio José de Araújo, orient. II.

JOSÉ SEBASTIÃO CIDREIRA VIEIRA

SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em : 09/ 11/ 2017

BANCA EXAMINADORA

_____

Cláudio José de Araujo Mota (Orientador)
Doutor em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

Célia Machado Ronconi (Co-orientadora)
Doutor em Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense

_____

Mônica Antunes Pereira da Silva
Doutor em Cinética e Catálise da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto
Doutor em Engenharia Química da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

Rosane Aguiar da Silva San Gil
Doutor em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

João Francisco Cajaíba da Silva
Doutor em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

_____

Marta Antunes Pereira Langone
Doutor em Química do Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

DEDICATÓRIA

A minha digníssima esposa, Maria das Dores e aos nossos filhos, Mariana, Marília e Luiz Eduardo como mola impulsionadora de fé, coragem e determinação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida. Por nos dá discernimento, iluminando nossos pensamentos, principalmente nos momentos de aflição e dúvida.

Aos meus pais, José Ribamar Vieira e Marli Cidreira Vieira, pelo amor e o incentivo ao longo das diversas etapas da minha vida...

A minha esposa, Maria das Dores e aos meus filhos Mariana, Marília e Luiz Eduardo pela cumplicidade, socializando momentos de tristeza, alegria, paciência e compreensão.

Ao Prof. Dr. Cláudio Mota pela excelente orientação, dedicação, sinceridade, amizade e lição de profissionalismo. Sem dúvidas, tais valores, foram fundamentais na elaboração desta tese e para minha capacitação profissional.

À Prof. Dr. Célia Ronconi pela co-orientação, correções e contribuição para a concretização deste trabalho.

A minha estimada e querida amiga, Dr. Ana Lúcia de Lima, pelo convívio harmonioso, por sua paciência e contribuição na construção dos conhecimentos teórico-experimentais sobre catálise heterogênea. Saiba que os primeiros passos foram altamente relevantes para a concretização deste trabalho.

A minha fiel protetora e mãe “torta”, Brunilde Henker, pelo incentivo, carinho e compreensão ao longo desta árdua jornada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de desenvolver o doutorado e apoio recebido de seus colaboradores.

Ao Programa de Programa de Bolsa de Incentivo à Qualificação dos Servidores do IFMA (PROQUALIS-Campus Zé Doca) pelo apoio financeiro.

A todos os componentes do grupo de pesquisa LARHCO (Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise) pelo espírito profissional, cooperação e ambiente agradável de trabalho e pesquisas.

Aos professores doutores, Monica Antunes, Rosani San Gil, Elizabeth Roditi, Francisco Cajaíba e Donato Aranda pelo apoio e incentivo.

Aos amigos Lucidalva, Aneilton, Elisa Gomes, Germildo Muchave, Marcos Borges, Bruno Macedo, Bianca Pinto, Arthur, Vinícius Waise, Fábio Henrique, Igor, José Faustino, Alan, Alex, Cavalcanti, Moreno, Márcio, Guilherme, Davi, Robson Monteiro, Adel Bakkour, Anderson Moreira e Bianca Pinto.

Meus sinceros agradecimentos a todos àqueles que torceram e de alguma me ajudaram na conquista do título de doutor em processos químicos e bioquímicos.

“Assim como os combustíveis são os alimentos das máquinas, os alimentos são os combustíveis do homem”.

Expedito Parente.

“Se não puderes ser o sol, sê apenas uma estrela, mais sede o melhor no que quer que sejas”.

Plabo Neruda.

RESUMO

VIEIRA, José Sebastião Cidreira. **Síntese de catalisadores heterogêneos ácidos e básicos para a produção de biodiesel**. Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

A esterificação de ácidos graxos livres (AGL) e a transesterificação de triglicerídeos contidos em certos óleos vegetais tem se tornado uma alternativa atraente para a produção sustentável de biodiesel a partir de óleos vegetais com elevado índice de ácidos graxos livres e baixo valor agregado. Neste trabalho, foram sintetizados seis catalisadores inéditos pelo método de co-condensação suportados com sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e SBA-15, ancorados com sítios ácidos (grupos sulfônicos) e básicos (amina primária, piperazina e guanidina) para esterificar e transesterificar simultaneamente óleos vegetais com elevada acidez graxa. Os catalisadores obtidos foram caracterizados pela combinação de várias técnicas. A análise elementar de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) dos catalisadores bifuncionais indicou a presença dos grupos ácidos e básicos nas matrizes mesoporosas. Os resultados das medidas de adsorção-dessorção de N_2 mostraram que a mesoporosidade dos suportes foi mantida mesmo após a funcionalização. Os catalisadores apresentaram área específica variando de 0,7 a 114 m^2 g^{-1}, volume de poros na faixa de 0,06 a 0,3 cm^3 g^{-1} e tamanho de poros entre 2,6 a 7,0 nm. As análises de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) confirmaram a mesoestrutura ordenada de longo alcance para todos os catalisadores bifuncionais. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) apresentou bandas típicas de ligações O=S=O (oxigênio e enxofre) e ligações C-N. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido de ^{29}Si e ^{13}C evidenciou ligações covalentes entre C-Si e a funcionalização das matrizes mesoporosas com os grupos orgânicos ácidos e básicos. A caracterização físico-química do óleo extraído da polpa de macaúba apresentou 34,0 % de AGL; 0,8 % de umidade, índice de saponificação em torno de 235 mg KOH/g e densidade de 893 kg/m^3. As atividades catalíticas dos materiais bifuncionais suportados foram avaliadas através do processamento de biodiesel a partir do óleo de macaúba. Os catalisadores bifuncionais suportados com MCM-41 exibiram excelentes resultados com rendimento entre 94 a 97,5% de biodiesel. Catalisadores contendo sítios catalíticos ácidos e básicos em posições ordenadas praticamente inexistem para a produção de biodiesel em reações de esterificação e transesterificação simultânea de óleos e gorduras. Portanto, os resultados apresentados nesta tese visaram desenvolver uma metodologia de síntese e caracterização destes catalisadores, bem como averiguar sua eficiência e viabilidade em processos de esterificação e transesterificação de matérias-primas contendo alto índice de acidez e umidade, principais parâmetros que afetam a produção sustentável de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, catalisadores bifuncionais ácidos e básicos, óleo vegetal de baixo valor agregado, esterificação, transesterificação.

ABSTRACT

VIEIRA, José Sebastião Cidreira. **Synthesis of heterogeneous acid and basic catalysts for biodiesel production**. Rio de Janeiro, 2017. Thesis (Doctor Science in Engeneering of Chemical and Biochemical Processes) - Chemistry School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The esterification of free fatty acids (FFA) and the transesterification of the triglycerides contained in some vegetable oils have become an attractive alternative for the sustainable production of biodiesel from low-grade oils with elevated free fatty acids content. In this work, it has been synthesized six novel catalysts by the co-condensation method. These catalysts were anchored with acid groups (sulfonic groups) and basic groups (primary amine, piperazine and guanidine) and supported on mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 in order to simultaneously esterificate and transesterificate vegetable oils with high fatty acid content. The catalysts obtained were characterized by the combination of several techniques. The elemental analysis in terms of carbon (C), nitrogen (N) and hydrogen (H) of the bifunctional catalysts indicated the presence of acid and basic groups in the mesoporous matrices. The results obtained from the N_2 adsorption-dessorption measurement showed that the mesoporosity of the supports were kept after the functionalization. The catalysts presented specific area ranging from 0.7 to 114 m^2 g^{-1}, pore volume varying from 0.06 to 0.3 cm^3 g^{-1} and pore size between 2.6 and 7.0 mm. The small angle X ray scattering (SAXS) analysis confirmed the ordered mesostructure of long range for all the bifunctional catalysts. Fourier transform infrared spectroscopy showed typical bands of O=S=O (oxygen and sulphur) and C-N bonds. ^{29}Si and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) in the solid state showed the covalent bond between C-Si and the functionalization of the mesoporous matrices with the acid and basic organic groups. The physicochemical characterization of the oil extracted from macaúba pulp presented 34.0% FFA, 0.8% of humidity, saponification value around 235 mg KOH.g^{-1} and density about 893 kg m^{-3}. The catalytic activity of the supported mesoporous materials were evaluated by the production of biodiesel from macaúba oil. The bifunctional catalysts supported on MCM-41 exhibited excellent yields ranging from 94 to 97.5% of biodiesel. Catalysts containing acid and basic catalytic sites in ordered positions are practically inexistent for biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification of oils and fats. Therefore, the results presented in this thesis aimed to develop a methodology concerning the synthesis and characterization of these catalysts as well as to ascertain its efficiency and viability in the esterification and transesterification of raw materials containing elevated acid and water content, which are the main parameters that affect the sustainable production of biodiesel.

Keywords: biodiesel, acid and basic bifunctional catalysts, low-grade vegetable oil, esterification, transesterification.

Produção intelectual originada a partir desta tese

Artigos publicados em congressos

- Artigos completos:

Vieira, J. S. C.; Bakkour, A.; Lima, A. L.; Moreira, A. F. S.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Produção de biodiesel por catálise por heterogênea bifuncional do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*). *Resumos do 19° Congresso Brasileiro de Catálise,* Ouro Preto (MG), 2017.

Vieira, J. S. C.; A.; Lima, A. L.; Moreira, A. F. S.; Lachter, E. R.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. *Síntese e caracterização da sílica mesoestruturada MCM-41 modificada com grupamentos amina. Resumos do 57° Congresso Brasileiro de Química.* Gramado (RS), 2017.

- Artigos estendidos:

Vieira, J. S. C.; A.; Lima, A. L.; C. M.; Mota, C. J. A.Biodiesel from *Bertholletia excelsa* using mesoporous catalyst functionalized with guanidine-derivative. *Resumos do 3º International Congress of Catalysts for Biorefineries*. Rio de Janeiro (RJ), 2015.

Vieira, J. S. C.; Bakkour, A.; Lima, A. L.; Palmieri, L. C; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Heterogeneous acid catalysts for esterification and transesterification of vegetable oils. *Resumos do 18th International Zeolite Conference*. Rio de Janeiro (RJ), 2016.

Vieira, J. S. C.; Bakkour, A.; Lima, A. L.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Catalisadores heterogêneos básicos suportados em MCM-41 para produção de biodiesel. *Resumos da 7ª Semana de Integração Acadêmica da UFRJ*. Rio de Janeiro (RJ), 2016.

Vieira, J. S. C.; Bakkour, A.; Lima, A. L.; Macedo, B. B.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A Estabilidade térmica do biodiesel de castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*). *Resumos do 6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Natal (RN), 2016.

Vieira, J. S. C.; A.; Lima, A. L.; Bakkour, A.; Palmieri, L. C.; Lachter, E. R.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Processamento de biodiesel utilizando catalisador mesoporosos suportado com MCM-41 modificado com guanidina. *Resumos do 6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Natal (RN), 2016.

Vieira, J. S. C.; A.; Lima, A. L.; Bakkour; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Acid-base catalysts supported om mesoporous sílica and anchored in organocomposites for the processing of biodiesel. *Resumos 8th International Symposium on Acid-base Catalysis*. Rio de Janeiro (RJ), 2017.

Artigos a serem publicados em periódicos especializados

- Como autor principal

Vieira; J. S. C.; Sousa, T. L.; Rosas, L. S.; Lima, A. L.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. *Quim. Nova*, 2017 (aceito).

Vieira; J. S. C.; Moreira, A. F. S.; Spinder, C. F; Lachter, E. R.; Lima, A. L.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Esterification-transesterification of vegetable oils with elevated fatty acid content. (manuscrito em fase de preparação).

Vieira; J. S. C.; Almeida; G. C.; Moreira, A. F. S.; L. S.; Lima, A. L.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Thermal and oxidadtive resistence of brazilian nut (*Bertholletia excelsa*) biodiesel. (manuscrito em fase de preparação).

- Como co-autor

Lima, A. L.; Vieira, J. S. C.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Tailored hybrid materials for biodiesel production: tunning the base type, support and preparation method for the best catalytic performance, *Molecular Catalysis*, 2017 (aceito).

LISTAS DE FIGURAS

		pag.
Figura 1	Estrutura dos catalisadores heterogêneos básicos	21
Figura 2	Estrutura do agente direcionador da MCM-41	27
Figura 3	Estrutura do plurônico P123	30
Figura 4	Formação da sílica mesoporosa MCM-41	31
Figura 5	Formação da sílica mesoporosa SBA-15	32
Figura 6	Formação da sílica hexagonal mesoporosa	33
Figura 7	Mecanismos de formação de materiais mesoporosos	34
Figura 8	Rotas de formação de materiais mesoporosos	35
Figura 9	Formação de SHM pela rota homogênea	36
Figura 10	Formação de SHM pela rota heterogênea	37
Figura 11	Tipos de grupos silanóis presentes na estrutura da sílica	38
Figura 12	Classificação de materiais com diferentes tamanhos de poros	40
Figura 13	Estrutura de materiais mesoporosos da família M41S	41
Figura 14	Estrutura hexagonal da SBA-15	43
Figura 15	Evolução da produção e consumo de biodiesel no Brasil	46
Figura 16	Cronograma de evolução do biodiesel previsto pelo marco regulatório	47
Figura 17	Evolução real da produção de biodiesel no Brasil	49
Figura 18	Evolução real da produção de biodiesel de 2004 a 2016	50
Figura 19	Reação de alcoólise de triacilgliceróis	53
Figura 20	Etapas do processo de hidroesterificação de óleos e gorduras	55
Figura 21	Reação de esterificação	56
Figura 22	Diversificação brasileira de plantas oleaginosas	58
Figura 23	Palmeira da macaúba	60
Figura 24	Componentes do fruto da macaúba	60
Figura 25	Sementes de castanha-do-pará	64
Figura 26	Cacho do coco babaçu e suas principais partes	66
Figura 27	Aspectos visuais do pequizeiro e de seus frutos	67
Figura 28	Síntese do catalisador pr-HSO_3/SBA-15	72
Figura 29	Síntese do catalisador pr-HSO_3/MCM-41	73
Figura 30	Preparação dos catalisadores bifuncionais ácidos e básicos	74
Figura 31	Síntese do catalisador pr-HSO_3/MCM-41/TBD	75
Figura 32	Síntese do catalisador pr-HSO_3/MCM-41/NH_2	76
Figura 33	Síntese do catalisador pr-HSO_3/MCM-41/PPZ	77
Figura 34	Síntese de catalisadores heterogêneos à base de sílicas mesoporosas	79
Figura 35	Caracterização dos catalisadores bifuncionais e dos óleos vegetais	80
Figura 36	Desgaseificação de amostras para determinação de sítios ácidos	84
Figura 37	Reator utilizado para determinação de sítios ácidos	86
Figura 38	Processo de esterificação e transesterificação de óleos vegetais	87
Figura 39	Etapas do teste de lixiviação	90
Figura 40	Esquema do processo de reuso dos catalisadores heterogêneos	92
Figura 41	Padrões de SAXS para catalisadores suportados com MCM-41	98
Figura 42	Padrões de SAXS para catalisadores suportados com SBA-15	99

Figura 43 Espectros de absorção no IV dos catalisadores suportados com MCM-41 101
Figura 44 Espectros de absorção no IV dos catalisadores suportados com SBA-15 102
Figura 45 Espectros de RMN-CPMAS de ^{29}Si dos catalisadores bifuncionais 104
Figura 46 Espectros de RMN-CPMAS de ^{29}Si dos catalisadores à base de MCM-41 107
Figura 47 Espectros de RMN-CPMAS de ^{13}C obtidos para catalisadores à base de SBA-15 109
Figura 48 Curvas TG/DTG dos catalisadores suportados em MCM-41 111
Figura 49 Curvas TG/DTG dos catalisadores suportados em SBA-15 113
Figura 50 Cromatogramas dos biodieseis de castanha-do-pará e de macaúba 129

LISTAS DE TABELAS

		pag.
Tabela 1	Aplicações da palmeira e do fruto da macaubeira	62
Tabela 2	Ácidos graxos presentes na composição química dos óleos de macaúba	63
Tabela 3	Composição química do óleo de castanha-do-pará	65
Tabela 4	Composição de ácidos graxos do óleo de polpa de pequi	68
Tabela 5	Gradiente para análise por CLAE em percentual de volume	89
Tabela 6	Análise elementar, grau de funcionalização e relação centesimal obtida para os catalisadores bifuncionais	95
Tabela 7	Propriedades texturais dos catalisadores ácido-básicos suportados em MCM-41	96
Tabela 8	Propriedades texturais dos catalisadores ácido-básicos suportados em MCM-41	96
Tabela 9	Parâmetros cristalográficos dos catalisadores bifuncionais ácido-básicos	99
Tabela 10	Rendimento em biodiesel a partir do óleo bruto da polpa de macaúba	115
Tabela 11	Influência da basicidade dos aminocompostos na produção de biodiesel	117
Tabela 12	Teste de reuso para os catalisadores bifuncionais	120
Tabela 13	Caracterização físico-química de óleos vegetais	122
Tabela 14	Perfil dos óleos vegetais esterificados com pr-HSO_3/MCM-41	126
Tabela 15	Perfil dos óleos vegetais esterificados com pr-HSO_3/SBA-15	126
Tabela 16	Esterificação-transesterificação de óleos vegetais sem a presença de catalisadores	127
Tabela 17	Processamento do óleo de macaúba com suportes mesoporosos	128
Tabela 18	Processamento do óleo de castanha-do-pará com suportes mesoporosos	128
Tabela 19	Teste de lixiviação para catalisadores bifuncionais	130

SUMÁRIO

		pag.
1	**INTRODUÇÃO**	15
2	**OBJETIVOS**	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	19
3.1	MATERIAIS HÍBRIDOS	19
3.2	PREPARAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS	20
3.3	CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS ÁCIDOS E BÁSICOS	22
3.4	REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTES DE MATERIAIS MESOPOROSOS	25
3.4.1	**Copolímeros tribloco**	29
3.4.2	**Formação de sílicas hexagonais mesoporosas**	30
3.4.2.1	mecanismos de formação de materiais mesoporosos	33
3.4.2.2	métodos de obtenção de sílicas quimicamente modificadas	36
3.5	ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA SÍLICA	38
3.6	MATERIAIS MESOPOROSOS ORDENADOS	38
3.6.1	**Características e aplicações da MCM-41**	40
3.6.2	**Características e aplicações da SBA-15**	42
3.7	A IMPORTÂNCIA DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	44
3.7.1	**Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira**	44
3.7.2	**Expansão da produção do biodiesel no Brasil**	45
3.7.3	**Diversificação de matérias-primas na produção brasileira de biodiesel**	51
3.8	ROTAS REACIONAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	52
3.8.1	**Reação de transesterificação**	52
3.8.2	**Hidroesterificação**	53
3.8.3	**Esterificação de ácidos graxos**	55
3.9	O BRASIL NO CENÁRIO MUNDIAL DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	57
3.9.1	**Matérias-primas oleaginosas**	59
3.9.1.1	Macaúba	59
3.9.1.2	castanha-do-pará	63
3.9.1.3	coco babaçu	65
9.3.1.4	Pequi	68
3.10	ESTRUTURA QUÍMICA DE ÓLEOS E GORDURAS	69
4	**MATERIAIS E MÉTODOS**	70
4.1	MATERIAIS	70
4.2	PREPARAÇÃO DAS MATRIZES MESOPOROSAS	71
4.2.1	**Síntese da MCM-41 pura**	71
4.2.2	**Síntese da SBA-15 pura**	71
4.3	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS	72

4.3.1 **Síntese do pr-HSO_3/SBA-15** 72
4.3.2 **Síntese do pr-HSO_3/MCM-41** 73
4.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS BIFUNCIONAIS 73
4.4.1 **Síntese do pr-HSO_3/MCM-41/TBD** 74
4.4.2 **Síntese do pr-HSO_3/MCM-41/NH_2** 75
4.4.3 **Síntese do pr-HSO_3/MCM-41/PPZ** 76
4.4.4 **Síntese do pr-HSO_3/SBA-15/TBD** 77
4.4.5 **Síntese do pr-HSO_3/SBA-15/NH_2** 78
4.4.6 **Síntese do pr-HSO_3/SBA-15/PPZ** 78
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 79
4.5.1 **Caracterização da matéria-prima oleosa** 80
4.5.1.1 determinação do teor de ácidos graxos livres 81
4.5.1.2 determinação do teor de umidade 81
4.5.1.3 determinação do índice de saponificação 81
4.5.1.4 determinação da densidade 82
4.5.2 **Caracterização dos catalisadores** 82
4.6 DESEMPENHO CATALÍTICO 86
4.6.1 **Atividade catalítica dos catalisadores ácidos** 86
4.6.2 **Atividade catalítica dos catalisadores bifuncionais** 88
4.7 PARÂMETROS DE CONTROLE 89
4.7.1 **Teste de lixiviação** 90
4.7.2 **Teste em branco** 91
4.7.3 **Desempenho catalítico das matrizes mesoporosas** 91
4.7.4 **Reuso dos catalisadores ácidos e básicos** 91
4.7.5 **Transesterificação de óleos esterificados por catálise heterogênea básica** 92
5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 93
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS 93
5.1.1 **Análise elementar** 93
5.1.2 **Propriedades texturais** 96
5.1.3 **Espalhamento de raios X a baixo ângulo** 97
5.1.4 **Espectroscopia de absorção na região do infravermelho** 100
5.1.5 **Ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{29}Si e ^{13}C** 103
5.1.6 **Análise termogravimétrica** 110
5.2 TESTES CATALÍTICOS 114
5.3 ESTABILIDADE DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS 118
5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS 121
5.4.1 **Esterificação de óleos vegetais por catálise heterogênea ácida** 125
5.5 PARÂMETROS DE CONTROLE 127
5.5.1 **Teste em branco** 127
5.5.2 **Desempenho catalítico dos suportes mesoporosos** 128
5.5.3 **Produção de biodiesel por catálise heterogênea básica a partir de óleos esterificados** 129
5.5.4 **Teste de lixiviação** 130
6 **CONCLUSÕES** 132
REFERÊNCIAS 134

1 INTRODUÇÃO

À luz da Química, o biodiesel é um combustível constituído de alquil ésteres de ácidos graxos, obtidos a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Sua utilização está diretamente relacionada à redução e/ou eliminação da dependência de combustíveis fósseis e à preservação ambiental (MORALES et al., 2011; AGUIEIRAS, et al., 2014).

A rota produtiva de biodiesel mais utilizada é a transesterificação. Nesse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais e nas gorduras animais reagem quimicamente com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador para originar éster (metílico ou etílico) e glicerina (MELERO et al., 2009; ZUO et al., 2013).

A reação de transesterificação tradicional é conduzida por um catalisador básico como o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) que conduz a excelentes rendimentos de biodiesel (> 98%) em um curto intervalo de tempo (1 h) e com baixa concentração de catalisador (< 1,5%) favorecendo de maneira integral a todas as necessidades da indústria nacional e internacional em relação ao custo e benefício com a garantia de um produto de qualidade e acessível ao mercado consumidor. Sua principal desvantagem é o catalisador alcalino que exige a utilização de matérias-primas de elevada pureza, isto é, com baixo índice de acidez (< 0,5%) e isenção ou baixa umidade (< 0,25 % H_2O). A aquisição dessas matérias-primas resulta em um alto custo e respondem por mais de 85% das despesas do processamento do biodiesel (ENCINAR, SANCHEZ e GARCIA; 2011; DRELINKIEWICZ et al., 2014).

A utilização de matérias-primas consideradas de baixo valor agregado para a obtenção de biodiesel por catálise homogênea básica, tais como óleos vegetais contendo alto índice de ácidos graxos livres (AGL) pode se tornar uma alternativa atraente para reduzir os custos de materiais e matérias-primas e tornar o processamento do biodiesel economicamente viável. As matérias-primas de baixo custo geralmente contêm ácidos graxos livres na faixa de 10 a 30% e alto índice de umidade, os dois principais parâmetros que afetam o custo de produção sustentável de biodiesel. Matérias-primas de baixa qualidade não são adequadas para uso em catálise homogênea básica no decurso do processamento de biodiesel, sobretudo aquelas ricas em ácidos graxos livres, que desestabilizam o catalisador como é o

caso do óleo extraído da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata)*. Em geral, uma esterificação prévia é necessária, de forma a diminuir a concentração de ácidos graxos livres, e permitir a posterior transesterificação básica da matéria-prima. A esterificação é realizada por catalisadores ácidos, mas ainda existe espaço para o desenvolvimento de materiais heterogêneos que tenham grande atividade catalítica nesta reação (ZUO et al., 2013; LIMA, RONCONI e MOTA, 2014).

Nos meios científicos e tecnológicos busca-se o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos para a produção de biodiesel em larga escala, pois estes sistemas podem ser reaproveitados e gerar menos resíduos industriais poluentes ao meio ambiente. A síntese, a caracterização e a atividade catalítica de sílicas mesoporosas impregnadas com organocompostos revelaram resultados promissores na esterificação de óleos vegetais com elevado índice de acidez. Uma alternativa para sanar as limitações da catálise básica é a utilização da catálise ácida, no entanto, esta é muito lenta em comparação com a catálise básica, além disso, diminui o rendimento de biodiesel e causa corrosão nos equipamentos. (MELERO et al., 2014; ZUO et al., 2013).

As sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15 são caracterizadas por apresentar elevada área superficial específica e tamanho de poros capazes de ser funcionalizados com organocompostos contendo sítios ativos ideais para minimizar as limitações de difusão dos reagentes e dos produtos na estrutura porosa hidrofóbica. Entretanto, catalisadores mesoporosos exigem temperaturas mais elevadas para atingirem a mesma velocidade reacional em comparação com os catalisadores homogêneos alcalinos (ZUO et al., 2013; DRELINKIEWICZ et al., 2014).

Uma possibilidade científica para processar biodiesel a partir de matérias-primas contendo elevado índice de ácidos graxos livres é o ancoramento de ácidos sulfônicos na superfície e de aminocompostos entre os canais dos poros de sílicas mesoporosas, tais como MCM-41 e SBA-15. Estas sílicas apresentam excelente atividade catalítica e menor desativação no decurso da esterificação e transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais constituídos por elevado índice de acidez (ZUO et al., 2013).

Na atualidade, existem poucos estudos envolvendo a aplicação de catalisadores heterogêneos funcionalizados simultaneamente com ácidos e bases orgânicas para a produção de biocombustíveis. Compostos azotados orgânicos,

como as aminas, exibem excelentes atividades no processo de transesterificação. Bases orgânicas podem ser impregnadas em materiais à base de sílicas mesoporosas pelos métodos de pós-síntese (enxertia) ou co-condensação (síntese direta) visando aumentar a quantidade de sítios cataliticamente ativos (XIE, YANG e MINGLIANG, 2015).

O desenvolvimento de um catalisador bifuncional, possuindo sítios ácidos externos, capazes de promover a esterificação de ácidos graxos livres, e sítios básicos internos para catalisar a transesterificação dos triglicerídeos se constitui em uma solução viável na produção sustentável de biodiesel. Em uma única etapa, e sem necessidade de troca de catalisador, pode-se esterificar e transesterificar a matéria-prima de baixa qualidade, tendo a vantagem dos dois tipos de catálise: ácida para a esterificação e básica para a transesterificação. Materiais contendo os dois tipos de sítios catalíticos, ácidos e básicos, em posições ordenadas já foram relatados na literatura e se mostraram ativos tanto em reações de catálise ácida como básica na obtenção de fármacos. Entretanto, praticamente inexistem aplicações deste tipo de material para a produção específica de biodiesel em reações de esterificação e transesterificação simultânea de óleos e gorduras. Esta questão precisa ser abordada para que possamos ter um avanço nos processos de esterificação-transesterificação de óleos vegetais contendo alto índice de acidez graxa (RAMOS et al., 2012).

A seleção da matéria-prima é um dos principais parâmetros para a produção sustentável de biodiesel e alguns fatores devem ser levados em conta, como o valor comercial relativo ao alto valor agregado de alguns tipos de óleo, podendo impactar nos preços finais do biodiesel, na maior disponibilidade e menor custo da matéria-prima, na produção de biodiesel a partir das matérias-primas que não competem com o setor alimentício e no baixo custo de produção (MELO et al., 2012). A utilização destas matérias-primas na obtenção sustentável de biodiesel é de fundamental importância para a conservação do meio ambiente. Estes insumos energéticos podem contribuir de forma positiva para a preservação ambiental e redução do custo do processo reacional de transesterificação, se tratados adequadamente. Devido ao dinamismo científico destes materiais despontarem como um recurso altamente viável para a produção de biodiesel são inúmeros, os desafios para adequar óleos e gorduras contendo elevado teor de ácidos graxos livres para a obtenção de biodiesel.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e utilizar catalisadores heterogêneos suportados com sílicas mesoestruturadas funcionalizadas com organocompostos para processamento de biodiesel utilizando óleo vegetal com elevado índice de acidez.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar sílicas mesoporosas com estrutura da MCM-41 e SBA-15;

Funcionalizar as sílicas mesoestruturadas com ácido propil sulfônico e com aminas orgânicas como guanidina, aminopropil e piperazina;

Caracterizar os catalisadores preparados pela combinação de várias técnicas eletroanalíticas;

Avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados ao longo do processamento de biodiesel por rota metílica;

Utilizar matérias-primas oleaginosas de baixo valor agregado no processamento de biodiesel por rota simultânea de esterificação-transesterificação ácida e básica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A síntese de materiais catalisadores multifuncionais para desempenhar funções antagônicas como o ácido e a base é uma temática desafiadora tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial. A imobilização de um ácido e de uma base num suporte mesoestruturado tem se mostrado eficaz no processamento de catalisadores bifuncionais ácido-básicos. Estas funcionalidades podem atuar de forma recíproca fornecendo maior reatividade e seletividade em comparação com materiais monofuncionalizados (SHANG et al., 2010).

Zeidan e Davis (2007) descreveram a preparação da SBA-15 bifuncionalizada com amina primária e sítios ácidos do tipo benzonossulfônico, fosfórico e carboxílico. Sharma et al.(2008), relataram a síntese de catalisadores bifuncionais contendo aminas orgânicas impregnadas em grupos silanóis pelo método de pós-síntese ou enxertia. Motokura et al.(2008), imobilizaram aminocompostos na superfície de um sólido inorgânico ácido gerando catalisadores ácido-básicos altamente reativos. Thiel et al.(2010), sintetizaram materiais mesoporosos contendo sítios ácidos e básico. Os materiais supracitados apresentaram excelentes propriedades catalíticas e foram empregados em reações de aldol. Shang et al.(2010), sintetizaram catalisadores suportados com MCM-41, ancorados com ácido propilsulfônico e amina primária para aplicação em reações de condensação de Knoevenagel, responsável pela produção comercial do medicamento antipalúdico e obtiveram 100% de conversão de dimetilacetal de benzaldeído.

A compreensão detalhada do comportamento dos sítios ácidos e básicos contidos em um único suporte pode contribuir para o desenvolvimento de materiais multifuncionais destinados à aplicação de novas rotas reacionais.

3.1 MATERIAIS HÍBRIDOS

Materiais híbridos inorgânico-orgânicos como diz o próprio nome, são constituídos pela combinação de compostos orgânicos e inorgânicos, que em geral, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. O ponto de partida para a obtenção destes materiais é a impregnação de uma espécie orgânica na matriz inorgânica, sendo assim uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais (PRADO, 2003).

Em se tratando de novos materiais, existe certa diferença entre materiais compósitos e materiais híbridos. Os compósitos são materiais constituídos por uma mistura de duas fases distintas, sendo que estes devem estar presentes nesta mistura em quantidades maiores que 5% ocasionando a separação das fases por uma interface bem definida. Em relação aos materiais híbridos, a dispersão destes componentes se dá de forma homogênea, sendo que os tamanhos das fases variam de escala nanométrica a micrométrica. Assim, o híbrido e o compósito diferem entre si nas dimensões e na dispersão das suas fases (AUGUSTA FILHA, 2011).

Os materiais compósitos e híbridos oferecem flexibilidade, boa estabilidade térmica e química. No entanto, estas características não são encontradas em materiais puramente orgânicos (KIM e HONMA, 2003).

3.2 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Em face de sua reutilização e principalmente por contribuir com a redução de impactos ambientais, nos últimos anos têm sido desenvolvidos catalisadores heterogêneos visando solucionar os inconvenientes causados pelos catalisadores homogêneos utilizados no setor industrial (DONGYUAN et al., 1998).

Materiais à base de sílicas mesoporosas têm despertado o interesse na área de catálise heterogênea. Suas características intrínsecas como elevada área específica, estrutura mesoporosa ordenada e elevado volume de poros permitem seu emprego como suporte de catalisadores heterogêneos. Elas são funcionalizadas através da combinação de propriedades que ajustam suas estruturas orgânicas e inorgânicas, dentre elas destacam-se a MCM-41 e a SBA-15, respectivamente (DONGYUAN et al., 1998).

A MCM-41 e a SBA-15 podem servir de suporte sobre as quais aminocompostos podem ser ancorados para aplicação no processo de obtenção de biodiesel. Suas propriedades peculiares permitem a impregnação da guanidina (TBD), do aminopropil trimetoxissilano (NH_2) e da piperazina (PPZ) que lhe confere o caráter básico devido apresentarem átomos de nitrogênio com pares eletrônicos disponíveis para reagir (base de Lewis). A Figura 1 ilustra a estrutura molecular de sílicas mesoporosas impregnadas com as aminas supracitadas (LIMA, 2013; MELERO, GRIEKEN e MORALES, 2006).

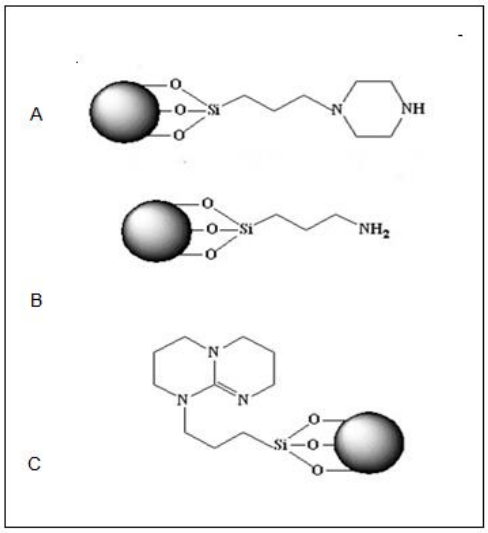


Figura 1 – Estrutura molecular de catalisadores heterogêneos básicos

Legenda: SHM funcionalizada com: piperazina (A), aminopropil (B) e com guanidina(C).
Fonte: LIMA, 2013.

LIMA et al.(2013), ancoraram aminocompostos para processamento de biodiesel a partir de óleo de soja refinado e obtiveram 99% de rendimento utilizando o catalisador MCM-41 impregnado com guanidina. Nguyen et al.(2013), transesterificaram por rota metílica o óleo de milho com auxílio da SBA-15 ancorada com guanidina e conseguiram um rendimento de 97% de biodiesel.

A guanidina é uma base forte, cuja pKa é igual a 0,52 quando dissolvida em água e sua atividade catalítica é semelhante à força de uma solução alcalina. Segundo Nguyen et al.(2013), uma base de Lewis (doadora de pares de elétrons) permite uma manipulação mais fácil em comparação com uma solução alcalina em face das condições ideais que o processo de transesterificação exige. Catalisadores básicos ancorados com guanidina empregados na produção de biodiesel, por exemplo, não geram sabão ou emulsão na presença de ácidos graxos livres.

O uso de bases orgânicas como aminopropiltrimetoxisilano e piperazina para a produção de biodiesel é pouco difundido e/ou estudado, embora a eficiência catalítica desses compostos já tenha sido comprovada em outras reações orgânicas, principalmente ligadas à farmacologia.

Catalisadores heterogêneos à base de materiais híbridos do tipo MCM-41 e SBA-15 podem resultar em uma melhoria do processo de transesterificação trazendo consigo uma gama de vantagens, como fácil separação entre o catalisador e os componentes reacionais, regeneração e reutilização do catalisador. A funcionalização de sílicas mesoporosas com organocompostos através de ligações

covalentes consiste em dois métodos, a saber: enxertia ou pós-síntese e reação de co-condensação ou síntese direta. A metodologia da enxertia baseia-se na modificação da superfície da sílica com grupos orgânicos devido à reação de sililação que ocorre com os grupos silanóis empregando-se o cloropropil trietoxissilano e sililaminas como precursores. Já a síntese direta consiste na co-condensação dos grupos siloxanos e precursores organossilanos na presença de um direcionador de estrutura para formação de mesoporos. Segundo MELERO et al.(2006), por síntese direta a quantidade de grupos orgânicos impregnados à estrutura da sílica mesoestruturada é maior. Por outro lado, os catalisadores heterogêneos obtidos por enxertia são melhores estruturados e hidroliticamente mais estáveis que os obtidos pela síntese direta.

3.3 CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS ÁCIDOS E BÀSICOS

A concepção e o desenvolvimento de catalisadores sólidos mesoporosos e a utilização de matérias-primas alternativas na transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais tem se tornado na atualidade, um campo emergente em termos científico e tecnológico.

A síntese de catalisadores suportados com sílicas hexagonais mesoporosas funcionalizadas com organocompostos de caráter ácido e básico contendo boa estabilidade térmica e química, capazes de separar as fases do meio reacional e de serem reutilizados ao longo do processo visando à redução e/ou eliminação dos impactos ambientais e dos elevados custos para obtenção do biodiesel tem ocupado lugar de destaque no cenário de inovação tecnológica (OLIVEIRA, 2008; XIE, YANG e MINGLIANG, 2015).

Dentre os catalisadores heterogêneos ancorados com ácidos orgânicos, os ácidos sulfônicos, sejam de cadeia aberta, sejam de cadeia cíclica têm sido bem utilizados evidenciando resultados satisfatórios quando empregados na esterificação e transesterificação de óleos vegetais. A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos pode se configurar em uma alternativa atraente na produção do biodiesel. Tais materiais podem ser reaproveitados em sucessivas bateladas, reduzir os custos de seu processo de síntese, minimizar a quantidade de resíduos formados e usar matérias-primas contendo alto teor de ácidos graxos livres para simultaneamente esterificar-transesterificar os ácidos graxos livres e os constituintes dos triglicerídeos (ZUO et al., 2013).

Na literatura, encontram-se uma gama de relatos enfatizando a eficiência de materiais híbridos a partir da funcionalização de suportes mesoporosos (MCM-41 e SBA-15) com ácido propilsulfônico, perfluorosulfônico, arenossulfônico, fenilsulfônico e benzenossulfônico. Morales et al.(2011), estudaram a produção de biodiesel a partir de resíduos lipídicos e óleos de baixa qualidade utilizando o catalisador suportado com SBA-15 funcionalizado com ácido arenossulfônico, metanol na razão molar de 1:30 (um para trinta) e 8% de catalisador em relação à massa base de óleo, agitação de 2000 rpm, temperatura de 160 °C e tempo de residência reacional de 2 horas. Eles obtiveram 80% de biodiesel ao longo do processo de esterificação-transesterificação simultânea das diferentes matérias-primas. Entretanto, o reuso do catalisador foi comprometido em face do envenenamento do catalisador atribuído à interação de materiais insaponificáveis com os sítios ativos cataliticamente. Por outro lado, a lavagem do catalisador em meio aquoso na presença de Amberlyst-15 e posterior filtração e secagem resultou em menor desativação do referido catalisador.

Melero et al.(2010), sintetizaram catalisadores funcionalizados com ácido propilsulfônico (propil-HSO_3), com ácido arenossulfônico (Ar-HSO_3) e com ácido perfluorosulfônico (F-HSO_3) na matriz mesoporosa, SBA-15, para produzirem biodiesel a partir do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) bruto. Os resultados mostraram que na esterificação-transesterificação do óleo de palma com metanol na razão molar de 1:20 (um para vinte) e ¨6% de catalisador em relação à massa base de óleo, a 140 °C, agitação de 2000 rpm e tempo reacional de 4 horas. Os resultados mostraram que tais catalisadores apresentaram maior desempenho do que as resinas de troca iônica, Amberlyst-36 e SAC-13. O catalisador Ar-HSO_3/SBA-15 foi capaz de produzir 95% de biodiesel nas condições reacionais supracitadas. Também foi investigada a reutilização dos catalisadores ácidos sendo que o propil-HSO_3 e o Ar-HSO_3/SBA-15 revelaram alta estabilidade química e térmica. Em contra partida, ocorreu uma perda dramática na atividade catalítica do F-HSO_3/SBA-15 indicando que as ligações entre Si-O-C são instáveis sob as mesmas condições reacionais quando comparado com as ligações Si-C presentes nos catalisadores propil-HSO_3 e o Ar-HSO_3/SBA-15.

Os catalisadores heterogêneos básicos ainda são menos estudados quando comparados com os catalisadores heterogêneos ácidos. Eles atuam sobre os reagentes doando prótons (ácido de Brönsted) ou par(es) de elétron(s), base de

Lewis, para formar intermediários aniônicos e alimentar um ciclo catalítico (MAGALHÃES, 2006).

Tanabe e Hoelderick (1999), estudaram a aplicação de catalisadores heterogêneos, ácidos, básicos e bifuncionais (ácidos e básicos) no setor industrial. Nesse interim, contabilizaram 127 processos industriais dos quais 103 estavam envolvidos com catalisadores ácidos, 14 com catalisadores bifuncionais e 10 com catalisadores básicos.

Somente os óxidos metálicos com propriedades básicas foram utilizados até pouco tempo como catalisadores heterogêneos básicos na ausência de metais alcalinos como potássio (K) e sódio (Na). Na atualidade, catalisadores não óxidos com caráter heterogêneo básico vêm sendo utilizados na indústria química fina, devido simplificar o processo e serem menos agressivos ao meio ambiente, além disso, catalisadores básicos suportados em materiais mesoporosos e ancorados com aminocompostos estão sendo empregados em diversas reações orgânicas (TANABE e HOELDERICK, 1999).

Segundo Ono (2003), os catalisadores básicos são classificados em fortes e moderados ou fracos. Os catalisadores básicos fortes são caracterizados pela sua elevada atividade catalítica no processo de isomerização de alcenos, além de apresentar baixo valores de pKb. Por outro lado, os catalisadores básicos moderados ou fracos possuem atividade catalítica baixa ou moderada para a isomerização de alcenos a baixa temperatura. A principal vantagem é seu fácil manuseio, utilização e separação do meio reacional. Estes materiais podem ser utilizados em atmosfera ambiente, uma vez que, a adsorção de CO_2 e H_2O é relativamente fraca e podem ser facilmente removidos dos reatores mesmo em altas temperaturas. Dentre as bases moderadas ou fracas, destacam-se as zeólitas e as argilas hidrotalcitas.

Shang et al.(2010), sintetizaram uma série de catalisadores bifuncionais pelo método de co-condensação, suportados com MCM-41 e simetria P6mm. Os materiais foram funcionalizados simultaneamente com ácido propilsulfônico na superfície e com aminopropil trimetoxissilano entre os canais de seus poros. As caracterizações dos catalisadores sintetizados por DRX, por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e suas propriedades texturais, diâmetro de poros por adsorção-dessorção de N_2 forneceram evidências que os referidos materiais mantiveram sua mesoestrutura mesmo depois de funcionalizados. Por outro lado, a

espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido, RMN, de ^{29}Si e de ^{13}C confirmaram que os organocompostos, aminopropil e ácido sulfônico, foram incorporados com sucesso à matriz mesoporosa. O desempenho catalítico dos materiais híbridos bifuncionais foi avaliado em reações de Knoevenagel para síntese de dimetilacetal de benzaldeído e obtiveram na faixa de 33 a 100% de conversão de dimetilacetal de benzaldeído. Shang et al.(2010), sugeriram que a compreensão comportamental detalhada dos sítios ativos ácidos e básicos impregnados na MCM-41 pode facilitar a concepção reacional de novos materiais mesoporosos destinados para aplicações multifuncionais.

3.4 REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS

O sucesso na preparação de materiais mesoporosos ordenados tipo MCM-41 e SBA-15 exige conhecimento sobre o desempenho dos reagentes primordiais participantes do processo. Os principais reagentes que acompanham a obtenção desses materiais são uma fonte de sílica, um agente mineralizante, um solvente e um direcionador de estrutura. O papel que tais reagentes desempenham na formação de sílicas mesoporosas ordenadas é descrito a seguir (SCHWANKE e PERGHER, 2012):

a) Fonte de sílica

A fonte de sílica compreende as unidades construtoras das paredes do material mesoporoso. A estabilidade térmica e mecânica do material mesoporoso é responsável por sua forma de conexão. Várias fontes de sílica podem ser utilizadas, as mais empregadas são a sílica pirolisada, o silicato de sódio e o tetraetil ortossilicato (SCHWANKE e PERGHER, 2012);

b) Agente mineralizante

É o responsável pela mineralização da fonte de sílica em espécies solúveis. Sendo assim, ocorre uma junção entre a fonte de sílica e as moléculas de surfactante originando mesofases periódicas. O agente mineralizante pode apresentar caráter ácido ou básico. Em geral na síntese da MCM-41 empregam-se o hidróxido de sódio (NaOH) em solução aquosa e para a síntese da SBA-15 utilizam-se solução aquosa de ácido clorídrico (HCl). Segundo Beck et al.(1992), e

Kresge et al.(1992), o agente mineralizante básico fornece hidroxila (OH^-) para o meio reacional e cátion (Na^+) para formar as unidades básicas construtoras da sílica. Huo et al.(1994), empregaram ácidos para síntese de sílicas mesoporosas e obtiveram um material com elevada ordenação e área específica;

c) Solventes

Os solventes são utilizados em sínteses orgânicas para facilitar e induzir ligações, como por exemplo, as ligações de substituição nucleofílicas. Os principais solventes utilizados na preparação de sílicas mesoporosas são a água (H_2O), o tetrahidrofurano ou THF (C_4H_{80}) que é aprótico e moderadamente polar, o tolueno (C_6H_5-CH_3), apolar, o etanol (CH_3-CH_2OH) e o metanol (CH_3OH) solventes próticos polares. Conforme o solvente utilizado as micelas dos materiais mesoporosos podem se comportarem de maneira antagônica (SCHWANKE e PERGER, 2012). Sendo a água, o solvente, os grupos hidrofóbicos (sem afinidade com a água) se deslocam para o interior da micela e os grupos hidrofílicos (afinidade com a água) se alojam na parte externa e ali permanecem hidratados. O contrário ocorre quando o surfactante é dissolvido em um solvente apolar;

d) Direcionador de estrutura ou surfactante

Agente de ativação ou direcionador de estrutura é uma molécula constituída por longa cadeia carbônica, capaz de interagir com água e com substâncias insolúveis em água como os óleos e gorduras por intermédio do processo de emulsificação no qual ocorre a redução da tensão superficial e energia livre do sistema. O direcionador de estrutura ou surfactante ou molde ou ainda tensoativo ocupa lugar de destaque ao longo da síntese da MCM-41 e da SBA-15. Sua principal função é ajustar as propriedades texturais desses materiais (SCHWANKE e PERGHER, 2012, ZOU et al., 2013).

O agente surfactante apresenta propriedades anfifílicas que lhe permite agir duplamente como substância polar e apolar para manter o controle do tamanho do poro desejado. Ele é constituído por uma extremidade carregada positivamente denominada de cabeça (head group) e por uma cauda carregada negativamente (tail group) solúvel em solventes apolares e parcialmente em água. A Figura 2 mostra a estrutura do surfactante utilizado na síntese da MCM-41, o brometo de cetil trimetilamônio (SCHWANKE e PERGHER, 2012).

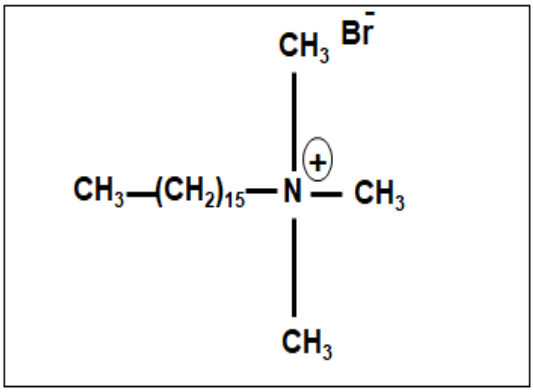


Figura 2 – Estrutura do agente direcionador da MCM-41

Fonte: Próprio autor.

Os surfactantes são classificados em iônicos e não iônicos ou neutros conforme o tipo de carga localizada na cabeça do grupo. Os surfactantes iônicos em solução aquosa se dissociam liberando seu contra íon. Este tipo de direcionador pode ser ainda classificado como catiônico e aniônico. Quando a carga localizada no head group fica positiva após a dissociação é denominado de aniônico e quando fica negativo é chamado de catiônico. Já os surfactantes não iônicos ou neutros apresentam na extremidade hidrofílica um ou mais grupos polares (AUGUSTO FILHA, 2011).

No decurso de suas interações a baixas concentrações, as moléculas dos direcionadores de estruturas se encontram isoladas. Entretanto, com o aumento da concentração as moléculas se agregam de modo espontâneo formando diferentes arranjos ou agregados denominados de micelas. A menor concentração na qual uma micela é formada denomina-se de concentração micelar crítica (CMC). Abaixo dessa concentração são formados monômeros livres. Os surfactantes não iônicos apresentam menores valores de CMC em relação aos surfactantes iônicos. Esse estado de agregação ocorre devido à estrutura anfifílica das moléculas do agente estruturante. Tal micro estrutura recebe o nome de mesofase, e quando o precursor inorgânico é adicionado, inicia-se a polimerização em torno da mesofase, formando então a estrutura do material. Os poros são formados após a remoção do surfactante através da extração de Soxhlet ou através de tratamento térmico (LIMA, 2010; AUGUSTO FILHA, 2011; SILVA, 2015).

Os principais surfactantes utilizados para sintetizar-se a MCM-41 e a SBA-15 são respectivamente o brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) de caráter catiônico e o copolímero tribloco de óxido de polietileno-óxido de propileno-óxido de polietileno

(PEO_{20}-PPO_{70}-PEO_{20}) ou Pluronic P123, de caráter não iônico. Eles são solúveis em água, quando atingem uma concentração micelar crítica (CMC). As micelas são formadas a partir da solubilidade do surfactante a uma dada temperatura específica (25 a 40°C), na qual o tensoativo se dissolve para formar as referidas micelas.

Sílicas mesoestruturadas são sintetizadas, utilizando surfactantes que agem como agentes estruturadores direcionando o modo como ocorre a condensação da fonte de estrutura. Inicialmente, a síntese ocorre com a diluição do surfactante, em concentração geralmente baixa, ocasionando a formação da micela. Posteriormente, a fonte de sílica é adicionada à solução de um ácido ou uma base desencadeando a polimerização da sílica. As interações entre a sílica polimerizada e a micela resultam em uma reação de precipitação e o produto com a mesoestrutura, comportando-se como um sistema binário água-tensoativo. O tensoativo é removido por calcinação, extração com solvente adequado ou tratamento com ozônio-UV. Este é o método usado na formação dos materiais da família da M41S e da SBA_n. A formação da sílica mesoporosa ocorre através de um fino balanço entre a sílica polimerizada e a interação entre sílica-micela. As espécies mais comuns usadas como monômeros na formação de sílicas mesoporosas são alcóxidos tetrafuncionais, como o tetraetilortosilicato (TEOS) e outras fontes de sílica como solução de silicato de sódio (KIM et al., 2002).

No início, os alcóxidos são hidrolisados e posteriormente polimerizados para formar a estrutura da sílica consistindo de um átomo silício, um átomo de oxigênio e um de hidrogênio, ligados formando os grupos chamados silanóis (Si-OH). Com a funcionalização das sílicas mesoporosas os grupos silanóis exercem fundamental relevância para a reatividade de tais materiais. A polimerização pode ser descrita através das seguintes reações:

a) hidrólise: $\text{Si O R} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Si O H} + \text{R OH}$

b) condensação: $\text{Si O R} + \text{HO Si} \longrightarrow \text{Si O Si} + \text{R OH}$

Na reação de polimerização, a ligação entre o ácido e a base é catalisada. Esta depende diretamente do pH da solução devido ao ponto isoelétrico da sílica que ocorre em pH=2,0. Em condições ácidas, existe a rápida protonação do grupo OR ou OH ligados ao silício. Em condições básicas, os ânions hidróxido ou silanol são atacados pelo Si diretamente. A polimerização da sílica pode ser controlada

através do solvente, do pH e do uso de um catalisador. O íon fluoreto tem se mostrado um ótimo catalisador na síntese de sílicas mesoporosas, por proporcionar uma reação mais rápida como auxiliar no ordenamento da estrutura do material (KIM et al., 2002; NABANITA e ASIM, 2013).

3.4.1 **Copolímeros tribloco**

Um grupo de surfactantes poliméricos que tem uma grande importância na química de superfície é a família de surfactantes copolímeros em blocos poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno) – (PEO-PPO-PEO) - comercialmente chamados de copolímero plurônico (KIBBE, 2000).

Os surfactantes poliméricos mostram muitas similaridades com surfactantes iônicos em solução. Os blocos hidrofílicos PEO e os mais hidrofóbicos PPO dão origem a uma anfifilicidade conduzindo para um comportamento de fase mais rica em água e em mistura água/óleo (PAL e BHAUMIK, 2013).

Existem várias espécies diferentes destes polímeros, porém o mais utilizado é o plurônico, no qual a razão de composição PEO/PPO como peso molecular pode variar. Cada plurônico recebe uma simbologia especifica, onde cada uma traz informações sobre a quantidade relativa dos diferentes blocos, quanto ao peso molecular. A letra do nome de partida indica se a micela localizada no interior do polímero está na forma de um líquido (L), de um bastão (paste-P) ou de escamas (flakes-F). O plurônico P 123, por exemplo, é um copolímero na forma de bastão com 30% de PEO (do número 3 em 123), enquanto o número 12 indica que a molécula do bloco PPO é grande, ou seja, é denominada de “grande plurônico”. A estrutura do P123 é ilustrada na Figura 3 (PASQUALE, STANISLAW e MIETEK, 2005).

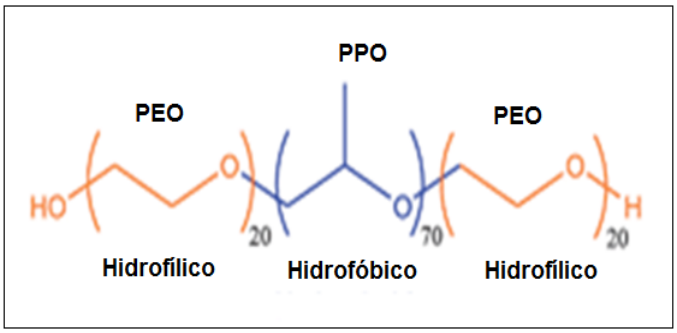


Figura 3 – Estrutura do plurônico, P123.

Fonte: adaptado da literatura (Tianyuan et al.; 2013).

As micelas de plurônico consistem de um núcleo PPO e uma coroa PEO. As micelas são esféricas ou alongadas dependendo da temperatura. A formação da micela do plurônico em solução é fortemente dependente da razão de composição PPO/PEO e da temperatura. Quando há um grande domínio hidrofóbico formam-se micelas de baixas concentrações. Já em altas concentrações da mesma, podem ser formadas estruturas cristalinas líquidas hexagonais reversíveis e lamelares. As micelas esféricas de plurônicos são construídas tendo um raio hidrodinâmico cerca de 10 nm, enquanto que o raio gerado de monômeros livres em solução é de aproximadamente 1 nm. Quando submetido ao aquecimento o plurônico atinge o ponto de neblina, ocorre a separação de fase, na qual a fase hidrofóbica forma o núcleo da esfera e a hidrofílica forma a coroa da micela. Com a adição da fonte de sílica a mesma irá se concentrar no centro da micela e com o decorrer da síntese irá migrar para a coroa, se condensando sob a mesma formando assim a fase desejada. Um tratamento hidrotérmico favorece esta migração, resultando assim em um material mais organizado (AUGUSTO FILHA, 2011).

3.4.2 **Formação de sílicas hexagonais mesoporosas**

A síntese de materiais mesoporosos utilizando direcionadores catiônicos foi apresentada primeiramente pelos cientistas da Mobil Oil Corporation em 1992, a chamada família M41S. De acordo com as condições de pH e da fonte de sílica utilizada estes materiais podem apresentar tamanho de poros entre 2 a 10 nm e espessura na faixa de 0,8 a 1,3 nm. A Figura 4 mostra as etapas da síntese da MCM-41 (Beck et al., 1992; MACQUARIE, 2000).

.

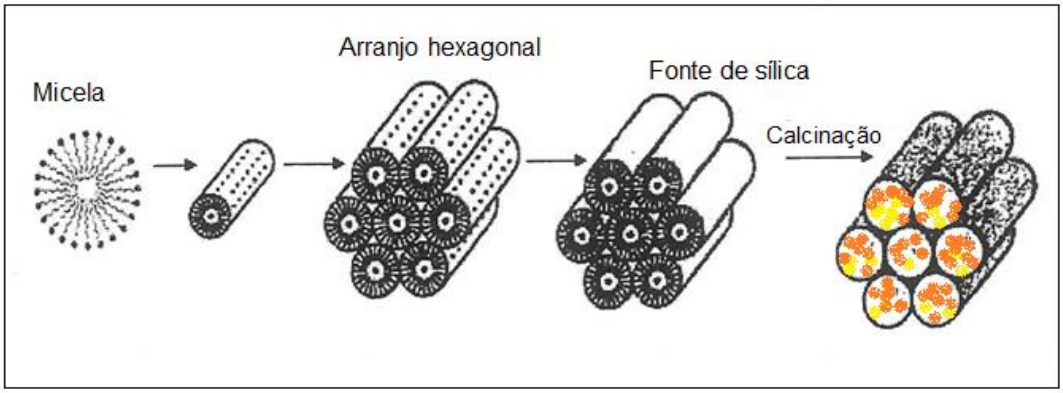


Figura 4 – Formação da sílica mesoestruturada MCM-41

Fonte: Beck et al.; 1992 (modificado)

Na síntese tradicional desses compostos os agentes estruturantes são removidos somente por intermédio da calcinação do produto. Entretanto, a remoção térmica entrava a imobilização de compostos orgânicos no decurso da polimerização do material mesoporoso, uma vez que, os compostos orgânicos sofrem decomposição com a elevação da temperatura durante o processo de calcinação. A síntese tradicional de peneiras moleculares não permite a funcionalização da sílica mesoporosa durante o processo de polimerização. Somente com a descoberta de surfactantes neutros ou não iônicos tornou-se possível o ancoramento de organocompostos no decurso da polimerização como as diaminas, os poliésteres e as aminas. Os direcionadores neutros podem ser removidos com o auxílio de solventes pelo método de extração (BECK et al., 1992; PRICE, CLARK e MACQUARIE, 2000).

No processamento de materiais mesoporosos modificados quimicamente com organomoléculas destacam-se a síntese de sílicas hexagonais. Nesse ínterim, os compostos orgânicos são ancorados ao suporte inorgânico ao longo do método de co-condensação visando à obtenção de materiais híbridos. A Figura 5 ilustra a formação da SBA-15 (BLANC et al., 2000).

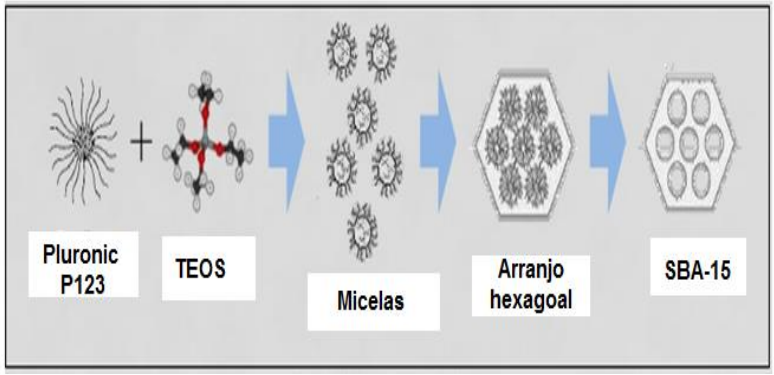


Figura 5 – Formação da sílica mesoestruturada SBA-15

Fonte: BECK et al., 1992 .

Na síntese da SBA-15, o surfactante não iônico é o copolímero tribloco, Pluronic P123. Suas moléculas são formadas por uma cabeça ou extremidade polar e uma cauda apolar que contribuem para a formação de microemulsões micelares em solventes polares. A cauda caracterizada como hidrofóbica movimenta-se em direção ao centro da esfera. Já a cabeça de caráter hidrofílico interage sobremaneira

com as moléculas de água. O diâmetro das micelas é dependente da natureza do surfactante e pode variar de menor que 2 até inclusive 5 nm (PRADO, 2003).

Durante o processo de obtenção de sílicas hexagonais mesoporosas de início forma-se uma microemulsão micelar com o direcionador. Em seguida, o material mesoporoso é polimerizado em torno da micela formada. Finalmente a micela é extraída por um solvente apropriado. A vantagem do método de co-condensação é a possibilidade da funcionalização de compostos orgânicos no decorrer da formação do material sem ocorrer perdas do composto orgânico imobilizado, pois a extração do direcionador neutro é mais branda do que os métodos de extração de direcionadores iônicos, os quais são utilizados nos métodos tradicionais de obtenção de zeólitas e peneiras moleculares (AUGUSTO FILHA, 2011).

A partir do surgimento dos direcionadores não iônicos, ao longo da síntese de sílicas hexagonais mesoporosas através da técnica de co-condensação especificamente na etapa de hidrólise da fonte de são originados os grupos silanóis (Si-OH) seguida da polimerização e formação do produto desejado. A inclusão do direcionador ao meio reacional proporciona a formação de uma microemulsão de micelas. Nesta etapa, a micela fica rodeada pela fonte de sílica como, por exemplo, o tetraetilortosilicato, $Si(OEt)_4$, que permite a agregação do agente sililante em antecipação ao direcionamento da estrutura para assim, ocorrer a formação dos poros. A remoção do direcionador não iônico pode ser realizada por calcinação, ou por métodos mais brandos como a extração metanólica ou etanólica em ebulição visando a não deposição dos organocompostos previamente impregnados nos poros (RIECHER e MERCIER, 2001; MACQUARIE et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2008). A Figura 6 faz alusão à síntese de uma sílica hexagonal mesoestruturada com o emprego do tetraetilortosilicato (TEOS) como agente estruturador inorgânico.

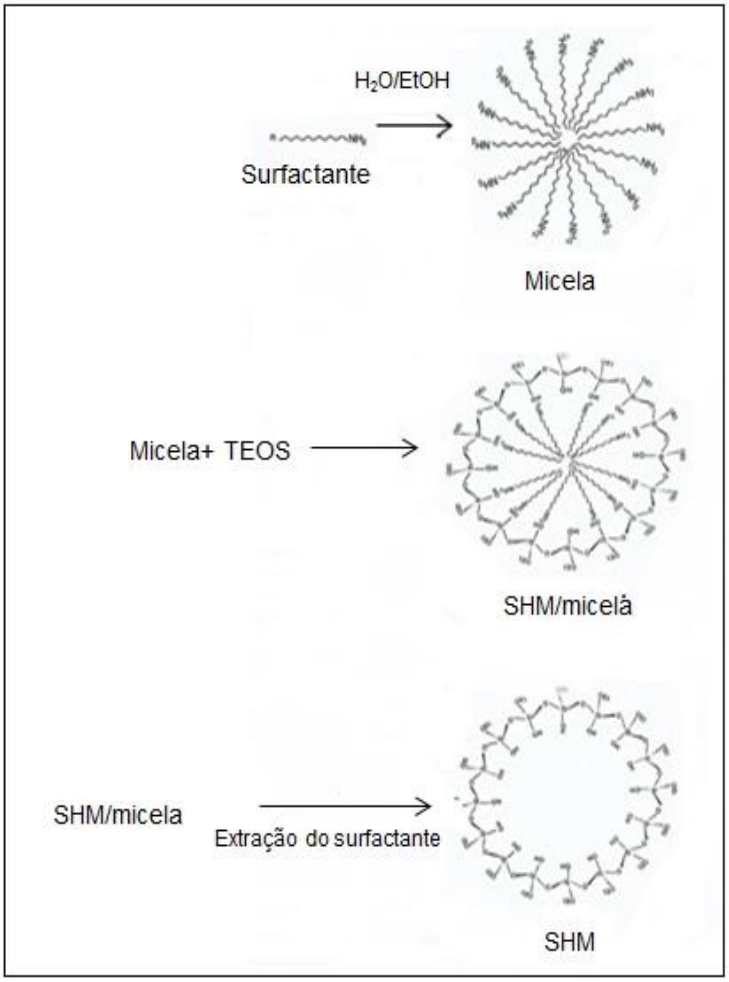


Figura 6 – Formação de uma sílica hexagonal mesoporosa

Fonte: NUNES, 2013.

3.4.2.1 mecanismos de formação de materiais mesoporos

Os surfactantes desempenham um papel relevante na preparação dos materiais silícicos mesoporosos. Eles servem de guia para a formação da estrutura inorgânica solubilizada no meio aquoso. Entretanto, um mecanismo preciso ainda não foi bem descrito (MAGALHÃES, 2006; AUGUSTO FILHA, 2011, SCHWANKE e PERGER, 2012).

Na literatura encontram-se dois mecanismos para a síntese destes materiais. O primeiro proposto por Beck et al.(1992), denominado de direcionamento por cristal líquido, ou LTC (Liquid Crystal Templating) e o segundo denominado de mecanismo cooperativo, proposto por Firuzi et al.(1995). A Figura 7 ilustra a formação de um material mesoporoso por intermédio de ambos os mecanismos.

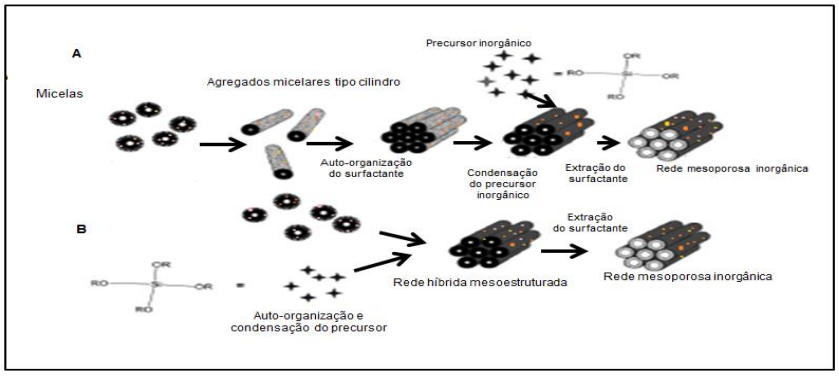


Figura 7 – Mecanismos de formação de materiais mesoporosos

Legenda: A: LTC e B:Cooperativo

Fonte: Augusto Filha, 2009.

No modelo direcionador por cristal líquido, LTC, o surfactante forma micelas cilíndricas originando um arranjo hexagonal. Os ânions silicatos se alojam na região contínua entre os cilindros e polimerizam. Através das interações de cargas acabam originando as paredes inorgânicas dos materiais mesoporosos. Posteriormente, se procede com a remoção do surfactante obtendo-se o material mesoporoso. Este mecanismo foi proposto em face da semelhança entre as estruturas finais dos M41S e as estruturas de fases de um cristal líquido (mesofases) reveladas por sistemas constituídos de surfactante e água. Daí ser denominado de mecanismo de direcionamento por cristal líquido (MAGALHÃES, 2006; AUGUSTO FILHA, 2011).

No mecanismo de rota cooperativa, a formação de micelas cilíndricas e seu arranjo hexagonal ocorrem através da interação entre os ânions do silicato com a micela do surfactante induzindo à formação da mesofase. Antes da adição dos precursores inorgânicos, as moléculas do surfactante em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos e, com a adição da fonte de sílica, ânions do silicato deslocam os contra íons do surfactante gerando estruturas orgânico-inorgânicas que se organizam em uma mesofase silicatrópica, a qual antecede a polimerização e a formação da sílica mesoporosa (MAGALHÃES, 2006; AUGUSTO FILHA, 2011).

Vários estudos têm sido realizados para elucidar o mecanismo de formação de mesofases em sua totalidade. Dentre eles, destacam-se os trabalhos de Huo et al. (1995), os quais sintetizaram diversos materiais mesoporosos utilizando fontes inorgânicas ajustando a densidade das cargas com a geometria do surfactante. Dessa forma, Huo et al.(1995), identificaram com base no mecanismo cooperativo

que dependendo do tipo de surfactante das espécies inorgânicas serem aniônico ou catiônico podem ocorrer quatro rotas para a formação de mesofases, quais sejam:

- **Mecanismo S^+I^-**- a primeira rota envolve um tensoativo catiônico e um e precursor carregado negativamente. Esta é a rota de síntese para a MCM-41 e MCM-48;
- **Mecanismo S^-I^+**- um surfactante aniônico é utilizado com a fonte da estrutura para espécies inorgânicas carregadas positivamente;
- **Mecanismo $S^+X^-I^+$**- o surfactante e a espécie inorgânica são cátions e interagem com uma espécie de carga oposta ($X=Cl^-$ ou Br^-) que age com um contra íon. Por meio desta rota foi possível sintetizar a MCM-41 em condições fortemente ácidas (HCl ou HBr entre 5 a 10 $mol.L^{-1}$);
- **Mecanismo $S^-M^+I^-$**- o surfactante e a espécie inorgânica são íons na presença de cátions alcalinos ($M=Na^+$ ou K^+) atuando como contra íons, no decurso da síntese.

A Figura 8 mostra o esquema de interação entre as espécies inorgânicas e o surfactante.

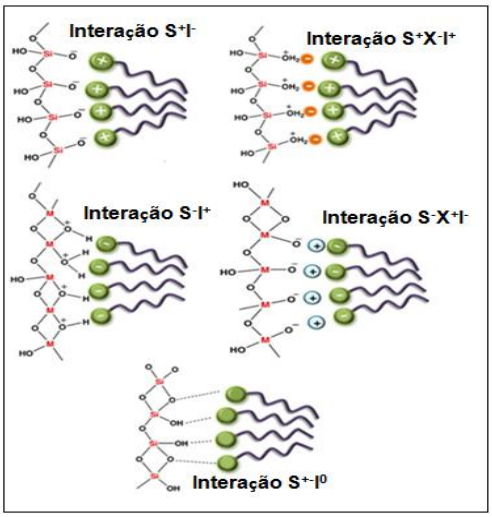


Figura 8 – Rotas de formação de materiais mesoporosos

Fonte: Pal e Bhaumik, 2013.

Por intermédio da técnica de difração de raios X, pode-se identificar diferentes estruturas mesoporosas conforme o direcionador interage com a fonte do material mesoporoso. Por exemplo, a MCM-41 apresenta picos característicos de estrutura hexagonal plana, poros em forma de canais e mecanismo do tipo S^+I^-. Por sua vez, a

SBA-15 revela estrutura hexagonal plana, poros em forma de canais e mecanismo $S^{+}X^{0}I^{-}$.(AUGUSTO FILHA, 2011).

3.4.2.2 métodos de obtenção de sílicas quimicamente modificadas

A síntese de sílicas mesoporosas quimicamente modificadas é realizada por intermédio de duas rotas bem definidas, quais sejam: rota homogênea e rota heterogênea. A Figura 9 ilustra a obtenção de uma SHM (sílica hexagonal mesoporosa) através da rota homogênea. De acordo com Prado (2003), no início ocorre a formação de um novo agente sililante (Figura 9A). Na etapa seguinte a micela é originada em função da atuação de um direcionador neutro. À suspensão de micelas formadas é adicionado o novo agente sililante e a fonte de sílica, TEOS (Figura 9B). Finalmente, ocorre a extração da micela como mostra a Figura 9C.

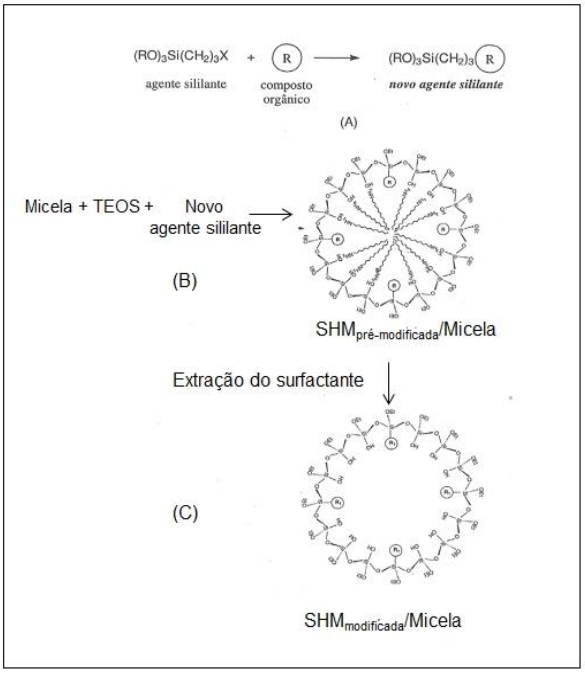


Figura 9 – Formação de uma SHM pela rota homogênea

Fonte: OLIVEIRA, 2008.

Na rota heterogênea ocorre a reação da suspensão micelar oriunda a partir da fonte de sílica (TEOS), de um agente sililante pré-modificado, de um reagente a ser impregnado contido em um meio reacional apropriado na presença de água. A mistura reacional é mantida aquecida em temperatura controlada. Finalmente, a sílica mesoporosa é obtida após extração (MORALES et al., 2011).

As sílicas hexagonais mesoporosas podem ser funcionalizadas com compostos constituídos de grupamentos ácidos e/ou básicos, visando a obtenção de catalisadores para serem empregados em diversas áreas de cunho científico e tecnológico como suportes catalíticos e recheio de coluna cromatográfica. O controle da porosidade destes materiais permite a realização de síntese de catalisadores específicos impregnando-os com sítios ativos de interesse para a catálise heterogênea, como por exemplo, para as reações de Suzuki, Knoevenagel, Henry, epoxidações, hidrogenações, para as reações de Michael, bem como para as reações de esterificação e transesterificação para a obtenção de biocombustível. A Figura 10 mostra a obtenção de uma sílica mesoporosa pela rota heterogênea (OLIVEIRA et al.,2008).

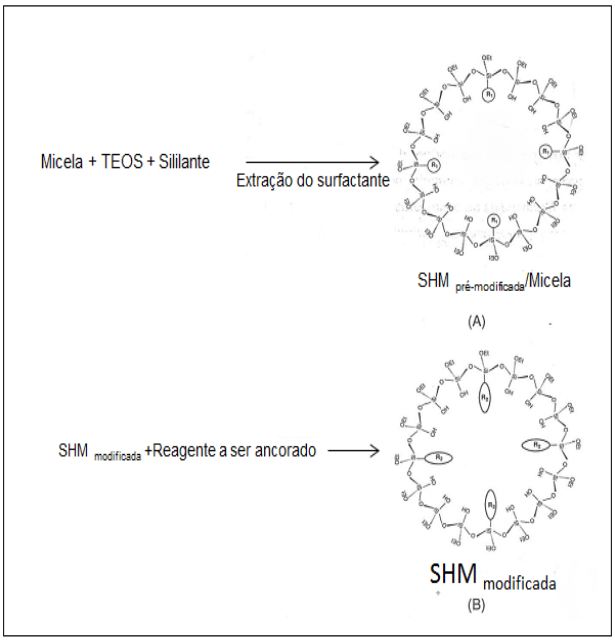


Figura 10 – Preparação de uma SHM pela rota heterogênea

Fonte: OLIVEIRA, 2008.

A síntese de materiais contendo estrutura mesoporosa é mais vantajosa do que o método tradicional de modificação de superfícies. Os compostos resultantes apresentam em geral elevadas área específica e porosidade. As sílicas hexagonais mesoporosas podem submeter-se a modificações químicas com organocompostos constituídos de grupos de caráter ácido e/ou básico propriedades estas que os capacitam para a aplicação em diversos ramos do conhecimento (OLIVEIRA et al., 2008).

3.5 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA SÍLICA

O dióxido de silício, ou sílica, de fórmula molecular SiO_2, consiste de unidades tetraédricas de SiO_4 unidas entre si por grupos siloxanos (Si-O) em seu interior e por grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. Em termos estruturais, as paredes da sílica são consideradas amorfas, uma vez que a única organização existente reside na sua geometria tetraédrica. Daí caracterizar-se como um polímero inorgânico. A sílica é uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes aplicações. Sua principal aplicabilidade está relacionada à superfície em função de suas propriedades de adsorção de moléculas ou íons devido a sua estabilidade química, térmica e mecânica (SILVA, 2015; LIMA, 2010).

Os grupos silanóis são responsáveis pelas propriedades funcionais da sílica, como por exemplo, reatividade e ligações de hidrogênio. Esses grupos podem se apresentar de três modos diferentes, quais sejam: isolados, vicinais e geminados. Nos silanóis isolados e vicinais existe apenas um grupo OH ligado a cada átomo de silício, enquanto que nos silanóis geminados, um mesmo átomo de silício liga-se a dois grupos OH. A Figura 11 mostra os grupos Si-OH existentes na superfície de uma sílica (SILVA, 2015; LIMA, 2010).

.

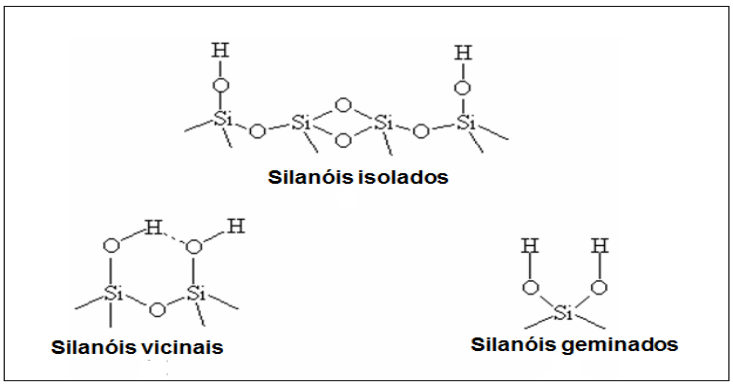


Figura 11 – Tipos de grupos silanóis presentes na estrutura de uma sílica

Fonte: Vansant, 1995.

3.6 MATERIAIS MESOPOROSOS ORDENADOS

Sólidos inorgânicos porosos são bastante utilizados no setor industrial. Sua porosidade é responsável pela formação de uma alta área superficial que lhes garante excelentes atividades catalíticas e adsorventes (MAGALHÃES, 2006). De

acordo com sua microestrutura, estes materiais são classificados em suportes amorfos ou paracristalinos, peneiras moleculares e materiais lamelares modificados (KRESGE et al., 1992).

Os principais representantes dos materiais amorfos ou paracristalinos são as sílicas amorfas e as aluminas paracristalinas. O diâmetro médio dos poros destes materiais se encontra na faixa dos mesoporos entre 1,3 – 2,0 nm. Sua porosidade é resultante dos mesoporos irregulares entre a região dos mesoporos, pois não possui um ordenamento a longa distância. Seus poros geralmente apresentam uma distribuição bem larga (MAGALHÃES, 2006).

As peneiras moleculares apresentam estrutura cristalina bem definida ao contrário dos suportes amorfos, sua distribuição é estreita e controlada por sua microestrutura. As zeólitas são as representantes mais importantes desta classe de materiais. Elas apresentam estrutura cristalina contendo canais e cavidades com dimensões que permite a adsorção de moléculas com dimensões menores ou iguais ao seu diâmetro cinético e rejeitam moléculas com diâmetros maiores, como por exemplo, os triglicerídeos que apresentam diâmetro cinético na faixa de 4,0 nm. O diâmetro médio dos poros das peneiras moleculares atingem 1,2 nm aproxidamente. Sendo que seus membros mais comuns apresentam poros na faixa de 0,6 a 0,8 nm. O uso de peneiras moleculares restringe-se às reações cujas moléculas sejam relativamente pequenas (MAGALHÃES, 2006).

Os materiais lamelares são sólidos porosos de estrutura formada por canais afastados uns dos outros com a inserção de pilares entre eles. As argilas são materiais lamelares que em contato com a água sofrem inchamento e são pilarizadas com a interposição de cátions entre suas camadas de aluminossilicato, originando as argilas pilarizadas (PLZ). A distribuição de poros destes materiais é mais estreita em relação aos materiais paracristalinos e mais larga do que as peneiras cristalinas (MAGALHÃES, 2006).

Pesquisadores da Mobil Oil Corporation com a finalidade de eliminar e/ou reduzir o inconveniente da microporosidade (poros < 2 nm) que limita a aplicabilidade das zeólitas acabaram por sintetizar materiais com estrutura mesoporosa ordenada (2 nm < poros > 50 nm) as quais foram denominadas de Mobil 41 Synthesis (M41S). A partir de então foi impulsionada a síntese de diversos materiais mesoporosos em arranjo hexagonal (MCM-41 e SBA-15) em arranjo

cúbico (MCM-48 e SBA-11) ou lamelar (MCM-50 e SBA-14) com diâmetro variando entre 2 a 30 nm (CIESLA e SCHUTH, 1999; OLIVEIRA, 2006).

A existência de microporos contendo diâmetros na faixa de 0,4 a 1,2 nm nas zeólitas é o principal responsável pelas limitações de seu uso em reações catalíticas envolvendo reagentes ou produtos volumosos, cujas moléculas têm diâmetros cinéticos maior do que o diâmetro médio das zeólitas por que não se difundem em seus microporos (CIESLA e SCHUTH, 1999).

Como os materiais zeolíticos têm capacidade de transformar um determinado reagente em um desejável produto com velocidade do meio reacional superior à velocidade de difusão dos reagentes e produtos nos seus poros, a velocidade da reação global é limitada pela difusão. Devido essa limitação, grandes esforços têm sido realizados para processar materiais com diâmetro de poros na região dos mesoporos (CIESLA e SCHUTH, 1999). A Figura 12 mostra a classificação e os diversos sólidos porosos em função do diâmetro médio de seus poros.

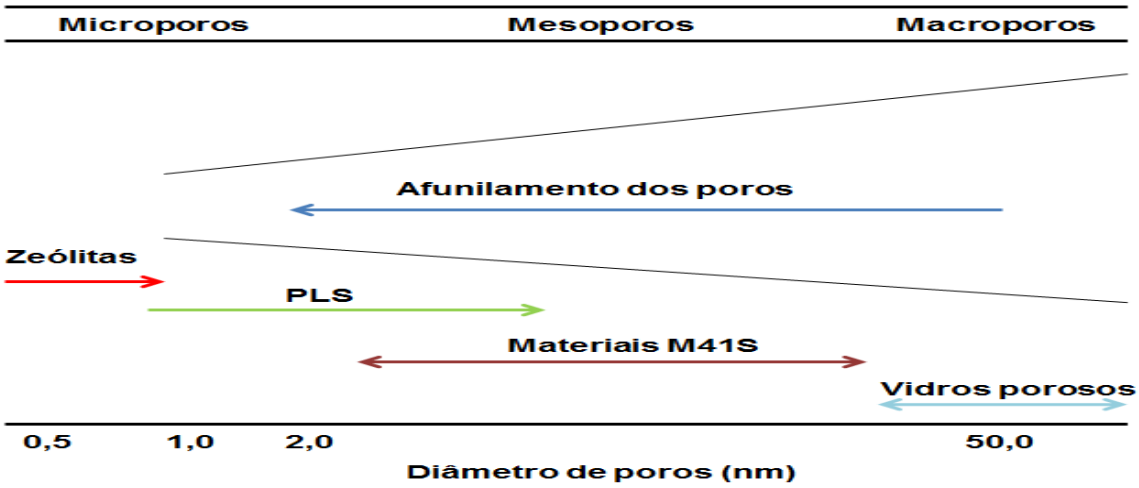


Figura 12 – Classificação de materiais com diferentes tamanhos de poros

Fonte: Magalhaes (modificado).

3.6.1 Características e aplicações da MCM-41

Em se tratando de materiais mesoporosos ordenados, M41S, destacam-se as estruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50. A MCM-41 é constituída por um arranjo hexagonal mesoporoso e unidimensional; a MCM-48 é formada por um arranjo cúbico de mesoporos interconectados, resultando em um sistema tridimensional, na estrutura da MCM-50 observam-se um arranjo lamelar constituído por uma dupla

camada de surfactante alternada por camadas de sílica (SiO_2). Dentre as estruturas mesoporosas do grupo M41S, a MCM-41 é a mais estudada em face dos demais materiais mesoporosos serem instáveis termicamente ou serem difíceis de sintetizar (CIESLA e SCHUTH, 1999; SREYASHI, 2011; SCHWANKE e PERGHER, 2012). A Figura 13 mostra os materiais mesoporos da família M41S.

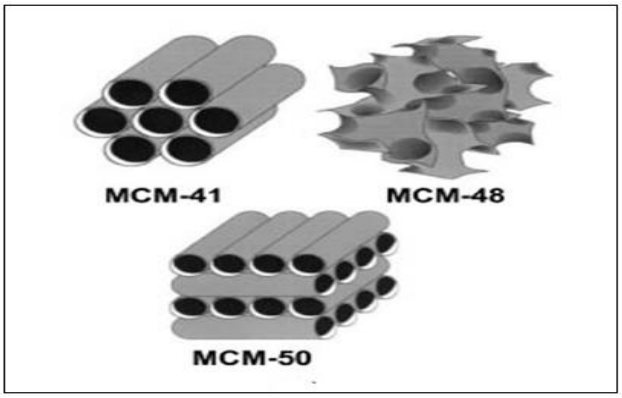


Figura 13 - Estrutura de materiais mesoporosos da família M41S

Fonte: Grecco (modificado).

A MCM-41 apresenta elevada área específica, superior a 1000 m^2 g^{-1}, arranjo hexagonal mesoporoso unidimensional com variação de diâmetro na faixa de 1,5 a 10 nm que pode ser controlado através de compostos orgânicos auxiliares ou através da modificação dos parâmetros de síntese. Seus mesoporos uniformes e sua estreita distribuição de diâmetro de poros a torna um material propício para ser aplicado em vários setores industriais. Por outro lado, as paredes dos mesoporos são bem finas com espessura entre 1,0 a 1,5 nm o que acarreta limitações na estabilidade térmica e hidrotérmica do material (MAGALHÃES, 2006).

A sílica mesoestruturada, MCM-41, pode ser utilizada como suporte em diferentes setores da cinética, tais como (MAGALHÃES, 2006):

a) catalisador básico – quando se imobilizam metais alcalinos ou alcalinos terrosos, se ancoram óxidos (MO) destes metais ou impregnam aminocompostos em sua estrutura são gerados sítios básicos capazes de serem ativos em diversas reações orgânicas com moléculas de massa molecular elevada e uma estreita distribuição de tamanho de poros;

b) catalisador ácido – a incorporação de cátions trivalentes, como alumínio e boro ou a funcionalização de ácidos orgânicos a sua estrutura tornam estes materiais próprios para a catálise ácida.

c) catalisador de oxirredução – a inserção dos metais titânio, vanádio ou estanho por substituição isomórfica na rede silícica em posições tetraédrica origina catalisadores ativos em numerosas reações de oxidação seletiva de moléculas orgânicas volumosas com hidroperóxidos como agentes oxidantes.

Em face da sua distribuição uniforme de poros, diâmetro de poros ajustável e elevada área específica, materiais mesoestruturados suportados com MCA-41 têm sido sintetizados com sucesso. Chao, Wang e Han em 2011 processaram catalisadores à base de MCM-41 funcionalizados com íons Al^{3+} pelo método de pós-síntese. Os referidos catalisadores foram empregados em reações de acoplamento de óxido de propileno (PO) e CO_2 com a finalidade de reduzir os gases causadores do efeito estufa e evidenciaram elevada atividade catalítica.

Visando a melhoria da estabilidade e ordenação de longo alcance, Sreyashi et al.(2011), sintetizaram uma sílica mesoporosa do tipo MCM-41 com alta pureza através da adição de vários sais de tetra-alquilamônio ao surfactante CTAB. O material obtido mostrou durante sua caracterização uma excelente estrutura mesoporosa, um único cristal em forma de haste e um elevado grau de ligações entre silício e oxigênio, Si-O-Si, foi identificado na sílica mesoporosa.

3.6.2 Características e aplicações da SBA-15

A SBA-15 é uma sílica mesoporosa de estrutura hexagonal ordenada, possui tamanho de poros na faixa de 6 nm, elevada área específica em torno de 600 $m^2.g^{-1}$, paredes espessas, constituindo-se em um material robusto em termos de estabilidade térmica e química. Tais propriedades permitem o ancoramento de grupos funcionais tanto na sua área específica externa quanto internamente em seus poros através do método de enxertia ou pós-síntese e pelo método de co-condensação ou síntese direta. A funcionalização da SBA-15 origina catalisadores sólidos com excelente atividade catalítica em comparação com catalisadores homogêneos e heterogêneos convencionais. A Figura 14 mostra a estrutura da sílica mesoporosa SBA-15 (ZIARINI et al., 2015; DONGYUAN et al., 1998).

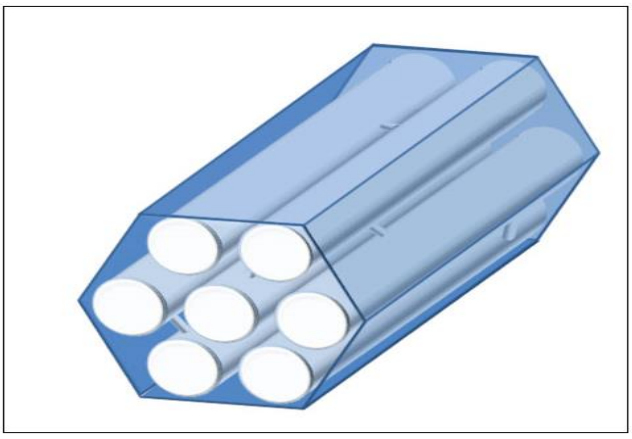


Figura 14 – Estrutura hexagonal da SBA-15

Fonte: Materials Center.

A SBA-15 pode sofrer modificações internas quando funcionalizadas com organocompostos, tais como aminas, prolinas e aminopropil. Materiais mesoporosos funcionalizados com grupos sulfônicos combinando força ácida, área superficial e acessibilidade dos reagentes e produtos envolvidos no meio reacional têm sido aplicados como catalisadores ácidos em reações orgânicas. MELERO et al.(2006), avaliaram a síntese e a aplicabilidade de catalisadores suportados com materiais mesoporosos ancorados com ácido sulfônico obtendo bons resultados.

A sílica mesoporosa, SBA-15, funcionalizada com grupos sulfônicos foi avaliada como catalisador heterogêneo ácido na reação de esterificação de ácidos graxos livres na presença de metanol como agente esterificante. A esterificação de ácidos graxos derivados de ácidos carboxílicos com metanol, glicerol com ácido oléico para monoglicerídeos foram realizadas na presença de catalisadores pr-HSO_3/SBA-15 e ph-HSO_3/SBA-15. Para ZOU et al.(2013), a atividade catalítica desses catalisadores em reações de esterificação evidenciou uma dependência da morfologia da sílica mesoporosa e do processo de separação.

ZOU et al.(2013), revelaram que o catalisador suportado com SBA-15 e ancorado com ácido sulfônico tem excelente potencial para o processo de esterificação direta de ácido acrílico com ciclo-hexano. Eles realizaram a esterificação do ácido láurico com etanol à temperatura ambiente utilizando o catalisador pss-SBA-15 (p-estirenossulfônico ancorado na SBA-15). O aumento da acessibilidade dos sítios ativos em relação aos reagentes foi atribuído à existência do ácido estirenossulfônico sobre a superfície dos poros da SBA-15.

Segundo Morales et al.(2011), a sílica mesoestruturada, SBA-15, funcionalizada com ácido propil sulfônico e com ácido arenossulfônico resultou em elevada reatividade na transesterificação catalítica de glicerol com acetato de metila para obterem diacilgliceróis (DAG) e triacilgliceróis (TAG). A otimização do processo de transesterificação consistiu em uma proporção molar entre acetato de metil e glicerol na ordem de 1 para 50 (1:50) e 7,5% de catalisador com base na massa de glicerol obtendo elevada conversão de biodiesel, 99,5%, e seletividade combinada de DAG e TAG em torno de 74,2%, além da redução de subprodutos indesejáveis nas condições reacionais supracitadas.

Estudos realizados por Zheng et al.(2005), utilizando diversos catalisadores à base de SBA-15, ancorados com diferentes percentagens de ácido sulfônico, variando os teores do incorporador de ácido propil sulfônico, 3-Mercaptopropil trimetoxissulfônico (MPTMS), na faixa entre 5 a 20% conseguiram esterificar o ácido salicílico com carbonato de dimetila. De acordo com Zheng et al.(2005), a conversão de ácido salicílico aumentou com a elevação do tempo. O catalisador HSO_3-SBA-15 atingiu uma conversão de 98,0% com tempo de residência reacional de 8 horas a 220°C.

3.7 A IMPORTÂNCIA DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

3.7.1 **Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira**

A matriz energética brasileira tem passado por sucessivas mudanças desde a década de 2000. Os programas brasileiros para o desenvolvimento energético foram impulsionados a partir da crise do petróleo iniciada na década de 1970 (GEHLING, 2007).

A preocupação mundial em controlar a emissão de gases poluentes formadores do efeito estuga (GEE) e a dependência dos combustíveis fósseis contribuiram decisivamente para o governo federal incentivar estudos na busca por alternativas para evitar o desabastecimento (GEHLING, 2007).

A biomassa ganhou destaque na matriz energética brasileira através da cana de açúcar. A criação do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) na década de 1970 foi a mola precursora para a implantação de políticas públicas para a inserção dos biocombustíveis como fonte de energia renovável na matriz energética brasileira (GEHLING, 2007).

O Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais, PRÓOLEO, foi criado pelo governo brasileiro em1980, com a finalidade de substituir o óleo diesel derivado do petróleo por óleos vegetais. Nesse interim, a primeira patente de combustíveis à base de óleos vegetais foi registrada no INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) sob nr. PI-8007957, pela Produtora de Sistemas Energéticos (PROERG). No entanto, com a redução no preço do barril de petróleo especificamente em 1985 e a disparidade de substituição do óleo diesel por gás natural, os programas brasileiros de utilização dos biocombustíveis como alternativa energética foram deixados de lado. O mesmo não aconteceu na Europa e na América do Norte, onde a temática dos biocombustíveis prosperou em termos de desenvolvimento tecnológico, utilização de novas fontes de energia renovável e implantação de políticas públicas visando à redução de emissões de gases poluentes do meio ambiente (PARENTE , 2003; COSTA et al., 2013).

Com a retomada das discussões a respeito do biodiesel no final de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e nos primórdios de 2005 o biodiesel foi definitivamente introduzido na matriz energética brasileira, através da Lei nr. 11097 de 13 de janeiro de 2005, aprovada pelo Congresso Nacional, sendo o marco regulatório no qual estão estabelecidos os percentuais mínimos da mistura (BX) do biodiesel ao diesel de petróleo assim como o monitoramento da inserção do novo combustível no mercado brasileiro, cuja responsabilidade foi atribuída à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (GEHLING, 2007; COSTA et al., 2013).

Segundo o marco regulatório (ANP, 2005), o biodiesel é definido como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por pressão ou conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir total ou parcialmente combustível de origem fóssil”.

3.7.2 **Expansão da produção do biodiesel no Brasil**

A produção mundial de biocombustíveis tem crescido significativamente nas últimas décadas. O consumo global de biocombustíveis poderá atingir 8% em 2020 (LEDO, RIVERO e ALMEIDA, 2011).

O aquecimento global, a produção de biocombustíveis para diminuir os danos ambientais e a busca por fontes alternativas e renováveis de energia para redimir a

dependência dos combustíveis fósseis são os principais fatores que permeiam o interesse mundial pelos combustíveis. Os biocombustíveis têm colocado o Brasil em uma posição de destaque no cenário econômico mundial. Os principais países produtores de biodiesel, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2017) são Os Estados Unidos, o Brasil, a Alemanha e a Argentina. Atualmente o Brasil ocupa a posição de 2° maior produtor e consumidor mundial de biodiesel. A Figura 15 mostra a produção e consumo brasileiro entre 2005 e 2015.

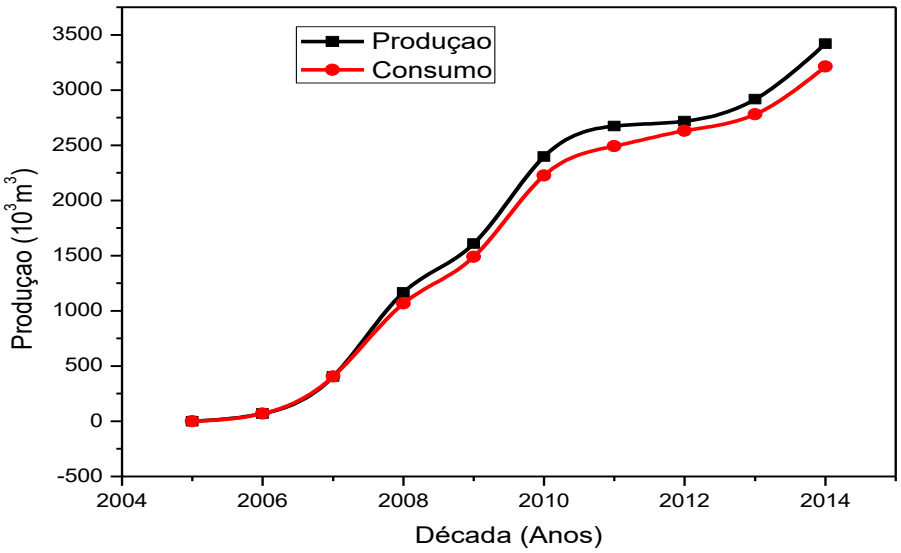


Figura 15 – Evolução da produção e consumo de biodiesel no Brasil

Fonte: Próprio autor a partir de dados do Balanço Energético Nacional, de 2015.

Em 2016, o Brasil produziu 3,8 milhões de m^3/ano ficando atrás somente dos Estados Unidos que produziram 5,9 milhões de m^3/ano e na frente da Alemanha e da Argentina. A demanda brasileira prevista para 2020 é de 7 milhões de m^3. O desempenho do Brasil no processamento de biodiesel em 2016 foi abaixo do esperado, devido à queda no consumo de diesel, tal fato refletiu o momento econômico do país (ABIOVE, 2016).

O crescimento do Brasil em termos de produção de biodiesel é consequência da implantação de políticas públicas de incentivo ao investimento da produção deste insumo energético (COSTA et al., 2013). A produção e comercialização de biocombustíveis são regidas pela Lei nr. 11097, de 13/01/2005 que dispõe a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e pela Lei nr. 11116 de 18/05/2005 que dispõe acerca do registro do produtor e importador do biodiesel na

Receita Federal do Ministério da Fazenda e sobre a incidência da contribuição para o PIS-PASEP e da COFINS sobre as receitas decorrentes da venda do referido produto (LEDO, RIVERO e ALMEIDA, 2011).

O marco regulatório possibilitou o crescimento da demanda do biodiesel ao estabelecer autorização e/ou obrigação de percentuais mínimos de acréscimo do biodiesel ao diesel de petróleo e aumentos consecutivos à referida mistura. A Resolução 042/2005 da ANP estabeleceu as especificações qualitativas ideais para a comercialização do biodiesel em todo o território nacional, sendo autorizatório (facultativo) a adição de 2% em volume (B2) em consonância com o artigo 2 da Lei nr. 11097/2005. A partir de 2008, o Brasil passou a elaborar metas de uso do biodiesel na sua matriz energética como mostra a Figura 16 (PARADA, FABIANI e VELÁZQUEZ, 2010; COSTA et al., 2013).

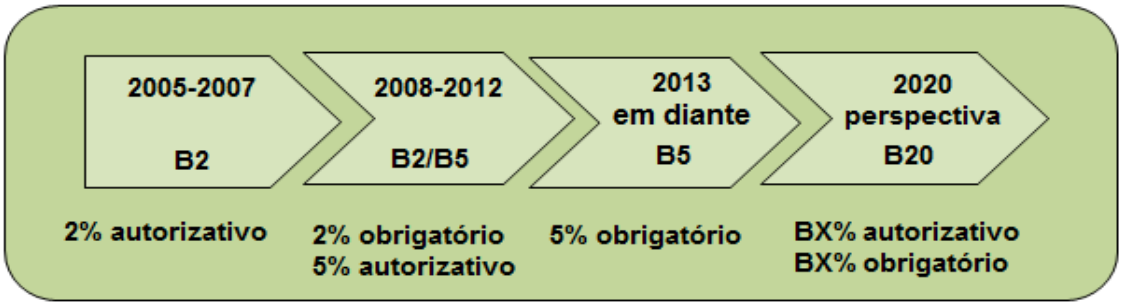


Figura 16 – Cronograma de evolução do biodiesel previsto pelo marco regulatório.

Fonte: Ministério de Minas e Energia

No biênio 2005/2007, foi orçado a adição de 2% (B2) ao diesel de petróleo. Naquela época o mercado potencial brasileiro era de 800 mil m^3/ano. Em janeiro de 2008 esta mistura passaria a ser obrigatória. No quadriênio de 2008-2012 a adição evoluiria para 5% (B5) em caráter autorizativo. Nesse interim, o mercado firme do Brasil era de um milhão de m^3/ano. A partir de 2013 passaria para a obrigatoriedade de 5% (B5) o mercado firme era de 2,4 milhões de m^3/ano. A perspectiva para o ano de 2020 é de atingir 20% (B20), com um mercado firme de 12,4 milhões de m^3/ano (CÁRDENAS, 2013).

Com crescimento do biodiesel na matriz energética, o marco regulatório deixou em aberto a possibilidade de antecipação dos prazos pré-estabelecidos, conforme a determinação do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) por intermédio de suas resoluções. Entretanto, para a antecipação de suas metas seria

necessário que o segmento de biodiesel e demais áreas atendessem aos seguintes critérios (TÁVORA, 2012):

a) disponibilidade de oferta de matérias-primas e capacidade industrial para a obtenção de biodiesel;
b) participação da agricultura familiar para garantir matéria-prima, gerar emprego e renda e manter o homem no campo;
c) redução das desigualdades regionais;
d) implantação de políticas industriais de inovação tecnológica;
e) desempenho dos motores com a utilização do biodiesel.

Em junho de 2008, o CNPE adotou a obrigatoriedade da adição de 3% (B3) na mistura diesel de petróleo-biodiesel. Para atingir esta meta o mercador brasileiro teria que produzir 1,44 milhão de m^3/ano, no entanto, a produção brasileira real atingiu 1,608 milhão de m^3/ano. Um ano depois, o CNPE adotou a obrigatoriedade de 4% (B4) de biodiesel no óleo diesel mineral e, em janeiro de 2010, a adição de 5% (B5) foi adotado em caráter obrigatório. Entre junho de 2009 e janeiro de 2010 o mercado produtor deveria atingir a produção de 3,36 milhões de m^3, mas a produção real foi de 3,22 milhões de metros cúbicos em face da crise econômica que assolou o mundo neste período. Mesmo assim, com a adoção de tais medidas, o governo brasileiro antecipou as metas do CNPE em três anos. Em 2014 o Ministério de Minas e Energia anunciou nova inclusão do biodiesel em duas fases obrigatórias. Sendo 6% (B6) a partir de 1° de julho e 7% (B7) a partir de 1° de novembro. Recentemente, a Lei nr. 13.263/16 foi sancionada por decreto presidencial determinando o aumento escalonado da mistura de biodiesel ao diesel de petróleo até 10% (B10) da seguinte forma:

I- adição de 8% (B8), até 12 meses após a data da promulgação da referida Lei;
II- adição de 9% (B9), até 24 meses após a data da promulgação da referida Lei;
III- adição de 10% (B10), até 36 meses após a promulgação da referida Lei.

A mistura de 8% (B8) passou a ter validade a partir do início de março/17. Dessa forma o país deve contabilizar um aumento na demanda na ordem de 12% em relação à produção de 2016, valor este equivalente a 4,3 milhões de m^3 de biodiesel. Com o aumento no consumo de biodiesel, as emissões de gases que provocam o efeito estufa (GEE) serão reduzidas, as emissões de gases poluentes emitidas pelos veículos de ciclo a diesel diminuirão e, consequentemente, surgirão benefícios de ordem social e econômica para todo o país. Nesse contexto, é

evidente o crescimento do PIB (Produto Interno Bruto) industrial e de serviços nas regiões Centro-Sul principalmente nas cidades onde estão instaladas as usinas de biodiesel, as quais têm gerado emprego e renda direta e indiretamente. Além disso, a produção de combustível renovável estimula o processamento de grãos no país, gerando mais emprego e renda. Um dos produtos resultantes é o farelo de soja, principal componente das rações destinadas para gado leiteiro e criação de aves e de suínos. A agregação de valor da soja contribui significativamente para que essas cadeias produtivas sejam os setores que mais empregam no país (APROBIO, 2017). Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), a capacidade brasileira de produção de biodiesel poderá em 2030 alcançar 3,31% da matriz energética brasileira com uma produção estimada em 18 milhões de m^3 por ano. A Figura 17 ilustra a evolução real do biodiesel na matriz energética brasileira (TÁVORA, 2012; MME, 2016).

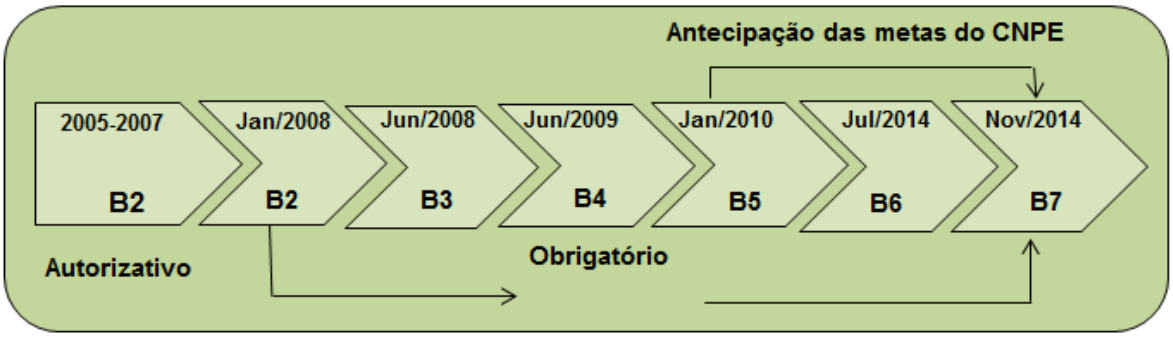


Figura 17 – Evolução real da produção de biodiesel no Brasil.

Fonte: Ministério de Minas e Energia.

Com a criação do Programa da Agricultura Familiar, foi formada uma rede de fomentos e desenvolvimento que auxilia pequenos agricultores em todo o Brasil. Neste programa, 83 mil agricultores e 77 cooperativas estão participando da produção de insumos para o processamento de biodiesel. A Figura 18 mostra a evolução brasileira da produção anual de biodiesel (MME, 2017).

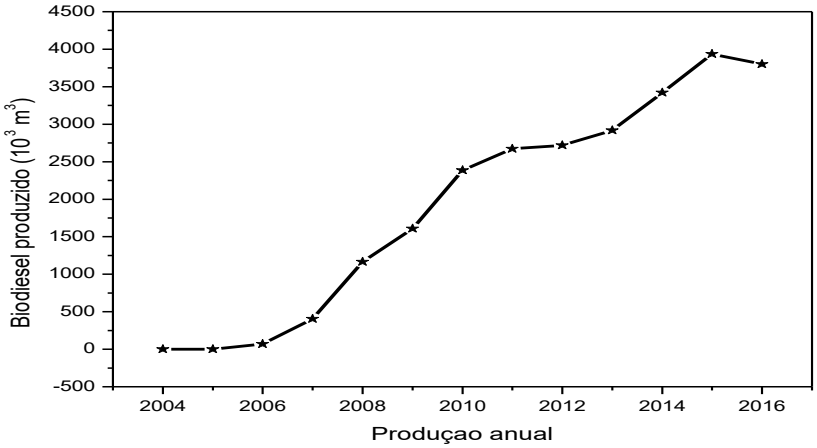


Figura 18 – Evolução da produção de biodiesel de 2004 a 2016.

Fonte: Próprio autor a partir de dados do Boletim Mensal do Biodiesel da ANP.

A obrigatoriedade da mistura B7 em 2014 foi de fundamental importância para manter o Brasil na 2ª colocação no ranking mundial de produtores de biodiesel. Em termos de sustentabilidade ambiental foi uma tomada de decisão estratégica visando reduzir 23 milhões de toneladas de gás carbônico (CO_2) até 2020, uma vez que a cada 1% de biodiesel queimado pelos motores de ignição é reduzido 0,7% da emissão de gases poluentes lançados ao meio ambiente (MME, 2014).

Embora a produção tenha sido de 3,94 milhões de metros cúbicos em 2016, a ANP afirma através de dados científicos dentro de circunstâncias específicas e controladas que a indústria brasileira reúne plenas condições para produzir 7,3 milhões de metros cúbicos por ano. Dessa forma, o Brasil poderá ampliar a mistura de biodiesel ao diesel fóssil para 12% (B12) imediatamente. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2016) com a produção de biodiesel em alta houve uma redução de 5% no consumo de óleo diesel derivado do petróleo. Consequentemente, as importações deste insumo energético reduziram em 38%.

De acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel de dezembro/2016 (ANP, 2016), o Brasil fechou o ano com 51 plantas autorizadas pela ANP para processar biodiesel com capacidade total de 1997,68 m^3/dia. Além disso, existe autorização para construção de duas novas plantas e duas plantas autorizadas para aumentar sua capacidade de produção. Quando as 53 plantas estiverem totalmente em operação, a capacidade de produção total de biodiesel poderá ser ampliada para

2.515 m^3/dia, o que representará um acréscimo de 12,59% em relação à capacidade brasileira atual.

3.7.3 Diversificação de matérias-primas na produção brasileira de biodiesel

As matérias-primas destinadas à obtenção de biodiesel devem apresentar produção em grande escala e a baixo custo. Os óleos vegetais ideais para o processo de transesterificação tradicional de triglicerídeos elevam o custo do processo, ao passo que os óleos vegetais e gorduras animais de baixo valor agregado possuem baixo custo, maior disponibilidade do que os óleos refinados, não competem com o setor alimentício, entretanto, não têm escala de produção para atender a demanda das usinas beneficiadoras de biodiesel. Os valores agregados aos óleos refinados utilizados para a obtenção de biodiesel acabam impactando nos preços finais do biocombustível comparado ao óleo diesel de origem fóssil (COSTA et al., 2013).

Dentre as principais matérias-primas com potencial para diversificar a matriz produtiva brasileira de biodiesel, diversos cultivares como o pinhão-manso (*Jatropha curcas), o gergelim (Sesarum indicum*), o coco babaçu (*Orbignya speciosa)*, a macaúba (*Acrocomia aculeata)* e o pequi (*Caryocar brasiliense)* destacam-se como promissores, objetos de pesquisa e de investimentos para o processamento sustentável de biodiesel. A macaúba (*Acrocomia aculeata)* desperta grande interesse para o processamento de biodiesel. Esta oleaginosa apresenta elevada produção de óleo por hectare e possui propriedades físico-químicas que originam biodiesel de excelente qualidade. A desvantagem do óleo de macaúba é o seu alto índice de acidez devido à rápida acidificação do seu fruto. O tempo ideal para a extração do seu óleo quer seja da polpa, quer seja da amêndoa é de no máximo cinco dias após a colheita. Caso contrário, os frutos entram em estado de decomposição (deterioração organoléptica) gerando um óleo com elevado teor de ácidos graxos livres se tornando impróprio para a transesterificação homogênea básica de triglicerídeos em função da formação de sais de ácidos graxos que dificultam a separação, lavagem e purificação do biodiesel (OLIVEIRA, 2016).

O biodiesel tende a atingir níveis crescentes de produção nos próximos anos, com boas perspectivas de exportação para a China. Com a implantação e implementação de políticas públicas, avanços tecnológicos no sistema produtivo e

no campo agrícola poderão em um futuro bem próximo tornar o biodiesel mais competitivo em relação ao óleo diesel fóssil (CÁRDENAS, 2013).

3.8 ROTAS REACIONAIS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Dentre os principais entraves para o processamento sustentável e escoamento do biodiesel destacam-se o alto custo e a instabilidade de matérias-primas de cunho alimentar e as questões ambientais. O biodiesel pode ser obtido por intermédio de inúmeras oleaginosas. Sua produção a partir de matérias-primas refinadas encarece o processamento deste combustível. O custo final da produção do biodiesel pode ser reduzido consideravelmente com a inclusão de matérias-primas de baixa qualidade como, por exemplo, óleos residuais de fritura, óleos não comestíveis e gorduras animais. O grande desafio é implementação de tecnologias capazes de viabilizar o processo produtivo deste insumo energético (MORALES, et al., 2011; CÁRDENAS, et al., 2013).

As principais rotas tecnológicas de obtenção do biodiesel são a transesterificação de triglicerídeos e o craqueamento térmico. Existem atualmente métodos alternativos que visam diminuir os custos do processo de obtenção do biodiesel, tais como, a reação de esterificação de ácidos graxos livres, a reação de hidroesterificação, as reações de transesterificação enzimática e supercrítica, e a reação de esterificação de borras ácidas (CÁRDENAS, 2013; SUAREZ et al., 2015).Tais métodos têm por finalidade aumentar a viabilidade econômica do processo, em face da possibilidade de utilização de materiais de partida *in natura* (bruto) ou resíduos graxos com baixo grau de pureza, como por exemplo, os óleos da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata)* e pequi (*Caryocar brasiliense)* contendo elevado teor de ácidos graxos livres. As rotas reacionais de transesterificação tradicional de triglicerídeos, a esterificação de ácidos graxos livres e a hidroesterificação por serem altamente interessantes e condizentes com a proposta deste trabalho serão descritas mais detalhadamente a seguir.

3.8.1 **Reação de transesterificação**

O método de obtenção do biodiesel mais utilizado é o de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais no qual ocorre a interação entre as moléculas de triglicerídeos presentes nas matérias-primas com um álcool de cadeia curta que

desempenha a função de agente transesterificante e a presença de um catalisador para acelerar o processo reacional. Os óleos originários da cocção de alimentos, os óleos vegetais de baixa qualidade e gorduras animais em geral são constituídos por um alto teor de ácidos graxos livres (AGL), água (H_2O) e compostos insaponificáveis por isso, não são recomendados para a reação de transesterificação convencional (ZUO et al., 2013).

A transesterificação tradicional além, da matéria-prima oleaginosa e/ou gordurosa e do agente transesterificante é conduzida, com um catalisador de caráter homogêneo alcalino, que por sua vez requer a utilização de matérias-primas com alto grau de pureza. Em geral, contendo teor de acidez igual ou menor a 0,5% em relação à massa base de óleo utilizada e umidade máxima de 0,25% (MORALES et al., 2011; ZUO et al., 2013; ALEGRIA et al., 2013).

A reação de transesterificação acontece sequencialmente em três etapas. Nesse ínterim, uma molécula de mono éster é formada em cada uma das etapas. Inicialmente o triacilglicerol (TAG) é reduzido a diacilglicerol (DAG), que por sua vez interage formando o monoacilglicerol (MAG) e finalmente origina o glicerol. A Figura 19 mostra as etapas do processo de transesterificação (ENCARNAÇÃO, 2007; LIMA, 2013; SUAREZ et al., 2015).

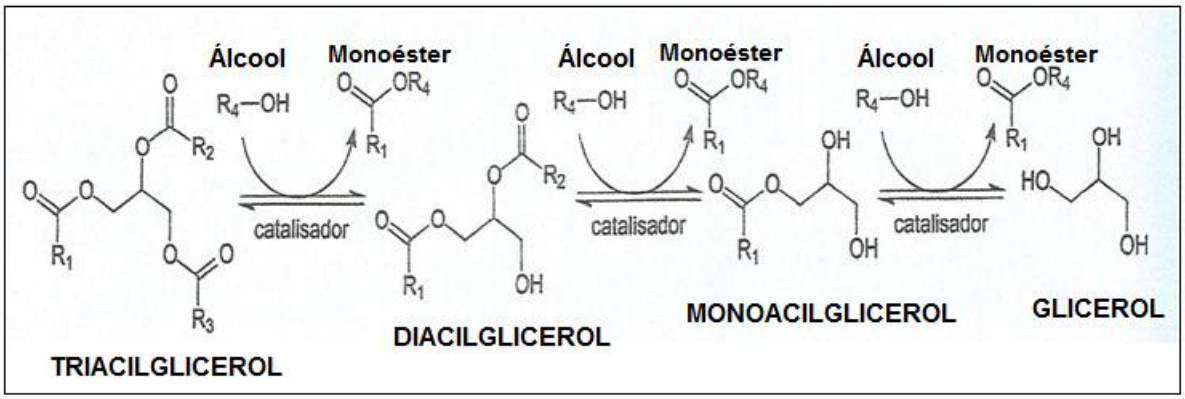


Figura 19 – Reação de alcoólise de triacilglicerídeos

Fonte: Suarez et al., 2007 (modificado).

3.8.2 **Hidroesterificação**

O processo de hidroesterificação desponta como uma alternativa promissora para obtenção do biodiesel. Ele permite o uso de qualquer matéria-prima graxa independente do índice de acidez e umidade contida nas matérias-primas de partida.

Este é o grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação que ocasiona a saponificação, baixo rendimento de biodiesel nas usinas de transesterificação e a dificuldade de separação das fases entre o produto e o subproduto (ENCARNAÇÃO, 2007; SUAREZ et al., 2015) .

A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de uma etapa de esterificação. A hidrólise consiste em uma reação química entre a gordura ou o óleo com a água, originando glicerina e ácidos graxos. Independente da acidez e da umidade da matéria-prima, o produto final da hidrólise passa a conter acidez superior a 99%. Portanto, ao invés de diminuir a acidez através de um refino, a hidrólise aumenta propositadamente a acidez da matéria-prima. Além disso, obtém-se uma glicerina muito mais pura do que a glicerina advinda da transesterificação tradicional. Matérias-primas de grau alimentício geram glicerinas de grau alimentício a partir da hidroesterificação. Isto não ocorre na transesterificação tradicional, onde um significativo teor de sais, álcoois e outras impurezas encontram-se presente na glicerina. Após a hidrólise, a glicerina é removida e os ácidos graxos gerados são então esterificados com um álcool visando a neutralização da acidez presente. O biodiesel gerado é constituído de elevada pureza sem a necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e um elevado consumo de compostos químicos (ENCARNAÇÃO, 2007; SUAREZ et al., 2015).

Na reação hidroesterificação se obtém como subproduto, a água, que retorna para o processo de hidrólise. A principal causa da viabilidade do processo de hidroesterificação é o sistema operacional contínuo no qual os produtos da etapa anterior acabam servindo de substrato para a etapa seguinte. A Figura 29 ilustra o processo industrial de obtenção de biodiesel por hidroesterificação de óleos vegetais e gorduras animais (ENCARNAÇÃO, 2007; SUAREZ et al., 2015).

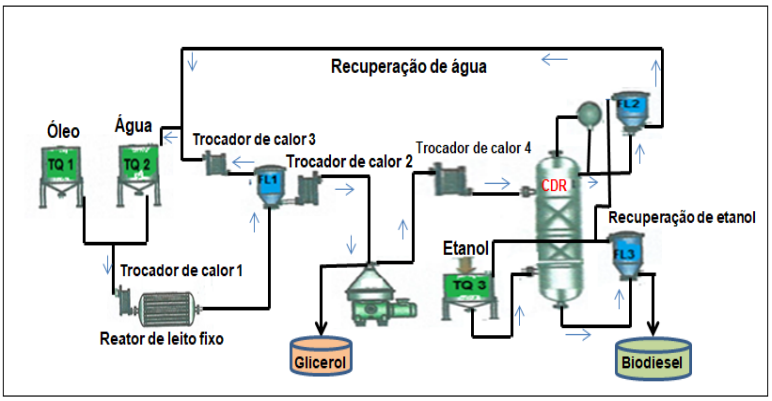


Figura 20 – Etapas do processo de hidroesterificação de óleos e gorduras

Fonte: Rafael Menezes, 2016 (modificado).

3.8.3 **Esterificação de ácidos graxos**

A esterificação é uma reação química que consiste na obtenção de ésteres a partir da interação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, originando água como subproduto (ENCARNAÇÃO, 2007; LIMA, 2013; SUAREZ et al., 2015).

A reação de esterificação difere da transesterificação, pois a matéria-prima utilizada é o ácido graxo livre (AGL) ao invés de triacilglicerídeos (TAG), o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de matérias-primas de baixo valor agregado, como por exemplo, o óleo de macaúba, o óleo de pequi, o óleo residual de frituras e o sebo bovino. Além, da não formação de glicerol difere também do processo de hidroesterificação por não necessitar da etapa de hidrólise, uma vez que a matéria-prima é o ácido graxo (ENCARNAÇÃO, 2007; SUAREZ et al., 2016).

Os óleos residuais da cocção de alimentos, o sebo bovino, a gordura de frango e óleos vegetais constituídos de elevado índice de acidez são materiais menos dispendiosos em relação aos óleos refinados. Para se adequar as matérias-primas de má qualidade à obtenção de biodiesel por transesterificação homogênea básica realiza-se uma esterificação prévia visando à redução de ácidos graxos livres contidos na matéria-prima (MELERO et al., 2006; MBARAKA et al., 2003; ZIARANI et al., 2015). A Figura 21 mostra o esquema da reação de esterificação de um ácido graxo

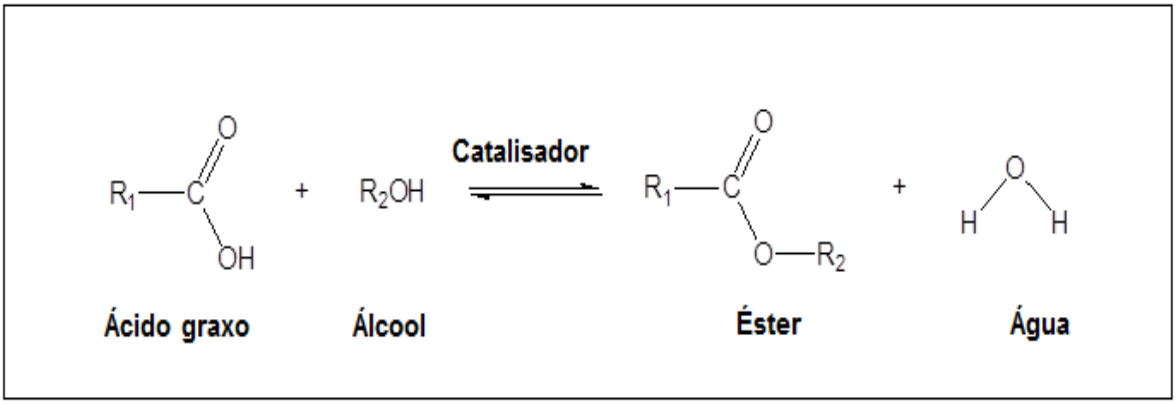


Figura 21 – Reação de esterificação

Fonte: Próprio autor.

Para a simplificação do processo de esterificação, especialistas desta área de conhecimento têm recorrido à catálise heterogênea ácida em substituição à catálise homogênea. Assim, existe uma enorme expectativa de uma maior e melhor rentabilidade da síntese de biodiesel no setor tecnológico desta especificidade. O uso de catalisadores heterogêneos exerce influência na redução de ácidos graxos livres e do conteúdo de água que por sua vez são fatores que dificultam o bom desempenho da reação de transesterificação e estão ligados diretamente ao preço destes insumos energéticos (MELERO et al., 2010).

Os catalisadores heterogêneos ácidos em geral, são originários de óxidos inorgânicos, tais como a zircônia sulfatada ($S\text{-}ZrO_2$) ou tungstênio (WO_3), porém, estes materiais são carentes de propriedades texturais necessárias para contribuírem com a transferência de massa e ainda estão sujeitos à desativação ao longo das reações que participam. Estes fatos indesejáveis podem ser ultrapassados com o emprego de sílicas mesoporosas funcionalizadas com ácidos sulfônicos. Os materiais mesoestruturados, SBA-15 e MCM-41, possuem porosidade grande que lhes asseguram excelentes propriedades de transferência de massa e ajuste do comportamento hidrofóbico (sem afinidade com a água) e hidrofílico (afinidade com a água) de superfície por intermédio da sililação superficial (MELERO et al., 2009).

Os ácidos propil sulfônico, $pr\text{-}HSO_3$, e arenossulfônico, $Ar\text{-}HSO_3$, têm sido ancorados em materiais mesoestruturados como MCM-41 e SBA-15 para síntese de catalisadores altamente reativos visando a adequação de matérias-primas consideradas de má qualidade ao processamento de biodiesel. Melero et al. (2006),

investigaram a síntese e a aplicação de novos catalisadores à base de sílicas mesoporosas modificadas com ácido sulfônico destinados à aplicação em reações orgânicas. Também eles realizaram a transesterificação do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) *in natura* com metanol (MeOH) sobre plaquetas de SBA-15 funcionalizadas com ácido sulfônico e relataram que o referido catalisador apresentou maior desempenho catalítico e resistência à água e aos ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-manso do que as resinas comerciais de troca iônica, Amberlist-36 e SAC-13. Mbaraka et al. (2003), descreveram o grande potencial de aplicação das sílicas mesoporosas em catálise heterogênea em relação aos catalisadores ácidos disponíveis no comércio para a conversão de ácidos graxos livres em éster metílicos contribuindo sobremaneira para a redução de custo do processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com alto teor de AGL.

3.9 O BRASIL NO CENÁRIO MUNDIAL DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

O Brasil é um país tropical. Devido sua localização geográfica apresenta grande potencial para a obtenção de energia renovável. Naturalmente, apresenta um perfil de país agropecuário. Este país possui condições climáticas favoráveis, disponibilidade de recursos hídricos, excelente índice pluviométrico e uma área territorial que permite a expansão do cultivo de diferentes variedades de plantas oleaginosas, além de vasto rebanho de bovinos, suínos e de aves que fornecem matérias-primas para o processamento do biodiesel. . Sendo assim, novas alternativas para a obtenção de biodiesel são testadas constantemente. Isso significa que diferentes rotas e escalas de produção, diferentes matérias-primas e insumos devem ser estudados, cuja finalidade é avaliar a qualidade do biodiesel produzido (SOUZA et al., 2012; PARADA, FABIANI e VELÀZQUEZ, 2010).

O Brasil é líder na exportação de sementes oleaginosas e ocupa a segunda posição entre os maiores produtores do mundo, e em termos de variedades é o maior produtor mundial de óleos vegetais. Cada região brasileira se destaca por uma cultura de oleaginosa diferente e coloca nosso país na vanguarda do uso de combustíveis renováveis no planeta, e pode se constituir em uma excelente oportunidade de desenvolvimento científico e tecnológico com óbvias consequências econômicas, gerando aumento de divisas, emprego e renda a estas regiões (ANP

2015; PINTO et al., 2005). A Figura 22 mostra a diversidade brasileira regional de oleaginosas.

Figura 22 – Diversidade brasileira de plantas oleaginosas.

Fonte: Biodieselbr, 2015.

No Brasil, a vegetação na Amazônia apresenta uma biodiversidade invejável e incomparável a vários outros países, sendo rica em recursos vegetais, animais e minerais. Existe uma variedade de plantas oleaginosas, cujos óleos e gorduras têm vasta aplicação industrial. Dentre as inúmeras espécies oleaginosas destacam-se: o pequi (*Caryocar brasiliense*), o babaçu (*Orbignya speciosa*), o coco baiano (*Cocos nucifera*), o tucum (*Bactris setosa*), a andiroba (*Carapa guianensis*), a macaúba (*Acrocomia aculeata*), coco inajá (*Maximiliana maripa)* e a *Bertholletia excelsa* ou castanha-do-pará ou ainda denominada como castanha brasileira (SOUZA et al., 2012; ALVES et al., 2012).

Uma das alternativas para a produção de biodiesel na Amazônia Legal do Brasil, especificamente no município de Zé Doca-MA reside na transesterificação de óleos extraídos das sementes de plantas oleaginosas. Esta localidade apresenta condições para gerar diferentes rotas de produção de biocombustíveis. Dentre as várias espécies vegetais com potencial para o processamento produtivo de biodiesel, destacam-se a castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), a macaúba (*Acrocomia aculeata*), dendê ou palma (*Elaesis guineesis*) e o babaçu (*Orbignya*

speciosa) objetos deste estudo. Essas oleaginosas contêm em sua polpa e/ou semente um teor de óleo bastante significativo que agrega valores econômicos, políticos e sociais. A produção de biodiesel no Brasil, além de ser uma alternativa para autossuficiência energética, também pode gerar oportunidades de emprego e renda e contribuir para a fixação do homem no campo, além de contribuir positivamente com a sustentabilidade ambiental (SOUZA et al., 2012; PINTO et al., 2005).

3.9.1 Matérias-primas oleaginosas

3.9.1.1 macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*), palmeira nativa de regiões semiáridas tem vasta área de distribuição do México até a Argentina, sendo encontrada abundantemente nas Antilhas. No Brasil, a macaubeira é considerada a palmeira de maior distribuição no território brasileiro estando em várias regiões como Nordeste, Norte e Centro-Oeste, estendendo-se para os estado de São Paulo e do Rio de Janeiro, sendo nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul a sua maior concentração. Em Minas Gerais, se destaca nas regiões do Alto Paranaíba, norte do estado e na Zona Metalúrgica (LIMA, 2005).

Dependendo da região em que está localizada, essa palmeira pode possuir nomes distintos como: Mbocayá (Argentina); totaí (Bolívia); tamaco (Colômbia); Coyol (Costa Rica, Honduras, México); Corosse (Haiti). No Brasil, possui uma diversidade de nomes populares como: macaúba, macaíba, macaibeira, macajuba de espinho dentre outros nomes (LIMA, 2005; SILVA, 2009).

A macaubeira é uma palmeira nativa das florestas tropicais, que possui grande resistência às queimadas e às variações climáticas. Sua principal característica é a presença de espinhos de coloração escura, longos e pontiagudos na região dos nós. Suas folhas são longas assemelhando-se a uma cabeleira humana, daí receber a denominação científica *Acronomia aculeata* que significa vulgarmente, árvore de cabelo. Essa palmeira pode atingir 15 metros de altura, e seu tronco pode chegar a 30 cm de diâmetro. A Figura 23 mostra a palmeira da macaúba (ALMEIDA, 2003; LORENZI, 2006).

Figura 23- Palmeira da macaúba.

Fonte: Próprio autor.

O fruto da macaubeira é a parte mais importante da planta. A Figura 24 mostra a divisão do fruto da macaubeira.

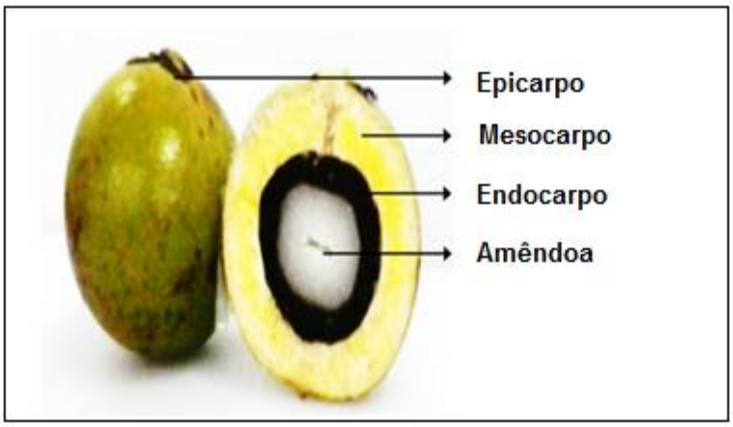


Figura 24 – Componentes do fruto da macaubeira.

Fonte: Próprio autor.

Os frutos são esféricos ou ligeiramente achatados, em forma de drupa globosa com diâmetro variando de 2,5 a 5,0 cm e constitui-se de quatro partes distintas: o epicarpo, mesocarpo, endocarpo e endosperma. O epicarpo rompe-se facilmente quando maduro. O mesocarpo é fibroso, mucilaginoso, de sabor adocicado, rico em glicerídeo, de coloração amarelo ou esbranquiçado, comestível. O endocarpo é fortemente aderido à polpa (mesocarpo), com parede óssea enegrecida e as amêndoas oleaginosas são comestíveis e revestida de uma fina

camada de tegumento. Cada fruto contém, geralmente, uma semente envolvida por endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 mm de espessura (AMARAL, 2003).

O epicarpo (casca) constitui 20% do fruto, tem coloração marrom-alaranjada, duro, porém quebradiço quando o fruto está maduro e a sua casca é inodora. O epicarpo contém elevado teor de ferro e concentrações consideradas de cálcio e fosfato. Atualmente, é bastante utilizado na obtenção de complemento alimentar para as famílias de baixa renda. O mesocarpo, popularmente conhecido como polpa representa 40% do fruto, é carnosa, oleosa e fibrosa, com coloração amarelada, com odor característico suave, e sabor adocicado. Do seu beneficiamento se extrai o óleo da polpa e a torta residual. O óleo da polpa é rico em ácido oléico (53%) e palmítico (19%) é uma matéria-prima com alto potencial para a produção de biodiesel por várias razões. Dentre as quais se destacam:

a) econômica – apresenta baixo preço em face de seu elevado teor de ácidos graxos livres;
b) disponibilidade – apresenta elevada produtividade;
c) estratégica – não compete com o setor alimentício, uma vez que não é totalmente comestível.

O endocarpo compõe 33% do fruto, é fortemente aderido à polpa e extremamente rígido e denso, com coloração que vai do marrom-escuro ao negro, dependendo do fruto, revestindo toda a amêndoa. Possui grande potencial para a produção de carvão de alta qualidade para o setor siderúrgico. O endosperma (amêndoa) representa 7% do fruto, localizada na parte central do fruto, tem sua forma esférica ou levemente achatada. Dela é retirado um óleo fino que representa em torno de 15% do total de óleo da oleaginosa, rico em ácido láurico (44%) e oleico (26%) com larga utilização para as indústrias de cosméticos, farmacêutica e de alimentos. Na Tabela 1 são apresentadas as partes da macaubeira, de seus frutos e suas diversificadas utilidades (FARIAS, 2006; SZPIZ et al.,1989).

O controle de armazenamento dos frutos da macaubeira é de fundamental importância para evitar a degradação do óleo de sua polpa. O ideal é mantê-los armazenados até cinco dias após a colheita, devido sua susceptibilidade de oxidar em contato com o oxigênio. Geralmente, o óleo extraído da polpa da macaúba contém índice de acidez acima de 30 mg KOH/g de amostra ou superior a 15% de ácidos graxos livres. Por outro lado, devido conter ácidos graxos saturados em sua

constituição e em face da proteção da amêndoa pelo endocarpo, o óleo da amêndoa apresenta acidez abaixo de 0,5%.

Tabela 1- Aplicações da palmeira e do fruto da macaubeira.

Partes da palmeira e de seu fruto	**Utilização**
Folhas	São empregadas como forrageiras aos animais. Confecção de cestos, balaios e chapéus.
Epicarpo	Alimentação de fornalhas, fogões domésticos e em escala industrial para a produção de carvão. As cinzas são incorporadas ao concreto na construção civil
Mesocarpo	Consumido *in natura,* Extração de óleo para alimentação humana e produção de farinha e biodiesel.
Torta	Adubo
Endocarpo	Produção de carvão de alto poder calorífico, para substituir a brita no concreto, na confecção de joias, bijuterias e artesanato.
Endosperma	Consumo *in natura;* Extração de óleo das amêndoas para a alimentação humana e utilização na indústria química para fabricação de cosméticos, ceras e biocombustíveis.
Farelo do endosperma	Ração animal

Fonte: Lorenzi, 2006.

Segundo Faria (2010) e Costa (2012), vários projetos estão em pleno desenvolvimento com objetivo de tornar viável o emprego comercial da *Acrocomia aculeata* e despertar o setor industrial de energias renováveis para utilizá-la como matéria prima de partida. Dentre eles destacam-se: o levantamento da ocorrência de aglomerados nativos de macaúba nos estados de Minas Gerais e Goiás e no Distrito Federal; as práticas de extrativismo sustentável para evitar o esgotamento rápido

deste insumo energético, e o desenvolvimento de sistemas de produção com plantios racionais, para aperfeiçoar a genética, o plantio, a adubação e o espaçamento entre plantas.

A Tabela 2 mostra a constituição média de ácidos graxos presentes nos óleos extraídos da polpa e da amêndoa do fruto da macaubeira (SILVA 2009).

Tabela 2 – Ácidos graxos presentes na composição química dos óleos de macaúba.

Ácidos graxos	Óleos de macaúba (%)	
	Polpa	Amêndoa
Caprílico (C8: 0)	0,45	6,20
Cáprico (C10: 0)	0,27	5,30
Láurico (C12: 0)	1,97	43,6
Mirístico (C14: 0)	0,45	8,50
Palmítico (C16: 0)	18,7	5,30
Palmitoléico (C16: 1)	4,00	2,29
Esteárico (C18: 0)	2,80	2,40
Oléico (C18: 1)	53,4	25,5
Linoleico (C 18:2)	17,7	3,30
Linolênico (C18: 3)	1,50	1,92
Ácidos saturados	24,6	71,2
Ácidos insaturados	75,4	28,8

Fonte: Silva, 2009.

3.9.1.2 castanha-do-pará

A castanheira-do-pará é uma árvore de grande porte. Seu fruto é denominado de ouriço e contém entre 15 a 24 amêndoas. Esta oleaginosa também é conhecida como castanha do Brasil e castanha da Amazônia. As amêndoas da castanha-do-pará são ricas em proteínas e gorduras, por isso na região amazônica é denominada de “carne vegetal” , uma vez que contém aproximadamente 17% de peptídeos e 69% de lipídeos (LIMA, 2009).

O óleo de castanha-do-pará também chamado LCP (líquido de castanha-do-pará) é muito empregado no processamento de fármacos e cosméticos. Seus ácidos insaturados são nutritivos e estimulam a síntese de proteínas no organismo. Na

composição química do LCP encontram-se vitaminas lipossolúveis, como vitamina “A” e vitamina “E” (ά-tocoferol) que protegem os lipídeos insaturados de reações de oxidação em detrimento disto são utilizadas como antioxidante no processo de obtenção de biodiesel (LIMA, 2009).

O fruto da castanheira-do-pará, uma carcaça de formato esférico, invólucro das sementes é denominado de ouriço. Em geral, o ouriço pesa 1 kg e comporta aproximadamente 25 sementes das quais é extraído o óleo (LIMA, 2009). A Figura 25 mostra as sementes retiradas do ouriço da castanheira-do-pará.

Figura 25 – Sementes de castanha do Pará.

Legenda: Figura 4a com cascas e Figura 4b descascadas
Fonte: Arteflora

São diversos os métodos de extração de óleos vegetais, cuja finalidade é obter a máxima quantidade possível de óleo sem alterar sua constituição e que seja isento de impurezas. Os principais métodos de extração de óleos vegetais em nível de pequena escala em laboratório são mecânico e químico. Enquanto o mecânico utiliza uma prensa, o químico utiliza um solvente adequado.

O LCP (líquido de castanha-do-pará) é constituído por glicerídeos resultantes de uma mistura entre ésteres de ácidos graxos e glicerol. Estas misturas podem se apresentar nos estados sólido e líquido. No estado líquido, há predominância de ácidos graxos insaturados (75%) e recebe o nome de óleo. Já no estado sólido é comandado por ácidos graxos saturados (25%) e recebe o nome de gordura. O óleo extraído das sementes da *Bertholletia excelsa* apresenta coloração amarela e odor característico. Sua composição de ácidos graxos é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do óleo de castanha-do-pará.

Ácidos graxos	Quantidade (%)
Mirístico (C14:0)	0,05
Palmítico (C16:0)	18,00
Palmitoléioco (C16:1)	0,70
Esteárico (C18:0)	13,70
Oléico (C18:1)	47,00
Linolênico (C18:3)	15,00
Outros	5,55

Fonte: PESCE, 2009.

3.9.1.3 coco babaçu

O babaçueiro é uma palmeira nativa, espécie pertencente à família palmácea. Ela é encontrada nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste, com maior ocorrência no Nordeste, que detém a maior produção de amêndoas e a maior área ocupada por cocais. Dentre os estados nordestinos que produzem amêndoas de babaçu, destaca-se o Maranhão. As palmeiras cobrem um quarto do território maranhense, e é a maior riqueza extrativista deste estado. Em 2016, o Brasil produziu 77,9 mil toneladas de amêndoas de babaçu. O estado do Maranhão contribuiu com 94,5% da produção nacional de amêndoas, atingindo 73,6 mil toneladas (IBGE, 2016).

No Brasil, o coco babaçu é muito conhecido dentre as populações tradicionais brasileiras, e dependendo da região, pode ser denominado também de coco-palmeira, coco-de-macaco, coco-pindoba, baguaçu, uauaçu, catolé, andajá, indaiá, pindoba, e pindobaçu. A palmeira produz cocos dispostos em cachos e cada cacho produz de 200 a 300 unidades (OLIVEIRA et al., 2007; CASTRO, BRAGA e MATA, 2002). A Figura 26 mostra a disposição dos cocos na cachopa. Os frutos são em formato elipsoidal, mais ou menos cilíndricos, pesando de 90 a 280 g, possuem coloração castanha, e apresentam: epicarpo (camada mais externa e bastante rígida), mesocarpo (com 0,5 a 1,0 cm e rico em amido), endocarpo (rijo, de 2 a 3 cm) e amêndoas (de 3 a 4 por fruto, com 2,5 a 6 cm de comprimento e 1 a 2 cm de largura).

Figura 26- Cacho de coco babaçu e suas principais partes.

Fonte: Próprio autor.

O babaçueiro é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras. Ele tem 64 usos catalogados, dos quais cerca de uma dezena poderia ser economicamente viável, contudo, seu potencial industrial continua inexplorado, devido à falta de escala e estrutura produtiva. As atividades envolvidas com o coco babaçu no Maranhão, por exemplo, geram cerca de milhares de empregos, desde a coleta (quebradeiras de coco) até o refino do óleo dele extraído (CASTRO, BRAGA e MATA, 2002).

Os principais produtos obtidos do coco babaçu são o óleo, extraído da amêndoa, e a massa residual depois da extração do óleo. O óleo corresponde a 4% da massa total do fruto. O coco babaçu possui em média 7% de amêndoas, das quais são extraídos cerca de 65% de óleo, com composição predominantemente láurica. O óleo do coco babaçu tem sido muito estudado pelas universidades brasileiras, pois ele possui características excelentes para a indústria de produtos comestíveis, higiênica e para a produção de biocombustíveis, por ter uma composição rica em ácidos láuricos (LIMA, SILVA e SILVA, 2007).

O óleo do coco babaçu possui uma coloração branca à levemente amarelada e corresponde a mais de 60% da massa total do fruto. Com ampla diversidade de ácidos graxos, que são as elevadas concentrações dos ácidos láuricos (40,0-55,0%) e mirístico (5,2-17,5%), que favorecem sua utilização em todo o mundo (LIMA, SILVA e SILVA, 2007; PORTO, 2004).

3.9.1.4 pequi

O pequizeiro, *Caryocar brasiliense*, é uma planta tipicamente brasileira pertencente à família caryocaraceae. É uma planta classificada como frutífera, ou oleaginosa devido suas características e formas de utilização (SANTOS et al., 2013).

O fruto do pequizeiro é conhecido por várias denominações dentre elas destacam-se: pequi, piqui, pequiá, pequi-do-cerrado, pequirim, pequiá-bravo, amêndoa-de-espinho, grão-de-cavalo e suari. Etimologicamente, a palavra pequi é originária do tupi e significa casca espinhosa, devido seu caroço apresentar pequenos espinhos (SANTOS et al., 2013).

O pequizeiro ocorre naturalmente nos estados do Maranhão, Piauí, Pará, Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais e Tocantins. É uma planta perene que atinge entre 8 a 12 metros de altura; sua florescência ocorre entre os meses de agosto até novembro, com maturação dos seus frutos em meados de novembro, sendo encontrados até o mês de fevereiro (SILVA et al., 1992).

O fruto do pequizeiro é uma drupa de coloração verde-clara a levemente amarelada, quando maduro. Apresenta casca (pericarpo) acinzentada ou verde amarelado; sua polpa (mesocarpo) é amarelo-claro, carnuda, aromática e rica em tanino e o seu o invólucro do caroço (endocarpo) é recoberto por uma camada de espinhos finos e rígidos com 2-5 mm de comprimento. As sementes são reniformes, de cor branca. Cada fruto pode conter de uma a quatro sementes envolvidas pelo mesocarpo. O pequi possui tamanho variando entre 6 a 14 cm de comprimento e diâmetro de 6-10 cm que fornece até 300g de polpa (SILVA et al., 1992).

O pequi é uma espécie de interesse econômico. Sua principal utilização reside no consumo do caroço em cozidos de carne, de frango, feijão e arroz. É indispensável na alimentação de famílias carentes, fornecendo aportes energéticos e nutricionais no período de safra. Na qualidade de oleaginoso, o óleo extraído de sua polpa é utilizado na culinária, na indústria de cosméticos, na produção de sabão e como produto medicinal, no combate à bronquite, gripes e resfriados (OLIVEIRA et al., 2008) A Figura 27 mostra o aspecto físico do pequizeiro e de seus frutos.

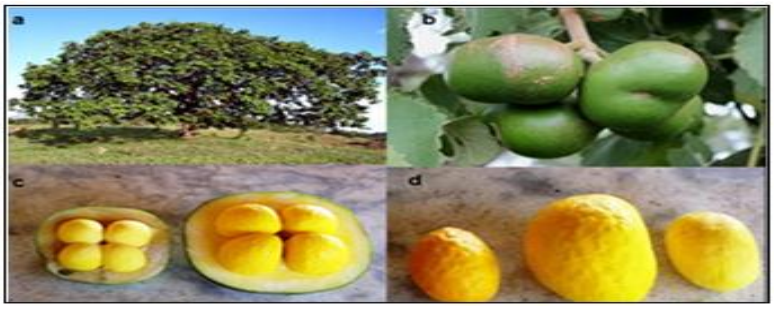


Figura 27 – Aspectos visuais do pequizeiro e de seus frutos.

Legenda: pequizeiro (a), frutos verdes (b), frutos maduros (c e d).
Fonte: Lorenzi, 2000 (modificado).

De acordo com a Universidade de São Paulo de Ribeirão Preto, o óleo de pequi tem um elevado potencial no processamento de combustíveis e lubrificantes. A Tabela 4 ilustra a composição em ácidos graxos da polpa do referido fruto.

Tabela 4 – Composição de ácidos graxos do óleo da polpa de pequi.

Ácidos graxos	Teor (%)
Palmítico (C16:0)	40,2
Palmitoléico (C16:1)	1,4
Esteárico (C18:0)	2,3
Oléico (C18:1)	54
Linoléico (C18:2)	1,5
Linolênico (C18:3)	0,7
Araquídico (C20:0)	0,2

Fonte: FACIOLI e GONÇALVES (1998).

O potencial oleoquímico do óleo de pequi para a obtenção de biocombustíveis se deve à vantagem quando o mesmo é comparado com outras oleaginosas em termos produtivos. Enquanto o pequizeiro produz cerca de 3200 L/ha de biodiesel, a soja rende apenas 400 L/ha. Apesar de algumas plantas nativas como o pequi, o buriti e a macaúba revelarem resultados significativos no processo de obtenção de biodiesel em nível de escala laboratorial, segundo Santos et al., (2013) e EMBRAPA (2009) ainda existe uma enorme distância entre o potencial e a viabilidade comercial do biodiesel obtidos a partir de tais oleaginosas. É preciso intensificar-se as pesquisas voltadas para a obtenção de biodiesel a partir de inúmeras plantas nativas brasileiras, pois existe uma ampla diversidade de ecossistemas e demanda crescente por fontes alternativas de energia renovável. Com a implantação e implementação de sistemas eficazes de produção e cultivo de plantas oleaginosas, voltadas para a produção de biocombustíveis, pode ser que a principal utilização de várias oleaginosas seja a produção de biodiesel em um futuro bem próximo.

3.10 ESTRUTURA QUÍMICA DE ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal ou animal, hidrofóbicas (insolúveis em água) e solúveis em solventes orgânicos. A principal diferença entre um óleo e uma gordura reside na sua aparência física. Os óleos são substâncias líquidas à temperatura ambiente devido à proporção de grupamentos acila insaturados (ligações duplas) presentes na sua estrutura e apresentam baixo ponto de fusão à temperatura ambiente. Diferentemente, as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas devido à presença de grupos acila saturados (ligações simples) presentes nos triglicerídeos e têm ponto de fusão alto à temperatura ambiente (MEHER et al., 2006).

Em termos de estrutura química, os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis (TAG), resultantes da combinação entre três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol (1,2,3-triidroxipropano).Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular. Eles podem ser de cadeia curta (4 a 6 átomos de carbono), de cadeia média (8 a 12 átomos de carbono) e de cadeia longa (mais de 12 átomos de carbono). Quanto ao número e posição das insaturações, os ácidos graxos são classificados como saturados, mono e poli-insaturados de acordo com o número de duplas ligações na sua cadeia carbônica. Os saturados são constituídos somente por ligações simples. Já os monoinsaturados contêm uma única ligação dupla entre os átomos de carbono e os poli-insaturados apresentam duas ou mais ligações duplas entre os átomos de carbono (LIMA 2009; MEHER et al, 2006).

Podem ocorrer variações na composição química de um óleo dependendo de sua origem, a qual em geral é expressa pela relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura, dentre elas destacam-se: o ácido láurico (C12: 0), o ácido palmítico (C16:0), o ácido esteárico (C18:0), o ácido oléico (C18:1), o ácido linoléico (C18:2), etc. A composição centesimal de ácidos graxos é um dos principais procedimentos para a investigação preliminar da qualidade de um óleo *in natura* e/ou de seus produtos de transformação. Tal análise pode ser realizada através do emprego de técnicas eletroanalíticas como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Cromatografia em Fase Gasosa (CG) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (LIMA 2009; LIMA, 2013).

4 **MATERIAIS E MÉTODOS**

4.1 MATERIAIS

Diferentes óleos vegetais *in natura* (brutos) e refinados (tratados) foram coletados na região Meio-Norte do país (divisa entre os estados do Maranhão e do Pará) especificamente, na cidade denominada de Zé Doca-MA e também na cidade de Belém-PA. Sendo assim, os seguintes óleos vegetais foram adquiridos: de castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), de babaçu (*Orbignya speciosa*), de pequi (*Caryocar brasiliensis*), de palma (*Elaeis guineenses*) e de polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*).

As matérias-primas refinadas (óleo de castanha-do-pará e de palma) foram doadas pela Agropalma S.A. Os óleos *in natura* foram adquiridos em comunidades de agricultores familiares. Em geral, a extração dos óleos brutos é realizada pelo método rudimentar de esmagamento e cocção das sementes. O cozimento destes materiais diminui o rendimento do óleo em função da alta quantidade de água utilizada e seu armazenamento prolongado pode contribuir para o aumento da acidez graxa. Os óleos foram acondicionados em frascos lacrados e conduzidos para o Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LARHCO-UFRJ), onde permaneceram armazenados em armário de aço no decurso da execução desta tese.

Os óleos foram inicialmente, caracterizados físico-quimicamente. Entretanto, somente os óleos *in natura* de polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e de castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), metanol (Vetec, 99,8%) e catalisadores bifuncionais ácidos e básicos foram utilizados como matérias-primas de partida para as reações de esterificação-transesterificação. Os suportes à base de materiais mesoporosos, MCM-41 e SBA-15, ancorados com organocompostos foram sintetizados seguindo as metodologias de Brossaert et al., (1999); Melero et al., (2006); Lima (2013);Lima, Ronconi e Mota (2014), Lima, Ronconi e Mota (2016), Meloni et al.,(2011); Morales et al., (2011); Mbaraka et al., (2003), Zhao et al.,(1998), Sreyashi, et al., (2011) ; Ziarani et al., (2015); XIE et al., (2015); Zuo, (2013); Margolese et al., (2000); Cai, (2011); Pasquale et al., (2005); Shang et al., (2010); Lin et al., (2005); Kumar et al., (2001); Arencibia et al., (2008) e Aider et al., (2014) com pequenas adaptações. Os principais reagentes utilizados ao longo do processo de obtenção dos catalisadores sólidos heterogêneos foram: Tetra-etil ortoxissilicato

(TEOS, Aldrich, 98%), como fonte de sílica, brometo de cetil trimetilamônio (CTAB, Sigma, 99%) e copolímero tribloco Pluronic P123 (Aldrich, 95%) como direcionadores estruturais, 3-mercaptopropil trimetoxissilano (MPTMS, Aldrich, 95%) como incorporador de ácido sulfônico e peróxido de hidrogênio (Vetec, 30%) como agente oxidante.

4.2 PREPARAÇÃO DAS MATRIZES MESOPOROSAS

4.2.1 **Síntese da MCM-41 pura**

Em um experimento típico, em um balão de duas bocas, de capacidade 250 mL, foram dissolvidos 2,4 g (6,6 mmol) do surfactante, CTAB, em 120 mL (6,7 mol) de água deionizada. O sistema reacional foi mantido em agitação à temperatura ambiente durante 60 minutos até a formação de uma solução clara e homogênea, indicando a completa dissolução do surfactante. Posteriormente, foram dissolvidos 8,0 mL do agente precipitante, NH_4OH (hidróxido de amônio, Vetec, 30 %m/m) e 10 mL (45,0 mmol) da fonte de sílica (TEOS) foram adicionados gota a gota. O sistema foi submetido ao envelhecimento hidrotérmico à temperatura ambiente, em atmosfera de N_2 e agitação durante 24 horas. O sólido branco formado foi recuperado por filtração simples, lavado com água deionizada e etanol (Vetec, 95%) para a retirada de íons Br^- e NH_4^+. Finalmente, o sólido branco resultante foi calcinado a 550 °C, em uma taxa de 10 °C/min ao longo de 5 horas para a remoção do surfactante.

4.2.2 **Síntese da SBA-15 pura**

Em um balão de duas bocas, de capacidade 250 mL, foram dissolvidos 4,0 g (0,69 mmol) do surfactante, Pluronic P123, em 144 mL de solução aquosa de HCl (Vetec, 38% m/m) a 1,7 mol L^{-1}. O sistema reacional foi mantido em agitação a 40 °C durante 60 minutos até a completa dissolução do surfactante. Posteriormente, foram dissolvidos 9,5 mL (42,5 mmol) de TEOS gota a gota. O sistema permaneceu em agitação por mais 2 horas em atmosfera de N_2 para pré-hidrólise do TEOS. O gel foi submetido ao envelhecimento hidrotérmico a 100 °C durante 24 horas em condições estáticas. O sólido branco formado foi recuperado por filtração simples, lavado com água deionizada e submetido à secagem em estufa a 80 °C durante 2 horas.

Finalmente, o sólido branco foi calcinado a 540 °C, numa taxa de 10 °C/min ao longo de 5 horas para extração do surfactante.

4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS

4.3.1 **Síntese do pr-HSO_3/SBA-15**

O catalisador suportado com SBA-15, ancorado com o ácido propil sulfônico, pr-HSO_3/SBA-15, foi sintetizado por co-condensação.

Em uma reação típica, 4,0 g de P123 (0,69 mmol) foram dissolvidos em 125 mL de solução de HCl a 1,9 mol L^{-1}, sob agitação e temperatura ambiente durante 60 minutos. Esta mistura foi aquecida a 40°C até tornar-se límpida, resultado da dissolução completa do surfactante. Em seguida, foram adicionados gota a gota, 8,0 mL (36,0 mmol) de TEOS mantendo-se a suspensão branca em agitação vigorosa a 40°C durante 60 minutos para a pré-hidrólise do TEOS. Posteriormente, foram adicionados 0,76 mL de MPTMS (4,1 mmol) e 125 mL de H_2O_2 (5,3 mol), visando à oxidação do tiol para ácido sulfônico. Esta mistura foi mantida em agitação a 40°C durante 20 horas em fluxo de N_2 e hidrotermicamente envelhecida a 110 °C durante 24 horas em condições estáticas. O sólido branco foi recuperado por filtração simples e seco ao ar livre. O surfactante foi removido através de sucessivas lavagens com etanol em ebulição com um refrigerante de refluxo durante 6 horas. No final deste processo experimental, o sólido branco obtido foi seco a 120°C durante 6 horas e disponibilizado para a sua caracterização. A Figura 28 ilustra o esquema de preparação do pr-HSO_3/SBA-15.

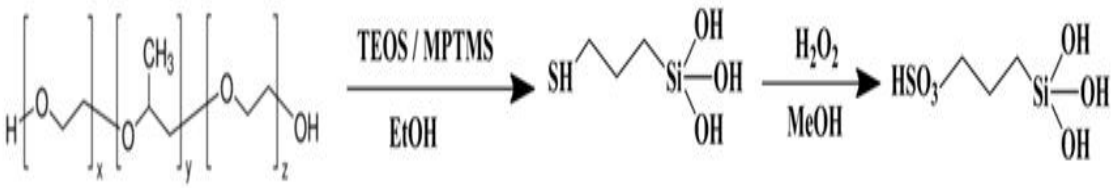


Figura 28 – Síntese do catalisador ácido pr-HSO_3/SBA-15.

Fonte: Próprio autor.

4.3.2 **Síntese do pr-HSO_3/MCM-41**

Uma mistura de composição molar contendo 2,75 mmol do surfactante CTAB (1,0 g), 0,89 mol de etanol (41,0 g) e 2,94 mol de H_2O (53,0 g) deionizada foi utilizada para sintetizar pelo método de co-condensação, o catalisador suportado com MCM-41 e funcionalizado com ácido propil sulfônico. A suspensão foi mantida em agitação à temperatura ambiente durante 60 minutos até a completa dissolução do surfactante. À mistura límpida formada foi adicionada 81,0 mmol de TEOS (18 mL) gota a gota, seguida da adição de 20,0 mmol de MPTMS (3,71 mL). A mistura foi envelhecida durante 24 horas à temperatura ambiente sob agitação contínua em fluxo de N_2. O produto resultante foi separado por filtração simples e seco ao ar livre. O surfactante foi extraído por lavagens sucessivas com etanol em ebulição com um refrigerante de refluxo durante 6 horas. Os grupos tiol foram oxidados com 2,04 g (60 mmol) de H_2O_2 por grama de sólido obtido em uma mistura metanólica contendo 250 mL de MeOH (metanol). Esta suspensão foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. O sólido branco recuperado por filtração simples foi submetido a sucessivas lavagens com água deionizada e etanol. Finalmente, este sólido obtido foi submetido à secagem em estufa a 120 °C durante 6 horas originando o catalisador, pr-HSO_3/MCM-41. A Figura 29 ilustra o esquema de preparação do pr-HSO_3/SBA-15.

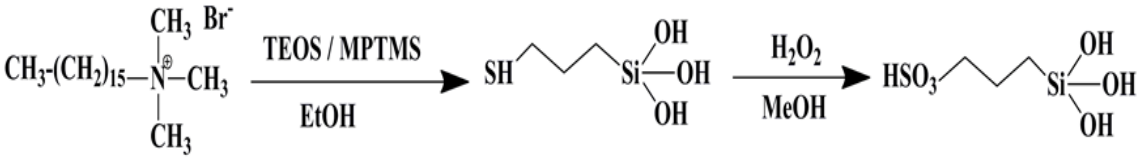


Figura 29 – Síntese do catalisador ácido, pr-HSO_3/MCM-41.

Fonte: Próprio autor.

4.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS

Os catalisadores ácido-básicos, também chamados de bifuncionais, suportados com MCM-41 e SBA-15, funcionalizados com ácido propil sulfônico, pr-HSO_3, e com aminocompostos que lhe garantem o caráter básico nos canais de seus poros foram sintetizados pelo método de co-condensação. Os aminocompostos utilizados foram a guanidina cíclica (TBD) 1,5,7-triazabicyclo(4,4,0)dec-5-ene, o APTS, (3-aminopropil) trietoxissilano (NH_2) e a piperazina 1, 4–diazacyclohexano

(PPZ). A Figura 30 mostra o fluxograma de preparação dos catalisadores multifuncionais.

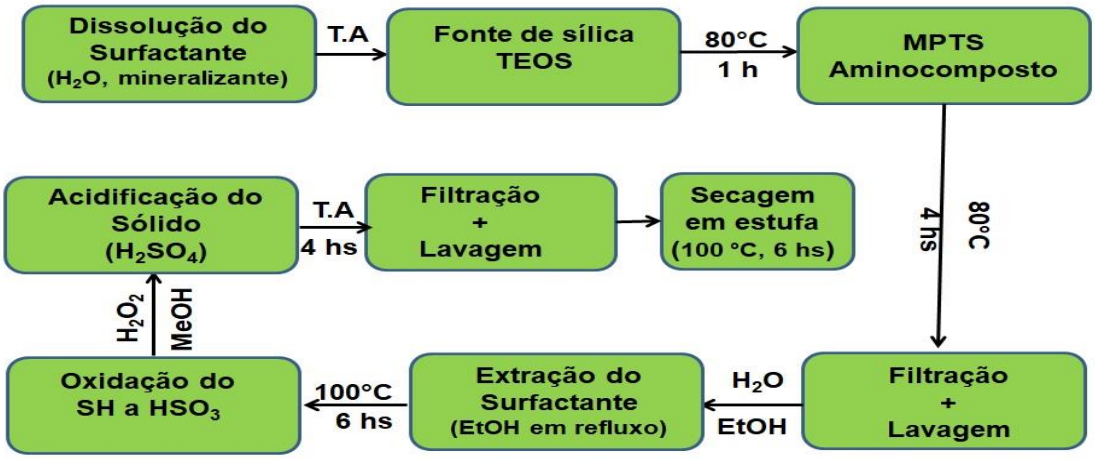


Figura 30 – Preparação dos catalisadores bifuncionais ácidos e básicos.

Fonte: Próprio autor.

4.4.1 **Síntese do pr-HSO_3/MCM-41/TBD**

O catalisador bifuncional, pr-HSO_3/MCM-41/TBD, foi sintetizado pelo método de co-condensação. Em uma reação típica, foram dissolvidos 2,75 mmol (1,0 g) do surfactante CTAB à temperatura ambiente durante 60 minutos em 240 mL (13,0 mol) de água deionizada e 3,5 mL de solução de NaOH a 2,0 mol L^{-1} até a completa dissolução do surfactante. Em seguida a esta etapa, foram adicionados 36,0 mmol de TEOS (8,0 mL) gota a gota. A suspensão branca foi mantida em agitação a 80 °C durante 60 minutos para a pré-hidrólise do TEOS. Após a adição de 21,5 mmol (3,0 g) de TBD e 16,0 mmol de MPTMS (3,0 mL) o sistema foi mantido em agitação a 80°C por mais 4 horas em atmosfera de nitrogênio (N_2). O produto obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e com 120 mL de álcool etílico. O sólido úmido recuperado foi seco ao ar livre durante 6 horas e posteriormente, lavado com uma solução etanólica formada 0,3 mL de HCl concentrado e 150 mL de etanol em refluxo a 100 °C durante 6 horas para extração do surfactante. Após a filtração e lavagem do produto obtido com água e etanol, procedeu-se com a oxidação do grupo propil tiol (HS) a ácido sulfônico (HSO_3) adicionando-se o sólido recuperado em uma solução contendo 117 mmol (4 mL) de H_2O_2 por grama de sólido obtido e 6,2 mol (250 mL) de metanol (MeOH). A suspensão foi filtrada, e o sólido oxidado foi

acidificado durante 4 horas à temperatura ambiente em 300 mL de uma solução de H_2SO_4 a 0,1mol L^{-1}. Após a filtração, o material sólido foi lavado com água até obter-se pH neutro. Finalmente, este produto foi filtrado foi e seco em estufa a 100°C durante 6 horas. A Figura 31 mostra o esquema de preparação do pr-HSO_3/MCM-41/TBD.

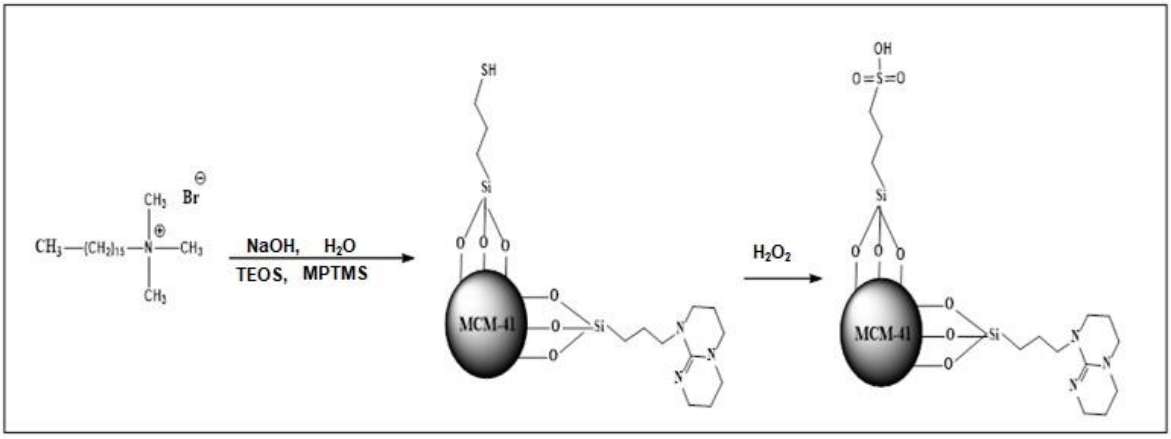


Figura 31 – Síntese do catalisador pr-HSO_3/MCM-41/TBD.

Fonte: Próprio autor.

4.4.2 **Síntese do pr-HSO_3/MCM-41/NH_2**

Uma mistura de composição molar contendo 2,75 mmol (1,0 g) do surfactante CTAB, 13,0 mols (240 g) de H_2O deionizada e 3,5 mL de solução de NaOH a 2,0 mol L^{-1} foi utilizada para sintetizar o catalisador, pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 . A suspensão foi mantida em agitação vigorosa à temperatura ambiente durante 60 minutos. À mistura límpida formada foram adicionados 36,0 mmol (8 mL) de TEOS gota a gota seguida da adição de 21,0 mmol (5,0 mL) de APTS e 16,0 mmol (3,0 mL) de MPTMS. O sistema foi mantido em agitação em atmosfera de N_2 durante 4 horas a 80 °C. O produto obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e álcool etílico e o sólido úmido foi seco ao ar livre durante 6 horas. Posteriormente, o surfactante foi extraído em um refrigerante de refluxo contendo uma mistura de 150 mL de etanol e 0,3 mL de HCl concentrado, e aquecida a 100 °C durante 6 horas. Após a filtração e lavagem com água e etanol do sólido obtido, procedeu-se com a oxidação de grupos tiol (HS) até o ácido sulfônico (HSO_3) com 117 mmol (4,0 g) de H_2O_2 por grama de sólido obtido e 6,2 mol (250 mL) de metanol. A suspensão foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas e o sólido oxidado foi recuperado através de filtração

simples e acidificado durante 4 horas à temperatura ambiente em 300 mL de solução de H_2SO_4 a 1,0 mol L^{-1}. Este sólido obtido após a filtração foi lavado exaustivamente com água deionizada até atingir-se o pH neutro. Finalmente, este produto obtido foi seco a 100 °C por 6 horas. A Figura 32 mostra o esquema de síntese do pr-HSO_3/MCM-41/NH_2.

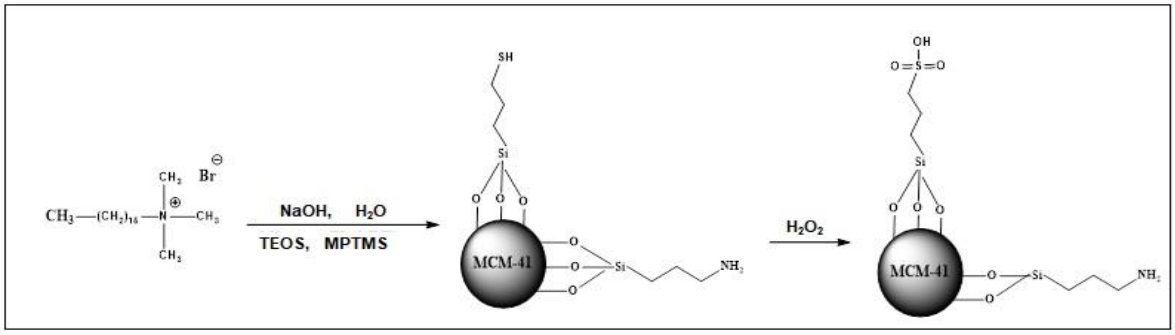


Figura 32 – Síntese do catalisador pr-HSO_3/MCM-41/NH_2.

Fonte: Próprio autor

4.4.3 **Síntese do pr-HSO_3/MCM-41/PPZ**

O catalisador, pr-HSO_3/MCM-41/PPZ, foi sintetizado pelo método de co-condensação. O CTAB (1,0 g; 2,75 mmol) foi dissolvido em H_2O (240 g; 13,0 mols) deionizada conjuntamente com uma solução de NaOH (3,5 mL) a 2,0 mol L^{-1}. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 60 minutos até a completa dissolução do surfactante CTAB. Em seguida foram adicionados 36,0 mmol de TEOS (8,0 mL) gota a gota mantendo-se o sistema reacional em agitação a 80 °C durante 60 minutos para a pré-hidrólise do TEOS e facilitar a formação da mesoestrutura da MCM-41. Posteriormente, foi adicionado o MPTMS (3,0 mL; 16,0 mmol) e a piperazina (1,85 g; 21,0 mmol), a solução resultante foi agitada a 80 °C durante 4 horas em atmosfera de N_2. O sólido branco obtido foi recuperado por filtração, lavado com água deionizada e etanol e seco ao ar livre por 6 horas. Posteriormente, o surfactante foi extraído em um refrigerante de refluxo contendo uma mistura de 150 mL de etanol e 0,3 mL de HCl concentrado aquecida a 100 °C durante 6 horas. Após a lavagem com água e etanol, procedeu-se com a oxidação de grupos tiol (HS) a ácido sulfônico (HSO_3) com 117 mmol de H_2O_2 (Vetec, 99%) por grama de sólido obtido e 6,2 mol (250 mL) de metanol por grama de sólido obtido. A suspensão foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas e o sólido oxidado foi recuperado por filtração simples e acidificado durante 4 horas à

temperatura ambiente em 300 mL de solução de H_2SO_4 a 1,0 mol L^{-1} e este sólido obtido após a filtração foi lavado exaustivamente com água deionizada até atingir-se o pH neutro. Finalmente, o produto obtido foi seco a 100 °C por 6 horas. A Figura 33 mostra o esquema de síntese do pr-HSO_3/MCM-41/NH_2.

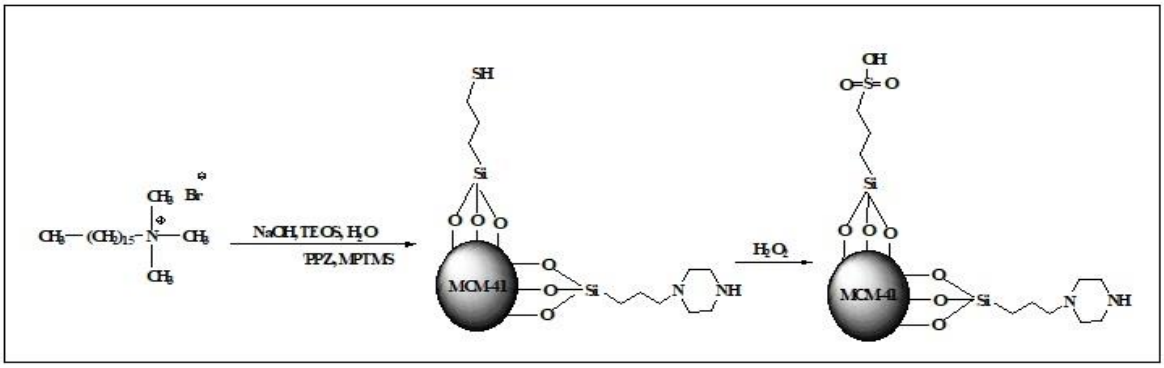


Figura 33 – Síntese do catalisador pr-HSO_3/MCM-41/PPZ.

Fonte: Próprio autor.

4.4.4 **Síntese do pr-HSO_3/SBA-15/TBD**

O catalisador bifuncional, pr-HSO_3/SBA-15/TBD, foi sintetizado pelo método de co-condensação. Em uma reação típica, 0,69 mol (4,0 g) do surfactante P123 foi dissolvido a 40 °C em 125 mL de solução aquosa de HCl a 1,9 mol L^{-1} até a completa dissolução do surfactante. Em seguida, foi adicionado 36,0 ,mol de TEOS (8,0 mL) gota a gota. A suspensão branca foi mantida em agitação a 40 °C durante 60 minutos para a pré-hidrólise do TEOS. Após a adição da guanidina, TBD, (21,5 mmol; 3,0 g) e 4,3 mmol de MPTMS (0,8 mL) o sistema foi mantido em agitação a 80°C por mais 4 horas em atmosfera de nitrogênio (N_2). O produto obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e com 120 mL de álcool etílico. O sólido úmido recuperado foi seco ao ar livre durante 6 horas e posteriormente, lavado com uma solução etanólica formada 0,3 mL de HCl concentrado e 150 mL de etanol em refluxo a 100 °C durante 6 horas para extração do surfactante. Após a filtração e lavagem do produto obtido com água e etanol, procedeu-se com a oxidação do grupo tiol (HS) a ácido sulfônico (HSO_3) adicionando-se o sólido recuperado numa solução contendo 117 mmol (2,8 mL) de H_2O_2 por grama de sólido obtido e 6,2 mol de metanol (250 mL). A suspensão foi filtrada e o sólido oxidado foi acidificado durante 4 horas à temperatura ambiente em uma solução contendo 300 mL de

H_2SO_4 a 0,1mol L^{-1}. Após a filtração, este material sólido foi lavado com água até obter-se pH neutro. Finalmente, este produto filtrado foi seco em estufa a 100°C durante 6 horas.

4.4.5 **Síntese do pr-HSO_3/SBA-15/NH_2**

Uma mistura de composição molar contendo 0,69 mmol (4,0 g) do surfactante P123, e 125 mL de solução aquosa de HCl a 1,9 mol L^{-1} foi utilizada para sintetizar o catalisador, pr-HSO_3/SBA-15/NH_2 . A suspensão foi mantida em agitação vigorosa a 40 °C durante 60 minutos. À mistura límpida formada foi adicionado 36,0 mmol (8 mL) de TEOS gota a gota mantendo-se a temperatura de 40°C por mais 4 horas. Em seguida, foram adicionados de 21,0 mmol (5,0 mL) de APTS e 4,3 mmol (0,8 mL) de MPTMS. O sistema foi mantido em agitação em atmosfera de N_2 durante 4 horas a 80 °C. O produto obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e álcool etílico. O sólido úmido foi seco ao ar livre durante 6 horas. Posteriormente, o surfactante foi extraído em um refrigerante de refluxo contendo uma mistura de 150 mL de etanol e 0,3 mL de HCl concentrado, e aquecida a 100 °C durante 6 horas. Após a lavagem com água e etanol, procedeu-se com a oxidação de grupos tiol (HS) a ácido sulfônico (HSO_3) com 117,0 mmol (2,8 mL) de H_2O_2 por grama de sólido obtido e 6,2 mol de metanol (250 mL). A suspensão foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas e o sólido oxidado foi recuperado por filtração simples e acidificado durante 4 horas à temperatura ambiente em 300 mL de solução de H_2SO_4 a 1,0 mol L^{-1}. Este sólido obtido após a filtração foi lavado exaustivamente com água deionizada até atingir-se o pH neutro. Finalmente, este produto obtido foi seco a 100 °C por 6 horas.

4.4.6 **Síntese do pr-HSO_3/SBA-15/PPZ**

O catalisador, pr-HSO_3/MCM-41/PPZ, foi sintetizado pelo método de co-condensação. Em uma síntese típica, o P123 (4,0 g; 0,69 mmol) foi dissolvido em uma solução aquosa de HCl (125 mL) a 1,9 mol L^{-1}. A mistura foi agitada à temperatura de 40 °C até a completa dissolução do surfactante P123. Em seguida foi adicionado 36,0 mmol de TEOS (8,0 mL) gota a gota mantendo-se o meio reacional em agitação a 40 °C durante 60 minutos para a pré-hidrólise do TEOS e facilitar a formação da mesoestrutura da SBA-15. Posteriormente, foi adicionado o MPTMS (0,8 mL; 4,3 mmol) e a piperazina (1,85 g; 21,0 mmol), a solução resultante foi agitada a 80 °C durante 4 horas em atmosfera de N_2. O sólido branco obtido foi

recuperado por filtração simples, lavado com água deionizada e etanol e seco ao ar livre por 6 horas. Posteriormente, o surfactante foi extraído em um refrigerante de refluxo contendo uma mistura de 150 mL de etanol e 0,3 mL de HCl concentrado aquecida a 100 °C durante 6 horas. Após a lavagem com água e etanol, procedeu-se com a oxidação de grupos tiol (HS) a ácido sulfônico (HSO_3) com 117,0 mmol de H_2O_2 (2,8 mL) por grama de sólido obtido e 6,2 mol (250 mL) de metanol. A suspensão foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. Este sólido oxidado foi recuperado por filtração simples e acidificado durante 4 horas à temperatura ambiente em 300 mL de solução de H_2SO_4 a 1,0 mol.L^{-1}. Este mesmo sólido obtido após a filtração foi lavado exaustivamente com água deionizada até atingir-se o pH neutro. Finalmente, este produto obtido foi seco a 100 °C por 6 horas. A Figura 34 mostra a aparelhagem empregada na síntese dos catalisadores mesoporosos no decurso deste trabalho.

Figura 34 – Síntese de catalisadores heterogêneos à base de sílicas mesoporosas.

Fonte: Próprio autor.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os catalisadores multifuncionais ácidos e básicos obtidos por co-condensação foram caracterizados pela combinação de diversas técnicas eletroanalíticas. A caracterização físico-química dos diversos óleos vegetais in natura e refinados foi determinada em termos de índice de acidez (IA), teor de ácidos graxos livres (AGL), teor de umidade (H_2O), índice de saponificação (I_S) e densidade (D) conforme descrito na literatura pela TECBIO (2008), pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2004), por Moreto et al., (2002) e por Moreto e Fett (1998). A Figura 35 mostra o fluxograma referente à caracterização dos referidos materiais.

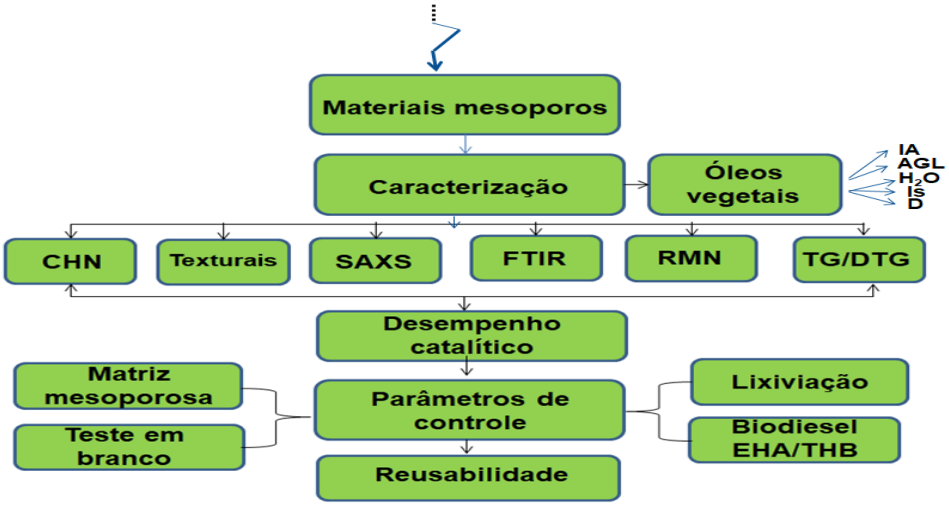


Figura 35 – Caracterização dos catalisadores bifuncionais e dos óleos vegetais.

4.5.1 **Caracterização da matéria prima oleosa**

Durante a caracterização físico-química imediata, os materiais de partida foram divididos em três amostras representativas. De cada amostra foram retiradas três alíquotas e realizados ensaios em triplicata totalizando 270 experimentos.

O índice de acidez foi determinado por titulometria de neutralização. Em um ensaio típico, foram pesados 2,0 g da amostra num erlenmyer de 250 mL e adicionados 25 mL de álcool neutralizado e 3 a 5 gotas do indicador fenolftaleína. A amostra foi titulada com solução padrão de NaOH a 0,1 mol L^{-1} até atingir o ponto de viragem de incolor para róseo. O índice de acidez foi expresso em mg KOH/g de amostra e calculado a através da equação abaixo:

$$IA = \frac{V_{gasto} \cdot C_{NaOH} \cdot f_c \cdot 56{,}1}{M_{amostra}} \qquad \text{Eq (A)}$$

Onde, V_{gasto} é o volume gasto de NaOH na titulação; C_{NaOH} é a concentração mol L^{-1} de NaOH; f_c é o fator de correção da solução de NaOH; 56,1 miliequivalente grama do KOH e $M_{amostra}$ é a massa da amostra.

]

]

4.5.1.1 determinação do teor de ácidos graxos livres

O teor de ácidos graxos livres (AGL) contidos nas amostras foi determinado de modo análogo ao do índice de acidez. A porcentagem de ácidos graxos livres em termos de ácido oleico (A.O) foi calculada de acordo com a equação a seguir.

$$AGL = \frac{V_{gasto} \cdot C_{NaOH} \cdot f_c \cdot 28{,}2}{M_{amostra}} \qquad \text{Eq. (B)}$$

Onde, 28,2 corresponde ao miliequivalente grama do ácido oleico.

4.5.1.2 determinação do teor de umidade

A determinação da umidade é um dos parâmetros legais para a avaliação da qualidade de óleos e gorduras, sendo realizada por aquecimento direto a 105 °C. A determinação do teor de umidade consistiu na diferença entre a massa da amostra úmida e a massa da amostra seca após ser submetida à secagem em estufa por um período de 4 horas a 105 ± 5 °C. O percentual de água contido nas amostras foi determinado pela equação a seguir.

$$\%H_2O = \frac{P1 - P2}{P1} \times 100\% \qquad \text{Eq. (C)}$$

Onde, P1 é o peso da amostra úmida e P2 é o peso da amostra seca.

4.5.1.3 determinação índice de saponificação

O índice de saponificação (I_S) foi determinado pelo método de Koesttstafer e consistiu em aquecer uma mistura da amostra com uma solução alcoólica de KOH a 4% com um refrigerante de refluxo durante trinta minutos à temperatura branda seguido de titulação com solução padronizada de ácido clorídrico a 0,5 mol.L^{-1}. Analogamente, foi realizada uma amostra em branco. O índice de saponificação foi determinado pela seguinte equação.

$$I_s = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) \times C_{HCl} x f_C \times 56}{M_{amostra}} = mgKOH / g_{amostra} \qquad \text{Eq. (D)}$$

.....

Onde, $V_{amostra}$ é o volume de HCl gasto na titulação da amostra tratada; V_{branco} é o volume de HCl gasto na titulação da amostra em branco; C_{HCl} é a concentração de de HCl, f_c é o fator de correção e $M_{amostra}$ é a massa da amostra utilizada durante a análise.

4.5.1.3 determinação índice de saponificação

A densidade (D) dos óleos estudados foi determinada por picnometria. Inicialmente, um picnômetro de capacidade 5 mL foi limpo, seco e pesado. Em seguida, adicionou-se a amostra no referido picnômetro. O picnômetro foi tampado e pesado novamente. A diferença entre a massa do picnômetro contendo a amostra e quando vazio permitiu determinar-se a massa da amostra. Por intermédio da razão entre a massa da amostra e o seu volume resultou na determinação de sua densidade.

4.5.2 **Caracterização dos catalisadores**

A análise elementar em termos de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) foi determinada na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP).

Inicialmente, a amostra foi calcinada e em seguida os produtos da combustão quantificados. A combustão completa ocorreu através do fornecimento de oxigênio em excesso no decurso do processo. Os produtos analisados foram CO_2 para a determinação do teor de C, água (H_2O) para determinação do teor de H e NO (monóxido de nitrogênio) para determinação do teor de N. Os produtos da combustão foram retidos em colunas de absorção específicas de CO_2, H_2O e NO. Nesse ínterim, sistemas de medida de massa (balanças) fizeram a leitura da quantidade de massa adsorvida e sua conversão em percentagem.

O teor de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio foi determinado através de um analisador micro elementar da Perkin-Elmer, modelo PE 2400. O grau de funcionalização de sítios básicos ($GFS_{básicos}$) impregnados à matriz mesoporosa expresso em milimols (mmol) de N por grama de catalisador foi calculado conforme a seguinte equação.

$$GFS_{básicos} = \left[\frac{\frac{\%N}{100}}{14 \times n_{átomos}} \right] x10^3 \qquad \text{Eq (E)}$$

Onde, %N, é o percentual de nitrogênio encontrado na amostra e $n_{átomos}$, é o número de átomos encontrados na molécula do catalisador.

O teor de enxofre (S) foi determinado pela técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma de Indutivamente Acoplado (ICP-OAS). Ao longo da preparação das amostras, a abertura ou deposição por via seca foi realizada fundindo-se a amostra com NaOH em um forno mufla a 280°C, com taxa de velocidade de 1°C/min durante 2 horas. As cinzas formadas foram solubilizadas em solução de 0,01 mol L^{-1} de HCl, a mistura foi filtrada e analisada.

A quantificação dos sítios ácidos ancorados nos catalisadores heterogêneos foi obtida por intermédio da titulação de Boehm (CORRO et al, 2014).

A titulação de Boehm é uma técnica utilizada para quantificar sítios ácidos ativos por titulometria. Ela visa identificar grupos de oxigênio sobre a superfície de carbono através da dosagem de diferentes bases, as quais ao reagirem com um material neutralizam diferentes funcionalidades de superfícies ácidas de oxigênio (OICKLE et al., 2010).

O princípio de funcionamento da titulação de Boehm é embasado na diferença de acidez de grupos de oxigênio existentes na superfície de um material que podem ser neutralizadas por bases de diferentes forças, tais como hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e carbonato de sódio ($NaCO_3$). O hidróxido de sódio é uma base forte utilizada para neutralizar ácidos de Brönsted (ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis), e, portanto, tem um $GFS_{ácidos}$ (grau de funcionalização de sítios ácidos) que inclui todos os grupos. O carbonato de sódio reage com grupos de ácidos carboxílicos e lactonas, a diferença entre o $GFS_{ácidos}$ medidos com NaOH e o $GFS_{ácidos}$ medidos com Na_2CO_3 indica a quantidade de grupos de fenóis presentes na superfície do material em estudo. Como o $NaHCO_3$ reage apenas com grupos carboxílicos, logo a diferença entre o $GFS_{ácidos}$ medidos com $NaHCO_3$ e o $GFS_{ácidos}$ medidos com Na_2CO_3 resulta no $GFS_{ácidos}$ de grupos de lactonas. O $GFS_{ácidos}$ de ácidos carboxílicos são quantificados diretamente a partir do $NaHCO_3$ que reage com tais grupos presentes na superfície de um material (GOERTZEN et al., 2010, CORRO, et al.; 2014).

Em um experimento típico para a determinação de sítios ácidos ativos ancorados nos catalisadores ácidos e básicos, inicialmente, uma amostra do catalisador pesando 0,1g foi dissolvida em 10 mL de solução padrão de NaOH e/ou

$NaHCO_3$ a 0,05 mol.L^{-1} em um recipiente fechado mantido sob agitação durante 24 horas. A mistura foi filtrada utilizando-se filtro de PTFE (politetrafluoretileno) de 0,45mm. Foi retirada uma alíquota de 5mL da amostra, a qual foi adicionada a 10mL de solução padronizada de HCl a 0,05mol.L^{-1}. Em seguida, a mistura foi desgaseificada sob fluxo de N_2 durante 60 minutos como mostra a Figura 36.

Figura 34 – Desgaseificação de amostra para determinação de sítios ácidos.

Fonte: Próprio autor.

Em seguida, foram adicionadas 3-5 gotas do indicador fenolftaleína à mistura e titulou-se com solução padrão de NaOH a 0,05 mol.L^{-1}. O cálculo da quantidade de sítios ácidos ativos foi determinado pela equação a seguir.

$$GFS_{ácidos} = \frac{n_{HCl}}{n_B} C_{Base}.V_B - \left(C_{HCl}.V_{HCl} - C_{NaOH}.V_{NaOH}\right).\frac{V_b}{V_a} \qquad \text{Eq. (F)}$$

Onde, $GFS_{ácidos}$ é o número de mmols de sítios ácidos presentes na superfície funcionalizada da amostra; C_{Base} e V_b são a concentração mol L^{-1} e o volume da base adicionada à amostra; C_{HCl} e V_{HCl} são a concentração mol L^{-1} e o volume de ácido adicionados à alíquota da amostra original; n_{HCl} é o número de mols do ácido adicionados à alíquota da amostra original; n_b é o número de mols da base adicionados à amostra original; V_{NaOH} é o volume da solução de NaOH gasto durante a titulação e V_a é o volume de solução ácida adicionado à alíquota original.

As propriedades texturais e diâmetro de poros foram determinados através das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 em um instrumento Micromeritics, modelo ASAP 2020. As amostras foram pesadas e submetidas a um pré-tratamento durante 10 horas sob vácuo visando a retirada de umidade adsorvida. Foram obtidas

isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196 °C em diferentes pressões parciais de N_2. As áreas de superfície específicas (δ_{BET}) foram cálculadas pelo método BET de Brunauer, Emmet e Teller. A distribuição do tamanho médio de poros foi derivada a partir do ramo de dessorção das isotermas de adsorção-dessorção de N_2, aplicando-se o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados na faixa de 400-4000 cm^{-1} utilizando-se pastilhas de KBr. Os ensaios foram realizados no Instituto de Química da UFRJ, em um espectrofotômetro da marca, Perkin-Elmer, modelo spectrum 100 com resolução espectral de 4 cm^{-1}.

O ordenamento estrutural das amostras foi medido por intermédio da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Biotecnologia Farmacêutica da UFRJ em um equipamento Bruker N8 Horizon equipado com um sistema de colimação fornecendo um feixe de raios X paralelo com elevada intensidade e praticamente sem fundo para alcançar tempos de medição rápida e de alta resolução. A intensidade da dispersão foi medida como uma função do vetor “q”, sendo definido como $q=(4\pi/\lambda)\,\mathrm{sen}\,\theta$, onde θ, é o ângulo de dispersão e λ, é o comprimento de onda de raios-X (CuKα=1.5418 A).

Os experimentos de RMN de sólidos de ^{13}C e ^{29}Si foram realizados no Laboratório Multiusuário de RMN de Sólidos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – IQ/UFRJ, utilizando-se um espectrômetro Bruker Avance III 400 WB (9,4 T), operando em frequências de Larmor de 100,4 e 79,1 MHz, respectivamente, e equipado com uma sonda Bruker de duplo canal de 4 milímetros. As amostras foram empacotadas em rotores de ZrO_2 de 4 milímetros, com frequências de rotação de 10 kHz (^{13}C) e 5 kHz (^{29}Si). Os espectros de ^{13}C foram obtidos empregando-se rotação em torno do ângulo mágico com polarização cruzada ^{1}H-^{13}C (CPMAS) com tempo de contato de 2 ms e tempo de repetição (D1) de 4 s, enquanto os espectros de ^{29}Si foram obtidos empregando-se rotação em torno do ângulo mágico com polarização cruzada ^{1}H-^{29}Si (CPMAS) com tempo de contato de 4 ms e tempo de repetição (D1) de 4 s. Amostras de adamantano (CH em 37,85 ppm) e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$ em 91,5 ppm) foram empregadas como referências secundárias para calibração dos deslocamentos químicos de ^{13}C e ^{29}Si respectivamente.

Os catalisadores foram submetidos às análises térmicas em termos de termogravimetria e sua derivada primeira (TG/DTG). As curvas TG/DTG foram obtidas em um analisador térmico, da marca TA Instruments, modelo SDT 2960, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N_2, com vazão de 50 mL min^{-1}, na faixa de 28-900 °C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Apoio Instrumental (Lapin I) do Instituto de Macromoléculas da UFRJ.

4.6 DESEMPENHO CATALÍTICO

As reações de esterificação e transesterificação dos óleos vegetais com elevado teor de ácidos graxos livres ao longo do processo de obtenção de biodiesel foram realizadas em um reator da marca Parr, modelo 4848, de aço inoxidável e capacidade 100 mL, equipado com um controlador de temperatura, um agitador mecânico e um transdutor de pressão para controle das condições reacionais. A Figura 37 mostra um ensaio de esterificação-transesterificação simultânea de um óleo vegetal.

Figura 37 – Reator utilizado para o processamento de biodiesel.

Fonte: Próprio autor

4.6.1 **Atividade catalítica dos catalisadores ácidos**

A atividade catalítica do pr-HSO_3/MCM-41 e do pr-HSO_3/SBA-15 utilizados na adequação de óleos vegetais contendo elevado teor de ácidos graxos livres para o processamento de biodiesel foi avaliada usando condições reacionais previamente otimizadas.

Em um experimento típico, 2,5 g (0,009 mol) do óleo vegetal de partida foram adicionados a 2,3 g (0,072 mol) de metanol e 0,5 g de catalisador (20 % em relação à massa base do óleo), com razão molar de 1:8 (um para oito) entre o óleo e o metanol e agitação em torno de 700 rpm. O tempo reacional consistiu de 90-180 minutos e temperatura entre 90 a 120 °C. Vale ressaltar que a hélice de agitação do reator é ajustável de acordo com o volume de reagentes usados para garantir uma perfeita homogeneização durante o processo reacional. O produto foi recuperado através da técnica de centrifugação com rotação de 2500 rpm, durante 20 minutos. O óleo esterificado foi submetido ao aquecimento de 100°C para eliminar resíduos de água e metanol. A Figura 38 mostra os produtos e subprodutos separados após a esterificação do material de partida.

Figura 38 – Processo de esterificação e transesterificação de óleos vegetais.

Fonte: Próprio autor.

O óleo esterificado foi caracterizado físico-quimicamente em termos de teor de ácidos graxos livres (SAGL) e desempenho catalítico dos catalisadores ácidos foi determinado em função do teor de AGL do óleo bruto ($\%AGL_{bruto}$) e do óleo esterificado ($\%AGL_{esterificado}$).O rendimento foi calculado através da seguinte equação:

$$Rendimento = \frac{\%AGL_{bruto} - \%AGl_{esterificado}}{\%AGL_{bruto}} \cdot 100 \qquad \text{Eq. (G)}$$

4.6.2 **Atividade catalítica dos catalisadores bifuncionais**

A reatividade dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos utilizados na obtenção de biodiesel a partir dos óleos *in natura* de polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*) foi avaliada empregando-se condições simultâneas de esterificação-transesterificação previamente otimizadas.

Em uma reação típica, 2,5 g (0,009 mol) do óleo vegetal de partida foram adicionados a 2,3 g (0,072 mol) de metanol e (0,25-0,37)g de catalisador (5-20% em relação à massa base do óleo), com razão molar de 1:8 (um para oito) entre o óleo e o metanol e agitação em torno de 700 rpm. O tempo reacional consistiu de 180 minutos e temperatura entre 120 °C. O produto foi recuperado através da técnica de centrifugação com rotação de 2500 rpm, durante 20 minutos. O éster metílico obtido foi submetido a aquecimento a 100°C para eliminar resíduos de água e metanol.

O biodiesel produzido foi analisado pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um equipamento da Agilent Technologies, modelo 1200, composto de bomba quaternária modelo G1311A, degasser modelo, G1379B, um auto injetor modelo G1329A de 40 µL e um detector VWD (Variable Wavelenght Detector), modelo G1314B a partir do qual os triglicerídeos (TAG), os diglicerídeos (DAG), os monoglicerídeos (MAG) e os ésteres metílicos (biodiesel) foram separados e quantificados.

As análises por CLAE foram realizados em uma coluna Agilent Eclipse XDB (Extra Dense Bonding) de 250 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro interno, com fase estacionária C18 (octadecilsílica) de 5 µm de tamanho de partícula com 100 Å de diâmetro de poro. Uma pré-coluna com esta fase estacionária C18 foi adaptada entre o injetor e a coluna de separação.

A fase móvel foi composta de metanol, 2-propanol e n-hexano. As fases foram filtradas em membranas de PTFE da Sartorius Biolab (Alemanha) com 0,45 µm de poro e 47 mm de diâmetro. O método empregado foi uma adaptação do método de Andrade, et al. (2011). A Tabela 5 mostra a composição do gradiente utilizada no decurso dos ensaios.

Tabela 5 – Gradiente para análise por CLAE em percentual de volume.

Tempo (min)	Gradientes utilizados (%)		
	Metanol	2-propanol	Hexano
0	98	1	1
20	1	49	49
22	98	1	1

Fonte: Lima, 2013.

O tempo total de corrida foi de 22 minutos. Todas as amostras foram filtradas em filtros descartáveis membrana PTFE da Hexis Científica com 0,45 µm de poro antes da injeção (5 µL). As amostras foram diluídas na proporção 1% (m/v) em 2-propanol. Cada amostra foi analisada em duplicata e os cromatogramas obtidos foram analisados e integrados com o auxílio do software Chemstation Agilent.

Uma curva de calibração foi construída com base em cinco concentrações diferentes a partir do padrão de biodiesel. O rendimento de ésteres metílicos foi determinado em termos percentagem, considerando-se o fator resposta obtido pela curva de calibração conforme mostra a equação a seguir (LIMA, 2013).

$$\mathrm{Re}\,n\dim ento = \frac{\Sigma AP_{Biodiesel} \times FR_{Biodiesel}}{\Sigma(AP \times FR)} \qquad \text{Eq(H)}$$

Onde, $\sum AP_{Biodiesel}$ é o somatório das áreas dos picos indicativos da presença de biodiesel, $FR_{Biodiesel}$ é o fator resposta dos picos indicativos da presença de biodiesel e ∑(AP x FR) é o somatório de todos os picos detectados durante a análise da amostra.

4.7 PARÂMETROS DE CONTROLE

Algumas melhorias podem ser implementadas e implantadas para a concepção, compreensão do meio reacional e do maior rendimento do processo simultâneo de esterificação-transesterificação de óleos vegetais contendo elevado teor de ácidos graxos livres para a obtenção de biodiesel por catálise heterogênea ácido-básica. Neste sentido, foram estudados alguns parâmetros de controle que

podem contribuir com a tecnologia de produção de biodiesel visando-se atingir a eficiência de produção otimizada, uma vez que não é recomendado o uso de matérias-primas com alto índice de acidez diretamente no processo de transesterificação tradicional. Com o intuito de simular o processo reacional bifuncional em escala de laboratório e determinar possíveis relações entre os itens de controle com o comportamento dos produtos obtidos no decurso do processo reacional foram investigados os seguintes parâmetros de controle: teste de lixiviação, teste em branco, desempenho catalítico das matrizes mesoporosas e teste de reusabilidade dos catalisadores ácido-básicos.

4.7.1 **Testes de lixiviação**

O fenômeno da lixiviação é indesejável nos processos de catálise heterogênea. A lixiviação é caracterizada pela perda de heterogeneidade de um catalisador, quando este em atividade se solubiliza no meio reacional. O teste de lixiviação consistiu na reação de 0,25 g de catalisador com 2,3 g (0,071mol) de metanol a 120°C durante 180 minutos. A mistura reacional foi filtrada e 1,5 g do passante foi colocado para reagir com 2,5 g (0,009 mol) de óleo vegetal nas mesmas condições supracitadas. O produto obtido foi analisado pela técnica CLAE. A Figura 39 mostra as etapas do processo de lixiviação.

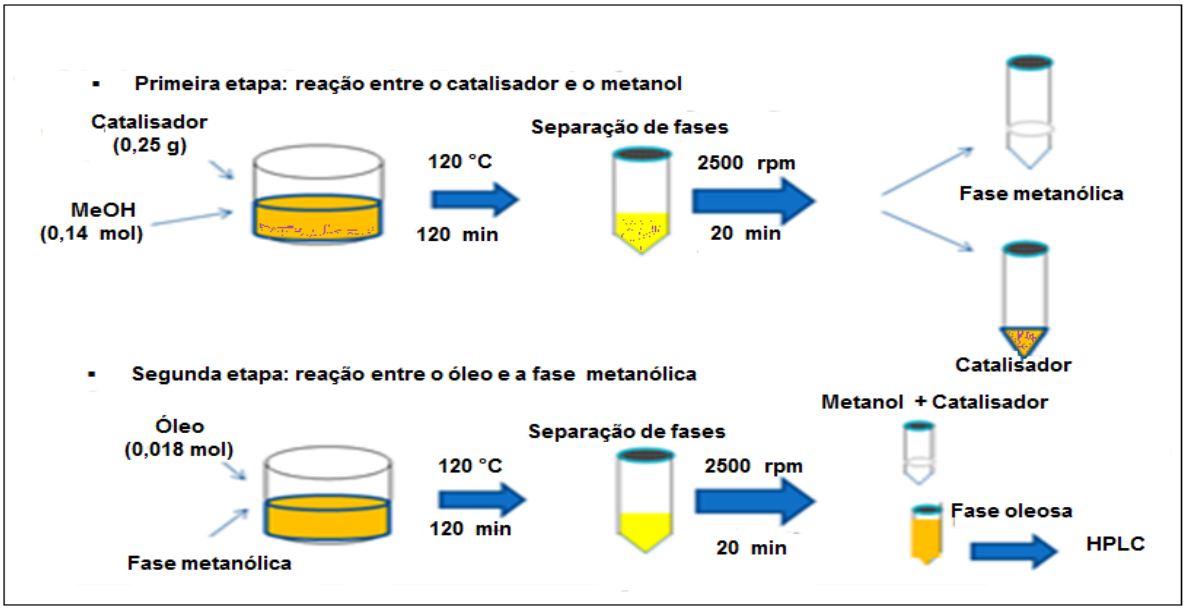


Figura 39 – Etapas do teste de lixiviação.

Fonte: Próprio autor.

4.7.2 **Teste em branco**

Testes em branco foram realizados nas mesmas condições operacionais da lixiviação. Em uma reação típica, de 2,5 g (0,009 mol) de óleo vegetal reagiu com 2,3 g (0,071mol) de metanol a 120°C durante 180 minutos sem a presença de um catalisador. A eficiência da esterificação foi medida com base na redução de AGL contidos no material de partida e a transesterificação pelo rendimento de biodiesel produzido.

4.7.3 **Desempenho catalítico das matrizes mesoporosas**

Foram realizados testes de esterificação-transesterificação usando a matriz mesoporosa como catalisador. Em um experimento típico, de 2,5g (0,009 mol) do óleo vegetal de partida foram adicionados a 2,3g (0,072 mol) de metanol e 0,5 g da matriz mesoporosa (20 % em relação à massa base do óleo), com razão molar de 1:8 (um para oito) entre o óleo e o metanol e agitação em torno de 700 rpm. O tempo reacional consistiu de 180 minutos e a uma temperatura de 120°C. O produto foi recuperado através da técnica de centrifugação com rotação de 2500 rpm, durante 20 minutos. O óleo esterificado foi submetido ao aquecimento de 100°C para eliminar resíduos de água e metanol. O produto obtido foi disponibilizado para determinação do teor de ácidos graxos livres por intermédio de análise titulométrica e quantificação de ésteres metílicos pela técnica de CLAE.

4.7.4 **Reuso dos catalisadores ácidos e básicos**

Os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos, separados por centrifugação foram lavados inicialmente com metanol e depois com n-hexano para remover possíveis compostos polares e apolares adsorvidos na superfície dos referidos catalisadores. Em seguida, foram secos a 80°C durante 4 horas. Os catalisadores bifuncionais foram submetidos às reações de esterificação-transesterificação nas mesmas condições operacionais iniciais do processo de reatividade catalítica para medição de sua capacidade de reusabilidade. A Figura 40 mostra o fluxograma do processo de reusabilidade dos referidos catalisadores.

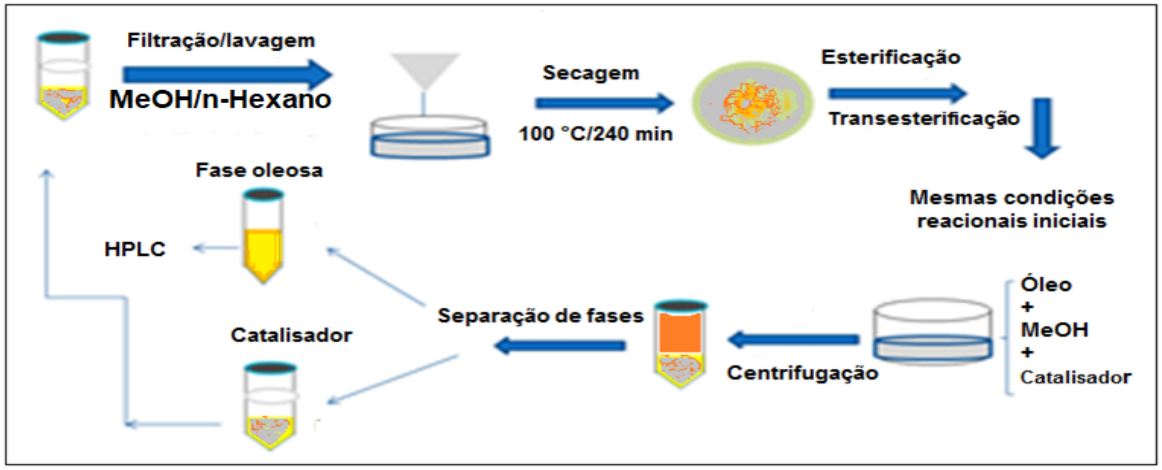


Figura 40 – Esquema do processo de reuso dos catalisadores heterogêneos.

Fonte: Próprio autor.

4.7.5 **Transesterificação de óleo esterificado por catálise heterogênea básica**

Uma amostra de óleo vegetal previamente esterificado com sucesso foi submetida ao processo de transesterificação conduzida por catálise heterogênea básica. Em uma reação típica, de 2,5 g do óleo (0,009mol) reagiu com 2,3 g de metanol (0,0072 mol) cuja razão molar foi de 1:8 (massa do óleo/massa de MeOH), 0,5 g de catalisador (20% em relação à massa base do óleo). O catalisador básico utilizado nesta etapa foi suportado com sílica gel e funcionalizado com o aminocomposto, 3-aminoquinuclidina (SG-3AQ). O sistema reacional foi aquecido a 120°C, durante 180 minutos e mantido em agitação constante de 700 rpm. O biodiesel formado foi separado por centrifugação e quantificado pela técnica de CLAE.

5 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS

5.1.1 **Análise elementar**

O estudo da ancoragem de organocompostos em um suporte mesoestruturado por intermédio da técnica de análise elementar (CHNS) possibilita a quantificação dos grupos presentes na sílica por unidade de massa no suporte. A partir de resultados prévios da percentagem de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) são determinados os graus de funcionalização dos referidos constituintes químicos. Entretanto, é preciso ter cautela na interpretação dos dados obtidos para não incorrer em erros. A percentagem de hidrogênio, por exemplo, está sujeita a sofrer influências do teor de água, ao longo da determinação do grau de funcionalidade do carbono (GFC), grupos alcóxidos não hidrolisados ou advindos do surfactante residual não removido completamente na etapa de extração alcóolica podem induzir a erros no resultado final. Nesse sentido, o grau de funcionalização mais seguro e confiável é o resultante da análise elementar do nitrogênio e enxofre respectivamente (COSTA, 2012).

A Tabela 6 mostra os resultados de análise elementar, o grau de funcionalização de sítios ácidos ($GFS_{acd.}$) e básicos ($GFS_{basic.}$), além das relações molares entre carbono, nitrogênio e enxofre em termos teóricos e experimentais revelados para os catalisadores bifuncionais. As análises elementares e as titulações de Boehm permitiram quantificar a incorporação dos organocompostos e a acidez dos catalisadores bifuncionais. O teor de enxofre foi calculado a partir da quantidade de grupos sulfônicos incorporados nos suportes mesoporosos, os quais foram determinados através da técnica de ICP-OES. Já o grau de funcionalização ácido e básico foram obtidos pela titulação de Boehm e pela análise elementar de nitrogênio respectivamente.

Na Tabela 6 observou-se que as relações molares entre carbono e nitrogênio (C/N) e entre carbono e enxofre (C/S) quer sejam a nível teórico, quer sejam a nível experimental apresentaram divergências bem significativas, possivelmente em decorrência do método de extração dos surfactantes não ter sido tão eficaz quanto planejado durante a síntese dos catalisadores gerando resíduos e grupos metóxi e etóxi não hidrolisados. Quanto maior a quantidade de surfactante remanescente da

formação de mesoporosos menor é a quantidade de sítios ativos impregnados na matriz mesoporosa e, consequentemente menor será sua atividade catalítica. O refrigerante de refluxo aquecido a 100 °C contendo etanol e HCl dissolvido não foi suficiente para a extração dos tensoativo em sua totalidade.

A remoção dos agentes direcionadores de estrutura (CTAB e Pluronic P123) utilizados nas sínteses dos catalisadores bifuncionais ácido-básicos não foi realizada por calcinação (temperatura elevada) para evitar colapso total ou parcial das estruturas. Alguns estudos realizados, visando a remoção dos tensoativo sem causar colapso nas estruturas mesoporosas já foram listados na literatura química. Em 1992, Whitehust estudou a extração do CTAB com etanol (solvente polar) juntamente com HCl (ácido de Brönsted) dissolvido. Uma baixa eficiência na remoção do tensoativo da MCM-41 utilizando solvente foi observada por Hitz e Prins em 1997. Keene et al.(1998), relataram que 90% do agente direcionador contido nos poros da MCM-41 foram removidos com metanol modificado com CO_2 supercrítico com pressão de 35 Mpa. Xiao-Bing et al. (2003), conseguiram remover 92,4% do CTAB utilizando como co-solvente o metanol e diclorometano com o CO_2 supercrítico impondo uma pressão de 15 Mpa.

Tabela 6 – Análise elementar, grau de funcionalização e relação centesimal obtida para os catalisadores bifuncionais.

Catalisadores bifuncionais	Análise elementar (%)				Propriedades ácido-básicas		Relações centesimais			
							Teórica		Real (experimental)	
	C	H	N	S	GFS_{basic} (mmol/g de catalisador)	GFS_{acid} (mmol/g de catalisador)	C/N	C/S	C/N	C/S
pr-HSO_3/MCM-41/TBD	19,84	5,70	0,59	2,11	0,14	0,72	3,71	4,87	33,62	9,40
pr-HSO_3/MCM-41/NH_2	12,62	3,65	0,44	4,19	0,31	0,62	5,15	2,25	28,68	3,0
pr-HSO_3/MCM-41/PPZ	25,57	5,01	0,38	2,08	0,13	0,67	4,29	3,77	67,29	12,29
pr-HSO_3/SBA-15/TBD	33,44	6,68	1,63	1,92	0,40	0,48	3,71	4,87	83,6	17,40
pr-HSO_3/SBA-15/NH_2	20,43	4,47	0,20	5,60	0,14	0,41	5,15	2,25	146,0	8,17
pr-HSO_3/SBA-15/PPZ	12,96	4,85	0,99	5,2	0,35	0,52	4,29	3,75	37,02	2,49

Fonte: Próprio autor.

Legenda:

C: carbono, H: hidrogênio, N: nitrogênio, S: enxofre, C/N: relação entre carbono e enxofre, C/S: relação entre carbono e enxofre, $GFS_{bas.}$: grau de funcionalização de sítios básicos e $GFS_{acid.}$: grau de funcionalização de sítios ácidos.

5.1.2 **Propriedades texturais**

As propriedades texturais e diâmetro médio de poros das sílicas mesoestruturadas, MCM-41 pura e SBA-15 pura, modificadas com organocompostos estão listadas nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Os suportes, MCM-41 e SBA-15, apresentaram área superficial específica (δ_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_{pBJH}) em conformidade com os dados publicados na literatura (MELERO et al., 2009; CAI, WANG e HAN, 2011; ZUO et al., 2012; e XIE, YANG e MINGLIANG, 2014). A Tabela 7 mostra as propriedades texturais dos catalisadores suportados em MCM-41 e a Tabela 8 as propriedades texturais dos catalisadores suportados com SBA-15.

Tabela 7 – Propriedades texturais dos catalisadores ácido-básicos suportados com MCM-41.

Amostras	Propriedades texturais		
	$\delta_{BET}(m^2.g^{-1})$	$V_p(cm^3.g^{-1})$	$D_{pBJH}(nm)$
MCM-41 pura	**1134,0**	**1,0**	**2,0**
pr-HSO_3/MCM-41/TBD	**33,0**	**0,06**	**7,0**
pr-HSO_3/MCM-41/NH_2	**21,0**	**0,02**	**6,5**
pr-HSO_3/MCM-41/PPZ	**114,0**	**0,12**	**4,0**

Fonte: próprio autor.

Tabela 8 – Propriedades texturais dos catalisadores ácido-básicos suportados com SBA-15.

Amostras	Propriedades texturais		
	$\delta_{BET}(m^2.g^{-1})$	$V_p(cm^3.g^{-1})$	$D_{pBJH}(nm)$
SBA-15 pura	**630,0**	**0,46**	**5,2**
pr-HSO_3/SBA-15/TBD	**0,7**	**0,3**	**2,6**
pr-HSO_3/SBA-15/NH_2	**113,0**	**0,16**	**5,1**
pr-HSO_3/SBA-15/PPZ	**54,1**	**0,08**	**5,4**

Fonte: próprio autor.

Legenda:
δ_{BET}: área superficial, V_p: volume de poros e $D_{pBJH:}$ diâmetro de poros.

Nas Tabelas 7 e 8 após a funcionalização do ácido propilsulfônico (pr-HSO_3) e dos aminocompostos (TBD, NH_2 e PPZ) nos suportes dos catalisadores ácido-básicos observou-se uma redução na área superficial específica, no volume dos poros e elevação do diâmetro dos poros quando comparados com o perfil dos suportes. O leve aumento do tamanho médio dos poros ainda se encontra na faixa de materiais mesoporosos (2<poros< 50 nm). A caracterização por SAXS, que será mostrada adiante, confirmou que a estrutura mesoporosa dos catalisadores se manteve.

A adição do surfactante nas paredes dos suportes e o aquecimento durante a hidrólise da sílica possivelmente ocasionou uma retração das paredes fechando os microporos e com o ancoramento dos organocompostos, parte dos mesoporos é preenchido consequentemente, a área superficial específica e o volume de poros diminuem. Quando a etapa de envelhecimento é conduzida sob altas temperaturas pode ocorrer destruição dos mesoporos e surgimento de poros com tamanho maior e redução da área superficial específica (WU e TATSUMI, 2002). Os resultados texturais revelados nos permitiram inferir que os suportes MCM-41 e SBA-15 foram de fato impregnados com os organocompostos.

5.1.3 **Espalhamento de raios X a baixo ângulo**

A qualidade e o ordenamento estrutural dos suportes das sílicas mesoporosas, MCM-41 pura e SBA-15 pura, em comparação com seus respectivos catalisadores bifuncionais ácido-básicos foram investigados pela técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).

A Figura 41 mostra os resultados de SAXS do grupo de espaço, GE:P6mm de estrutura hexagonal revelados para os catalisadores suportados com MCM-41.

O padrão de SAXS da matriz mesoporosa MCM-41 pura exibiu um sinal intenso em 2θ=2,43° atribuído ao plano cristalográfico [100] e dois pequenos sinais em 2θ=4,25°e 2θ=5,00° alusivos aos planos [110] e [200] respectivamente. Por outro lado, os catalisadores ácido-básicos, pr-HSO_3/MCM-41/TBD, pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 e pr-HSO_3/MCM-41/PPZ revelaram sinais de ruídos principalmente para o plano [110] que apresentou baixíssima intensidade. O catalisador pr-HSO_3/MCM-41/TBD exibiu sinais em 2θ=2,41 ° e 2θ=5,00° atribuídos aos planos [100] e [200]. Para o catalisador pr-HSO_3/MCM-41/NH_2, foram observados os sinais em 2θ=2,31° para o plano [100] e 2θ=4,90° para o plano [200]. Já o catalisador pr-HSO_3/MCM-41/PPZ

apresentou padrões de SAXS em 2θ=2,40° e 2θ=4,85° alusivos aos planos cristalográficos [100] e [200]. Comparando-se os resultados obtidos para os catalisadores bifuncionais notou-se que o pr-HSO_3/MCM-41/TBD tem estrutura hexagonal menos ordenada em relação à matriz mesoporosa e aos demais catalisadores.

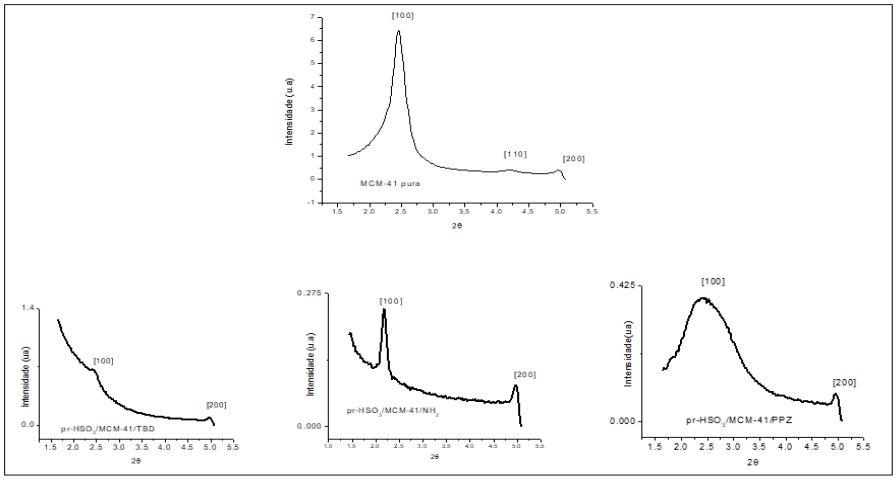


Figura 41 – Padrões de SAXS para catalisadores suportados com MCM-41.

Fonte: Próprio autor

O comportamento revelado neste trabalho para os catalisadores suportados com MCM-41 assemelhou-se aos publicados por Trindade, Rey e Brochsztain (2012). Eles modificaram a MCM-41 e a SBA-15 com semicondutores orgânicos do tipo piromelitimida e naftalenodiimida com sucesso. Também Zuo et al. (2013), funcionalizaram SBA-15 com ácido para processamento de biodiesel por transesterificação assistida por micro-ondas a partir do óleo de soja com 1-butanol. Os sinais de SAXS obtidos neste estudo são característicos de materiais com estrutura hexagonal de longo alcance.

A matriz mesoporosa SBA-15 pura revelou dois picos de reflexão em 2θ=0,77° e 2θ=5,00° atribuídos aos planos cristalográficos [100] e [200]. A região relativa ao plano [110] apresentou sinais de baixíssima intensidade. Os catalisadores bifuncionais ácido-básicos suportados com SBA-15 apresentaram sinais indicativos dos planos [100], [110] e [200], característicos do arranjo hexagonal dos poros de materiais mesoestruturados de longo alcance como mostra a Figura 42.

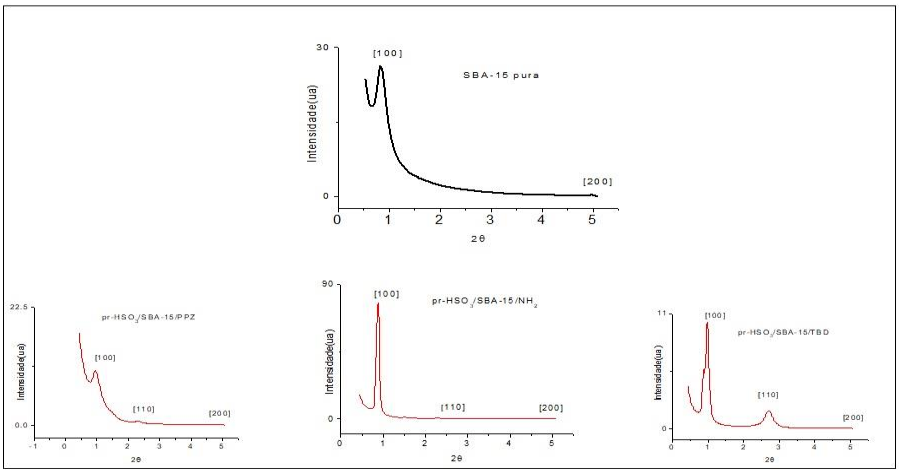


Figura 42 – Padrões de SAXS para catalisadores suportados com SBA-15.

Fonte: Próprio autor

A Tabela 9 mostra os principais parâmetros cristalográficos para os catalisadores bifuncionais suportados com MCM-41 e com SBA-15.

Tabela 9 Parâmetros cristalográficos dos catalisadores bifuncionais ácido-básicos.

Materiais	Parâmetros cristalográficos			
	2θ	d_{hkl}(nm)	$a_{0\ (nm)}$	Wt(nm)
MCM-41 pura	2,43	1,82	4,20	2,20
pr-HSO_3/MCM-41/TBD	2,41	1,83	4,22	2,77
pr-HSO_3/MCM-41/NH_2	2,36	1,87	4,32	2,’80
pr-HSO_3/MCM-41/PPZ	2,38	1,85	4,28	0,280
SBA-15 pura	0,77	5,73	13,23	8,03
pr-HSO_3/SBA-15/TBD	0,87	5,07	11,71	9,11
pr-HSO_3/SBA-15/NH_2	0,88	5,01	11,58	6,48
pr-HSO_3/SBA-15/PPZ	0,94	4,69	10,84	5,44

Legenda:

Θ= ângulo de incidência; d_{hkl}= espaçamento entre planos medido a partir de baixo ângulo de difração de raios-X; a_0= parâmetro de rede e Wt= espessura da parede do poro.

Fonte: Próprio autor.

Os ângulos de incidência (2θ) dos catalisadores bifuncionais suportados com MCM-41foram deslocados para valores menores quando comparados com a matriz mesoporosa. Com isto, a distância entre os planos d_{100}(d=λ/2senθ) dos poros e o

parâmetro de rede a_0 ($a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$) aumentaram. Também ocorreu a tendência de crescimento da espessura da parede dos poros, exceto do catalisador pr-HSO_3/SBA-15/PPZ. Estes aumentos podem ser atribuídos ao condensamento dos poros da matriz mesoporosa em função da adição dos organocompostos no decurso da síntese desses materiais.

Os sinais de SAXS em 2θ para os catalisadores bifuncionais deslocaram-se para ângulos ligeiramente superiores: pr-HSO_3/SBA-15/TBD (2θ=0,87°), pr-HSO_3/SBA-15/NH_2 (2θ=0,87°), pr-HSO_3/SBA-15/PPZ (2θ=0,94°) quando comparados com o ângulo revelado para a matriz SBA-15 pura (2θ=0,77°) resultando na redução no espaçamento interplanar (d_{100}).

Comparando-se os resultados obtidos nas Tabelas 6, 7 e 8 com as Figuras 39 e 40 notaram-se que após a funcionalização dos suportes com os organocompostos não ocorreu modificação significante na célula unitária (d_{100}) das matrizes mesoporosas indicando que houve a funcionalização dos organocompostos nas matrizes mesoporosas, no entanto, a área superficial específica e o volume de poros dos catalisadores diminuíram possivelmente devido ao preenchimento de parte dos mesoporos a partir da impregnação dos organocompostos (Zuo et al., 2013).

5.1.4 **Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

As Figuras 43 e 44 ilustram os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para os suportes mesoporosos, MCM-41 pura e SBA-15 pura, em comparação com seus respectivos catalisadores bifuncionais formados pelo ancoramento do ácido propilsulfônico (pr-HSO_3) e dos aminocompostos, tais como guanidina do tipo TBD (1,5,7 triazabiciclo [4,4,0] dec-5-ene), (3-aminopropil) trietoxissilano (APTS) e piperazina (1,4-diazacyclohexano).

Na Figura 43, alusiva ao suporte MCM-41 puro e seus respectivos catalisadores bifuncionais (pr-HSO_3/MCM-41/TBD, pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 e pr-HSO_3/MCM-41/PPZ) observou-se que quatro bandas de absorção em 1634 cm^{-1} foram detectadas para todas as amostras. Tais bandas são características da presença de água adsorvida nos referidos materiais. Além disso, revelaram também bandas de absorção na faixa de 3252-3421 cm^{-1} atribuídas ao alongamento da vibração de OH indicativo do grupamento silanol (Si-OH). Geralmente, os sítios ativos de Si-OH interagem quimicamente com os reagentes de sililação no decurso da reação de condensação do suporte mesoporoso. A partir da impregnação do

ácido sulfônico e dos aminocompostos (guanidina, aminopropil e piperazina) as bandas atribuídas à ligação OH revelaram baixa intensidade indicando que os grupos SI-OH reagiram com os grupamentos funcionais ancorados originando os catalisadores ácido-básicos (bifuncionais). Foram encontradas para estes materiais bandas de absorção de baixa intensidade no intervalo de 3185 a 3162 cm^{-1} alusivas ao estiramento da ligação N-H. Embora a absorção destas bandas esteja na mesma região da ligação O-H, apresentaram-se fracas possivelmente por não estar associada com ligação de hidrogênio quando comparadas com as bandas do grupamento O-H do suporte mesoporoso. Os catalisadores bifuncionais mostraram bandas de absorção no IV (infravermelho) entre 1480 e 1468 cm^{-1} atribuídas à vibração C-N. A presença de bandas de absorção observadas em 1400 cm^{-1} foi atribuída ao grupamento SO_2, confirmando assim, a incorporação do ácido propilsulfônico Também revelaram três bandas em torno de 2853 cm^{-1} características da ligação N-CH_2 e na faixa de 2932-2924 cm^{-1} devido à vibração simétrica e assimétrica do surfactante que não foi eliminado completamente no decurso da sua extração. A presença destas bandas nos permite inferir que a incorporação dos organocompostos sobre o suporte mesoporoso foi bem sucedida e pode ser comprovados pelos resultados obtidos ao longo dos ensaios de RMN no estado sólido.

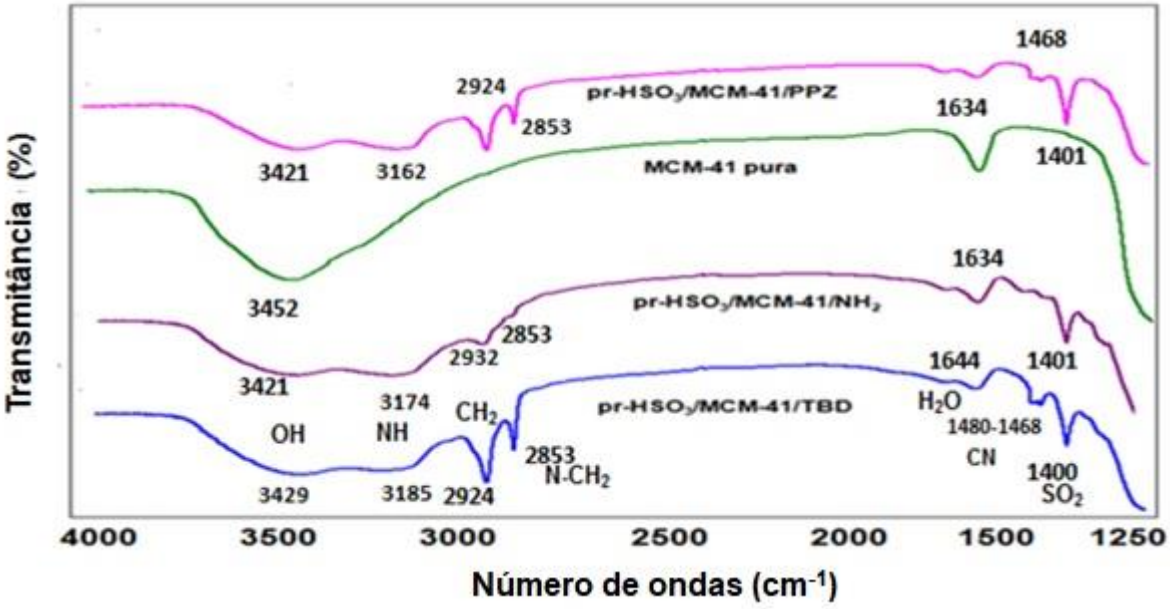


Figura 43 – Espectros de absorção no IV dos catalisadores suportados com MCM-41

Fonte: Próprio autor.

Os espectros de FTIR revelados para o suporte SBA-15 pura e seus respectivos catalisadores bifuncionais funcionalizados com ácido sulfônico e aminocompostos são ilustrados na Figura 44.

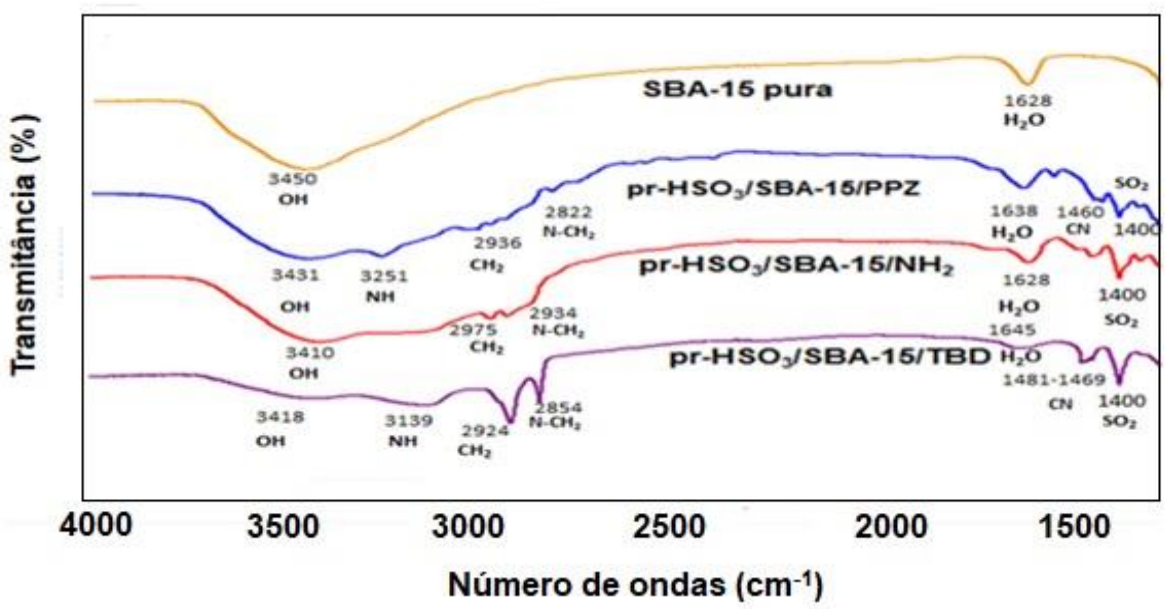


Figura 44 – Espectros de absorção no IV para catalisadores suportados com SBA-15

Fonte: Próprio autor.

Todos os materiais apresentaram bandas de absorção entre 1645-1628 cm^{-1} oriundas de moléculas de água adsorvidas na superfície dos catalisadores e bandas na faixa 3450-3418 cm^{-1} correspondentes ao estiramento das ligações de Si-OH condensadas presentes na rede dos materiais estudados. Nos catalisadores ácido-básicos observaram-se a presença de bandas de absorção em 1400 cm^{-1} atribuída ao grupamento SO_2, confirmando assim, a incorporação do ácido propilsulfônico. Bandas de estiramento de C-N foram observados entre 1481 a 1469 cm^{-1} e em 2854 a 2822 cm^{-1} associados à ligação N-CH_2. Bandas atribuídas à ligação –CH_2 foram observadas no intervalo de 2975 a 2924 cm^{-1} indicativo da presença de surfactante e bandas típicas da ligação N-H foram observadas entre 3251 e 3139 cm^{-1}. Tais absorções na região do IV confirmam a impregnação das aminas nos catalisadores ácido-básicos suportados com SBA-15.

Sanaeishoar, Sabbaghan e Mohave (2015), funcionalizaram com sucesso amostras micro e mesoporosas de MCM-41 usando líquidos iônicos. Em 2015, Xie, Yang e Mingliang sintetizaram um catalisador básico suportado com SBA-15, ancorado diciclo hexil octilguanidina e Shang et al. (2010), produziram catalisadores

ácido-básicos por co-condensação suportados com MCM-41, ancorados com ácido sulfônico e aminopropil e obtiveram resultados semelhantes aos resultados supracitados.

Em resumo, todos os materiais apresentaram bandas de absorção entre 1645-1628 cm^{-1} oriundas de moléculas de água adsorvidas e picos na faixa 3450-3418 cm^{-1} correspondentes ao estiramento das ligações de Si-OH presentes na superfície dos materiais estudados. Nos catalisadores ácido-básicos observou-se a presença de bandas de absorção em 1400 cm^{-1} atribuída ao grupamento SO_2, indicativo da incorporação do ácido propilsulfônico. Picos de estiramento de C-N foram observados entre 1481 a 1469 cm^{-1} e em 2854 a 2822 cm^{-1} associados à ligação N-CH_2. Bandas atribuídas à ligação –CH_2 foram observadas no intervalo de 2975 a 2924 cm^{-1} e bandas típicas da ligação N-H foram observadas entre 3251 e 3139 cm^{-1}. Tais absorções na região do IV confirmam a impregnação das aminas nos catalisadores ácido-básicos suportados com SBA-15.

5.1.5 **Ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{29}Si e ^{13}C**

A técnica de RMN de sólidos de ^{29}Si foi utilizada para investigar o ambiente químico do silício na MCM-41 pura e SBA-15 pura bem como nos catalisadores ancorados com pr-HSO_3 e com aminocompostos (guanidina, aminopropil e piperazina).

Na Figura 45, nota-se que a matriz MCM-41 pura, apresentou sinais característicos de estruturas do tipo Q^2 (-91 ppm), Q^3 (-100 ppm) e Q^4 (-110 ppm). Sendo que o sítio Q^3 se apresentou em maior intensidade indicativo da reatividade da MCM-41 pura ser conduzida pelo grupo silanol, $Si(OSi)_3OH$. Comportamento análogo foi detectado para a matriz SBA-15 pura ao revelar Q^2 em -92 ppm, Q^3 em -101 ppm e Q^4 em -112 ppm. As unidades estruturais $Q^4[Si(OSi)_4]$ representam tetraedros de SiO_4 interligados no interior das paredes dos mesoporos, ao passo que as unidades $Q^2[Si(OSi)_2(OH)_2]$ e $Q^3[Si(OSi)_3OH]$ são unidades estruturais associadas com grupos silanóis presentes na superfície do material.

Comparando-se os espectros revelados para a MCM-41 pura com os espectros dos catalisadores, pr-HSO_3/MCM-41/TBD, pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 e pr-HSO_3/MCM-41/PPZ observou-se um pequeno deslocamento dos grupos SiOH (Q^2 e Q^3), diminuição dos sítios Q^2, aumento dos sítios Q^4 e surgimento de sinais

atribuídos às ligações covalentes entre C-Si representados pelos sítios ativos T^3 [C-$Si(OSi)_2OH$] entre (-67e -68) ppm e T^2 [C-$Si(OSi)_3$] entre (-58 e -60) ppm. Quando comparados, os espectros dos catalisadores bifuncionais, pr-HSO_3/SBA-15/TBD, pr-HSO_3/SBA-15/NH_2 e pr-HSO_3/SBA-15/PPZ com os espectros da matriz SBA-15 pura observa-se redução dos sítios ativos Q^3, pequeno deslocamento do sítio Q^2 do pr-HSO_3/SBA-15/NH_2 , além, do surgimento de ligações C-Si atribuídas aos sítios T^2 em -58 ppm e sítios ativos T^3 em -67 ppm. Vale ressaltar que o catalisador pr-HSO_3/SBA-15/PPZ apresentou baixa ancoragem na superfície da sílica dificultando o surgimento de picos alusivos aos sítios ativos do tipo Q e T respectivamente.

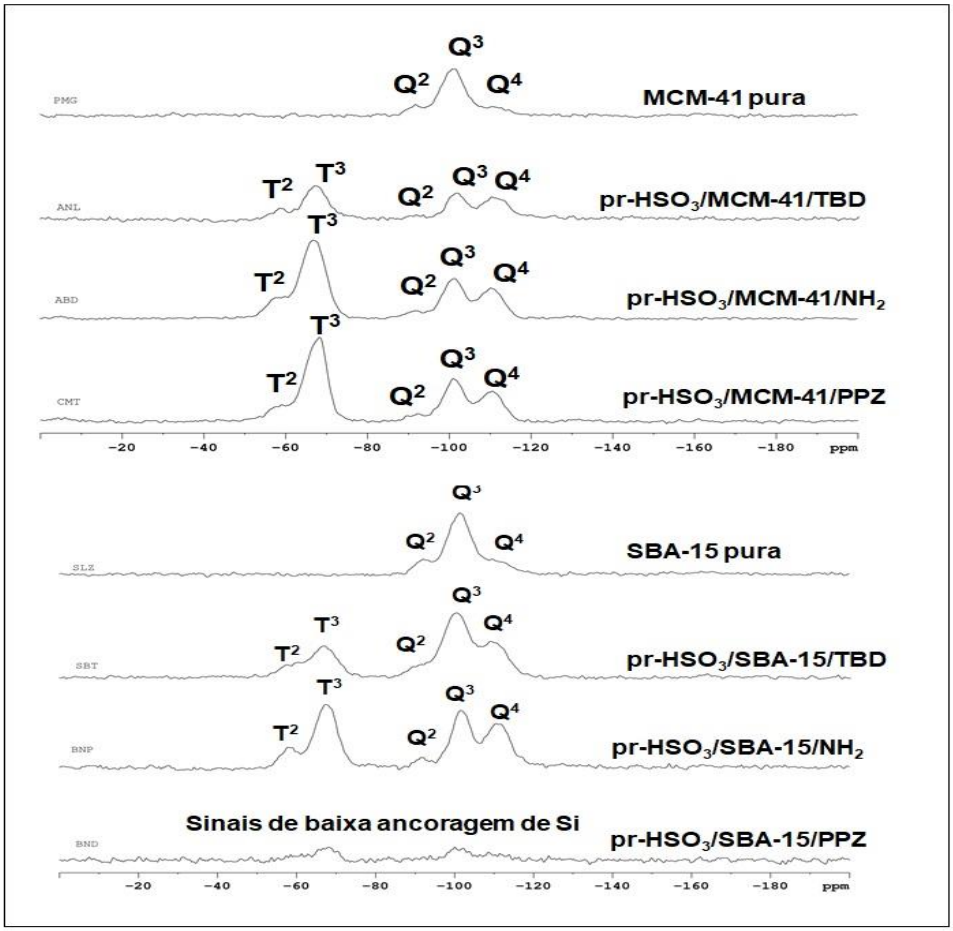


Figura 45 – Espectros de RMN-CPMAS de ^{29}Si dos catalisadores bifuncionais.

Fonte: Próprio autor

O comportamento ora apresentado pelos catalisadores bifuncionais nos permitiu inferir que o processo de impregnação do ácido propilsulfônico (pr-HSO_3) e dos aminocompostos, guanidina (TBD), aminopropil (NH_2) e piperazina (PPZ)

influenciaram na remoção dos grupos silanóis (SiOH) livres e no surgimento de ligações covalentes na estrutura dos catalisadores sintetizados. Tais espectros encontrados na caracterização dos suportes MCM-41 e SBA-15 modificados com organocompostos revelaram semelhanças com os trabalhos publicados por Melero et al. (2010), por Cai, Hua e Jinyu (2011), por Shang et al.(2010) e por Morales et al.(2011) ao sintetizarem sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 e do tipo MCM-41 por co-condensação. Também caracterizaram os referidos materiais mesoestruturados por RMN ^{29}Si e observaram picos semelhantes aos apresentados na Figura 43, exceto para o catalisador funcionalizado com ácido sulfônico e piperazina, pr-HSO_3/SB-15/PPZ.

Comparando-se os resultados revelados ao longo das análises texturais e diâmetro de poros com os resultados obtidos por intermédio da técnica de RMN-CPMAS de ^{29}Si para os catalisadores bifuncionais, pode-se inferir que a diminuição das unidades estruturais Q^2 e Q^3 foi em decorrência da redução da área superficial específica e do volume de poros e que o aumento na intensidade da unidade Q^4 foi atribuído ao aumento do diâmetro médio de poros devido a impregnação dos organocompostos nas matrizes mesoporosas durante a síntese dos catalisadores bifuncionais ácido-básicos.

A elucidação sobre a eficiência da remoção dos surfactantes, CTAB e P123, a presença de grupos organofuncionais (ácido propilsulfônico, guanidina, aminopropil e piperazina) e o rastreamento da oxidação de grupos propil tiol (pr-SH) a ácido propil sulfônico (pr-HSO_3) dos catalisadores bifuncionais suportados com sílicas mesoporosas, MCM-41 e SBA-15, foi realizada através da técnica de RMN-CPMAS de ^{13}C. A Figura 44 mostra os espectros dos catalisadores bifuncionais suportados com MCM-41.

Os sinais dos catalisadores, pr-HSO_3/MCM-41/TBD e pr-HSO_3/MCM-41/PPZ fazem alusão aos picos dos carbonos presentes na cadeia do ácido propilsulfônico e da estrutura cíclica da guanidina (TBD) e da piperazina (PPZ). Segundo Lima (2013), em ambientes magnéticos quimicamente idênticos de uma molécula, frequentemente, são exibidos os mesmos deslocamentos químicos, os quais são equivalentes quimicamente. Nesse sentido, os carbonos da estrutura cíclica da guanidina (TBD) e da piperazina (PPZ) foram identificados. Para o catalisador, pr-HSO_3/MCM-41/TBD, foram identificados os seguintes sinais, a saber:

a) o pico em 11 ppm foi atribuído ao carbono metileno, C_1, ligado diretamente ao átomo de silício;

b) aos carbonos secundários, C1 (18 ppm) e C_1 (38 ppm) foram atribuídas às ligações CH_2 da cadeia propil;

c) O pico revelado em 53 ppm foi atribuído ao carbono mais blindado, C_3, assintótico do HSO_3;

d) o sinal detectado em 38 ppm foi atribuído ao carbono primário, C_4, da cadeia propil ligado diretamente ao átomo de nitrogênio (mais eletronegativo);

e) aos carbonos, C_5, C_6 e C_7 da estrutura cíclica da guanidina (TBD) e aos resíduos do surfactante (CTAB) não removidos durante a etapa de extração etanólica foi atribuído o pico mais intenso identificado em 30 ppm;

f) aos picos detectados em 26 e 32 ppm foram atribuídos aos carbonos 6 e 7 da cadeia cíclica da TBD;

g) o carbono C_8, sofreu maior deslocamento químico devido estar ligado diretamente aos três átomos de nitrogênio da cadeia cíclica da TBD. A este carbono foi atribuído o pico detectado em 67 ppm;

h) a pequena ressonância revelada em 22 ppm foi atribuída ao surfactante residual, CTAB, não removido completamente na etapa de extração etanólica no decurso da síntese do referido catalisador.

A incorporação de aminocompostos e do ácido sulfônico foram confirmadas nos ensaios de RMN-CPMAS de ^{13}C para o catalisador, pr-HSO_3/MCM-41/NH_2. Os sinais em 11ppm e 30 ppm foram atribuídos ao carbono metileno, C_1, ligado diretamente ao átomo de silício. Os sinais identificados em 18 e 42 ppm foram atribuídos ao carbono secundários, C_2 , formador das ligações CH_2 na cadeia propil. O pico em 53 ppm alusivo ao carbono, C_3, mais blindado e assintótico do HSO_3 também é mostrado na Figura 46. O sinal revelado em 64 ppm foi atribuído ao carbono primário, C_4, menos blindado, ligado diretamente ao átomo de nitrogênio que é o mais eletronegativo. Um pequeno sinal em 21 ppm foi detectado em face da presença de resíduos do surfactante, CTAB, indicando que a remoção do tensoativo não foi completa. (TSAI et al., 2011).

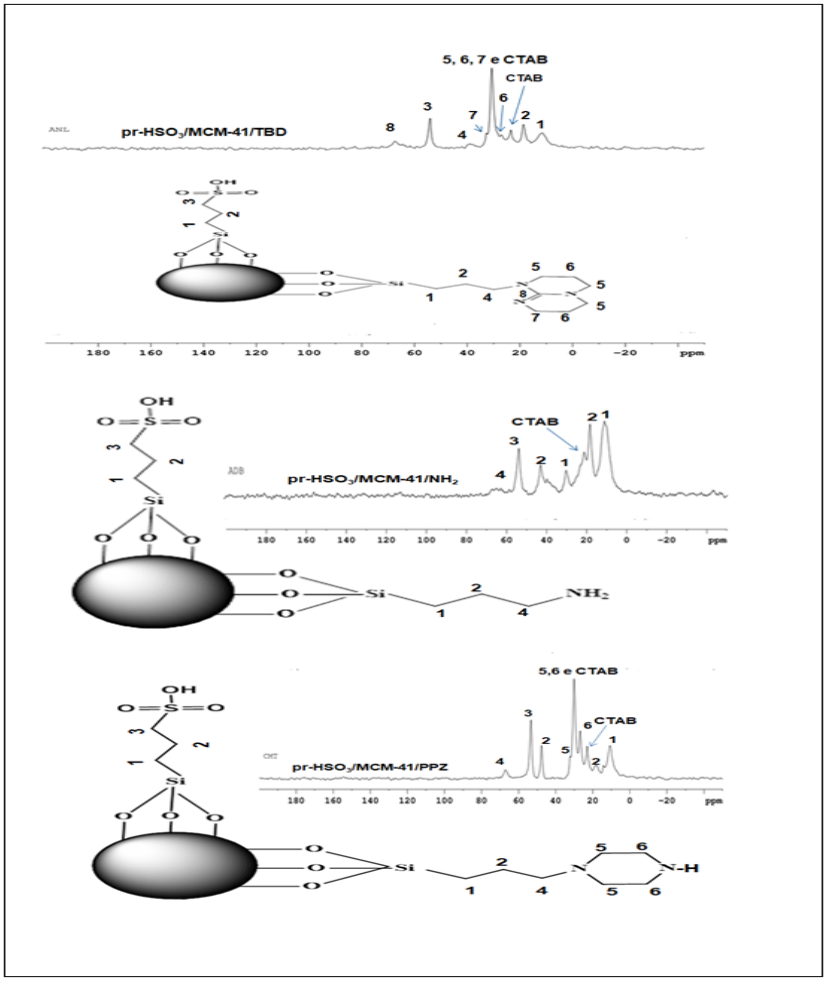


Figura 46 – Espectros de RMN-CPMAS de ^{13}C obtidos para catalisadores à base de MCM-41.

Fonte: Próprio autor.

Para o catalisador pr-HSO_3/MCM-41/PPZ, o sinal revelado em 11 ppm foi atribuído aos carbonos metilenos, C_1, mais blindados e ligados diretamente aos átomos de silício. O sinal em 18 ppm refere-se aos carbonos secundários, C_2, formadores das cadeias propílicas. O pico detectado em 53 ppm foi atribuído ao carbono, C_3, mais blindado e assintótico do grupamento HSO_3. Por outro lado, o sinal em 67 ppm se refere ao carbono menos blindado,C_4, ligado ao elemento mais eletronegativo, o nitrogênio. Foi observada pequena banda adicional em 23 ppm atribuída ao CTAB residual não removido completamente no decorrer da síntese do pr-HSO_3/MCM-41/PPZ. No que se refere à extração etanólica em ebulição do surfactante, tal resultado era previsto, pois segundo Meynen, Cool e Vansant (2009) dificilmente o tensoativo é extraído completamente e a condensação do material se

torna limitada. Consequentemente, uma menor estabilidade térmica e estrutural e surgimento de fase amorfa são inevitáveis. Os sinais identificados em 32 e 26 ppm foram atribuídos aos carbonos, C_5 e C_6 ligados diretamente aos átomos de nitrogênio da estrutura cíclica da piperazina. O pico mais intenso detectado em 30 ppm foi atribuídos aos carbonos C_5, C_6 e ao surfactante residual não removido completamente durante a extração etanólica.

A Figura 47 mostra os espectros de RMN-CPMAS de ^{13}C no estado sólido para os catalisadores bifuncionais suportados em SBA-15.

Para o pr-HSO_3/SBA-15/TBD observou-se três sinais em 12, 14 e 54 ppm atribuídos aos carbonos formadores da cadeia propil, quais sejam: o carbono metileno, C_1, ligado diretamente ao átomo de silício; o carbono secundário, C_2 e o carbono primário, C_3, mais blindado e assintótico do grupamento HSO_3.

O sinal em 23 ppm foi atribuído aos resíduos do surfactante P123 não removidos durante a etapa de extração etanólica. O pico revelado em 27 ppm foi ao carbono C_6 da cadeia cíclica da guanidina. O sinal detectado em 30 ppm mais intenso, foi atribuído aos carbonos C_5 e C_7 ligados diretamente a átomos de nitrogênio presentes na cadeia cíclica da guanidina e aos resíduos de P123. Ao carbono C_4 da cadeia propil ligado diretamente ao átomo de nitrogênio foi atribuído o pico revelado em 32 ppm. Finalmente, o carbono C_8 da cadeia cíclica da guanidina ligado diretamente aos três átomos de nitrogênio (mais eletronegativo) foi revelado o pico em 67 ppm em face de ter sofrido maior deslocamento químico.

Os espectros de RMN-CPMAS de ^{13}C referentes ao pr-HSO_3/SBA-15/NH_2 revelou dois picos em torno de 10 e de 21 ppm alusivos ao carbono metileno, C_1, ligado diretamente ao átomo de silício e a resíduos do surfactante, os sinais em 18 e 42 ppm foram associados aos carbonos secundários, C_2 , formadores da cadeia propil e a resíduos do surfactante. O pico observado em 54 ppm foi atribuído ao carbono primário, C_3 , mais blindado ligado ao grupo HSO_3. Ao carbono menos blindado, C_4, ligado ao átomo de nitrogênio (mais eletronegativo), foi atribuído o sinal detectado em 88 ppm. Foram observados entre picos adicionais na faixa de 75-65 ppm possivelmente relacionadas à reação de oxidação incompleta de espécies organo-enxofre. Também foi observado um sinal em 27 ppm atribuído ao P123 residual indicando que o surfactante não foi removido completamente durante a etapa de extração etanólica (KAO, WU e CHENG, 2006).

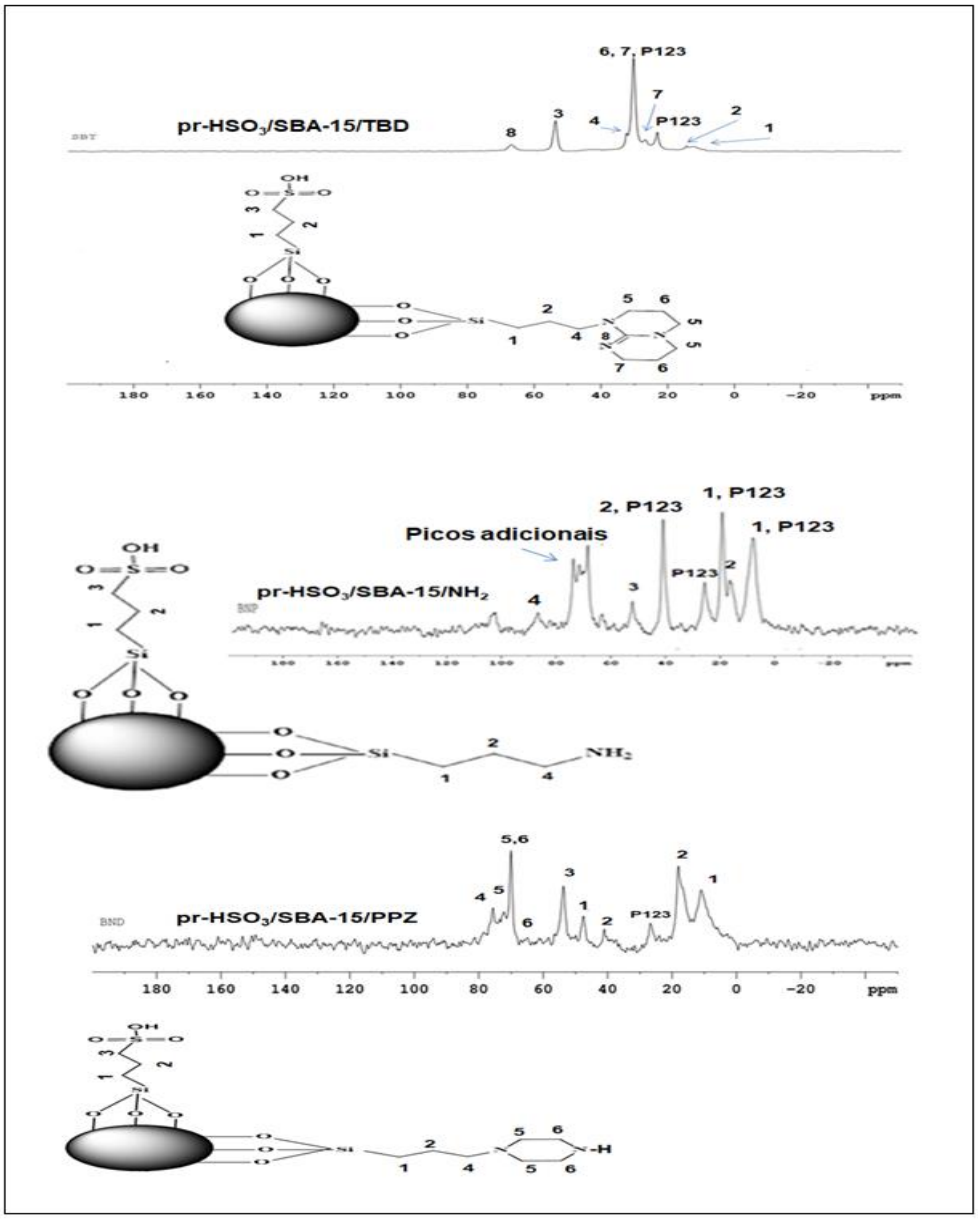


Figura 47 – Espectros de RMN-CPMAS de ^{13}C obtidos para catalisadores à base de SBA-15.

Fonte: Próprio autor.

Nos ensaios de RMN de ^{29}Si foram observados sinais de baixa ancoragem na superfície da sílica para o catalisador pr-HSO_3/SBA-15/PPZ. Entretanto, o RMN-CPMAS de ^{13}C para o referido catalisador apresentou sinais bem definidos, confirmando a funcionalização do ácido propilsulfônico e da piperazina mesmo sendo em pequena quantidade. Neste sentido, os seguintes sinais foram identificados para o pr-HSO_3/SBA-15/PPZ:

a) em 11 e 47 ppm alusivos ao carbono metileno, C_1, ligado diretamente ao átomo de silício;
b) os picos em 18 e 41 ppm foram atribuídos aos carbonos secundários, C_2 , responsáveis pelas ligações CH_2 da cadeia propil;
c) o sinal em 53 ppm refere-se ao carbono primário mais blindado, C_3, mais blindado e assintótico do grupamento HSO_3;
d) em 78 ppm atribuído ao carbono, C_4 , ligado diretamente ao átomo de nitrogênio da estrutura cíclica da piperazina,
e) um pequeno sinal situado em 27 ppm alusivo ao surfactante residual, P123, não removido completamente na fase de extração etanólica;
f) picos adicionais foram detectados entre 75-70 ppm atribuídos aos carbonos, C_5 e C_6 da cadeia cíclica da piperazina

5.1.6 **Análise termogravimétrica**

A estabilidade térmica dos catalisadores destinados à produção de biodiesel exerce grande relevância no processo de esterificação e transesterificação simultânea de matérias-primas com elevada acidez graxa. Neste sentido, a síntese de catalisadores suportados com sílica mesoporosa por co-condensação (síntese direta) é mais vantajosa em detrimento ao método de pós-síntese (enxertia). Enquanto a impregnação de organocompostos no suporte mesoporoso pelo método de co-condensação origina a formação de ligações covalentes entre carbono e silício (C-Si) quimicamente estáveis, o método de enxertia possibilita a formação de ligações entre oxigênio e silício (Si-O). Como a transesterificação de triacilgliceróis (TAG) requer uma temperatura relativamente elevada para este tipo de material, torna-se válida a caracterização tecnológica desses materiais por análise térmica (MELERO et al., 2009).

As curvas de TG/DTG de uma matriz mesoporosa apresentam um único estágio, referente à perda de água ligada fisicamente à estrutura deste material. Entretanto, o perfil das curvas TG/DTG pode sofrer significativas mudanças quando a matriz mesoporosa é funcionalizada. Nesse caso, apresentam perda de massa em temperaturas superiores a 100 °C devido à degradação de seus componentes. A primeira e principal informação que as curvas de TG/DTG fornecem é a temperatura de remoção completa do surfactante, para a MCM-41 é o CTAB e para a SBA-15 é o

Pluronic P123. Tal informação pode ser empregada na otimização do processo de extração do surfactante no decurso da síntese desses materiais (SCHWANKE et al., 2016).

Segundo Schwanke et al.(2016), materiais mesoporosos suportados em MCM-41 e SBA-15 em geral, apresentam três estágios característicos de perdas de massa quando são submetidos a uma programação controlada de temperatura, podendo ainda ocorrer pequenas variações de perda de massa num determinado estágio de decomposição:

a) Estágio I: dessorção de água fisicamente adsorvida,
b) Estágio II: decomposição do surfactante,
c) Estágio III: desidroxilação dos grupos silanóis.

O perfil de resistência ou estabilidade térmica dos catalisadores bifuncionais suportados com MCM-41 e com SBA-15 foi avaliado por termogravimetria (TG) e de sua derivada primeira (DTG). As Figuras 46 e 47 mostram o comportamento dos referidos catalisadores.

Na Figura 48, são observadas curvas de TG/DTG para os catalisadores suportados com MCM-41. Nela observaram-se três estágios de degradação térmica.

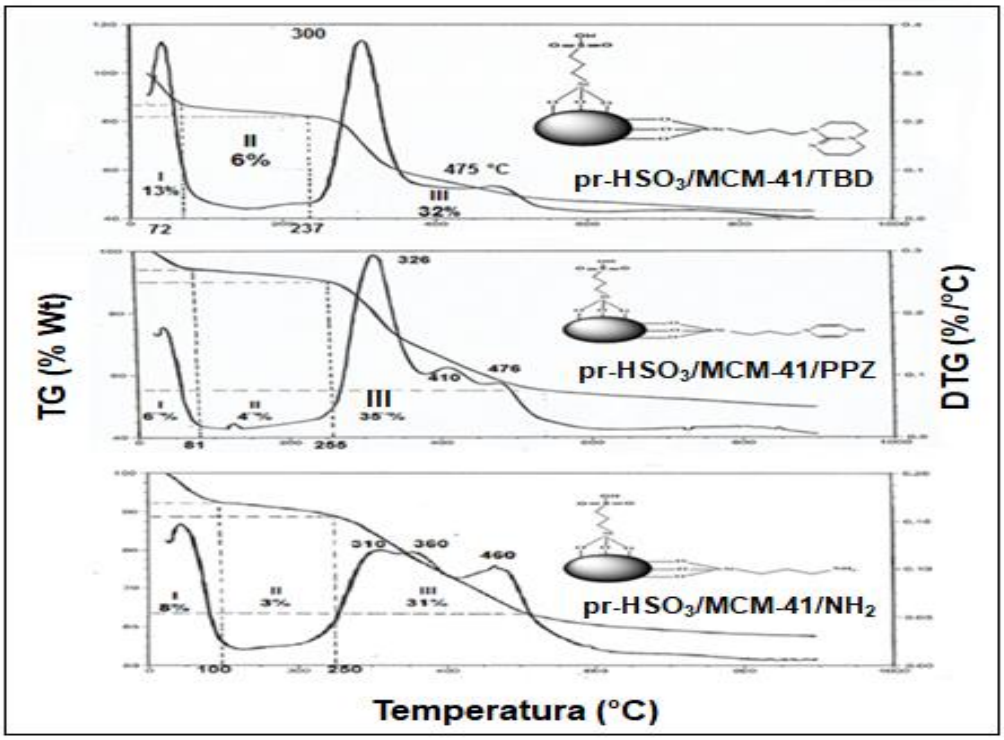


Figura 48 – Curvas TG/DTG dos catalisadores suportados em MCM-41

Fonte: Próprio autor.

No estágio inicial (I), todos os catalisadores apresentaram perda de massa desde a temperatura ambiente até aproximadamente 81 °C atribuída à dessorção da água fisicamente adsorvida na superfície desses materiais. O estágio II revelou perda de massa entre 81 e 255 °C indicativo da decomposição de resíduos de surfactante não removidos em sua totalidade durante a etapa de extração etanólica do tensoativo. O terceiro estágio III ocorreu em temperaturas superiores à faixa de 237-255 °C e foi atribuída à desidroxilação de grupos silanóis constituintes dos catalisadores estudados (MELERO et al., 2009; SCHWANKE et al., 2016).

O pr-HSO_3/MCM-41/TBD mostrou curvas de TG com temperaturas superiores a 237 °C e DTG com dois processos de perda de massa. A primeira variação ocorreu em 300 °C atribuído à degradação do ácido propilsulfônico (pr-HSO_3) e a segunda variação em 475 °C indicativo da decomposição da guanidina (TBD). A DTG do pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 revelou decomposição do pr-HSO_3 em 310 °C, provável degradação térmica de gases em 360 °C e do NH_2 em 460 °C. Por sua vez, o pr-HSO_3/MCM-41/TBD revelou três variações térmica em 360 °C atribuído aos gases formados já o ácido pr-HSO_3 e a amina PPZ apresentaram temperatura de decomposição em 326 e 476 °C respectivamente.

Comparando-se as curvas de TG no estágio III alusivas à degradação térmica dos organocompostos ancorados nos catalisadores bifuncionais com os percentuais de carbono mostrados na Tabela 5 mostrados para os referidos catalisadores no decurso da análise elementar obtém-se a seguinte ordem crescente: pr-HSO_3/MCM-41/ PPZ (C=25,57 %).> pr-HSO_3/MCM-41/TBD (C=19,84 %) > pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 (C=12,62 %). Tal ordem está consistente com os percentuais de perda de massa 35, 32 e 31% encontrados nos terceiros estágios mostrados na Figura 46. Também ao se comparar a intensidade dos sinais atribuídos à presença do surfactante (CTAB) obtidos através da caracterização desses catalisadores por RMN-CPMAS de ^{13}C no estado sólido ilustrados na Figura 44, notou-se que o pr-HSO_3/MCM-41/ PPZ revelou maior quantidade residual de surfactante, seguido pelo pr-HSO_3/MCM-41/TBD e pelo pr-HSO_3/MCM-41/NH_2. A intensidade destes sinais está condizente com os percentuais de carbono mostrados na Tabela 5.

Ao considerar-se a decomposição térmica dos organocompostos ancorados nos catalisadores suportados com MCM-41 pode-se inferir que o catalisador HSO_3/MCM-41/ PPZ (255 °C) é mais estável que o pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 (250 °C) que por sua vez, é mais estável que o pr-HSO_3/MCM-41/TBD (237 °C). Portanto,

presume-se que as rampas de temperatura de início de decomposição dos organocompostos refletem a alta estabilidade térmica desses materiais.

A Figura 49 ilustra as curvas de degradação térmica dos catalisadores suportados com SBA-15.

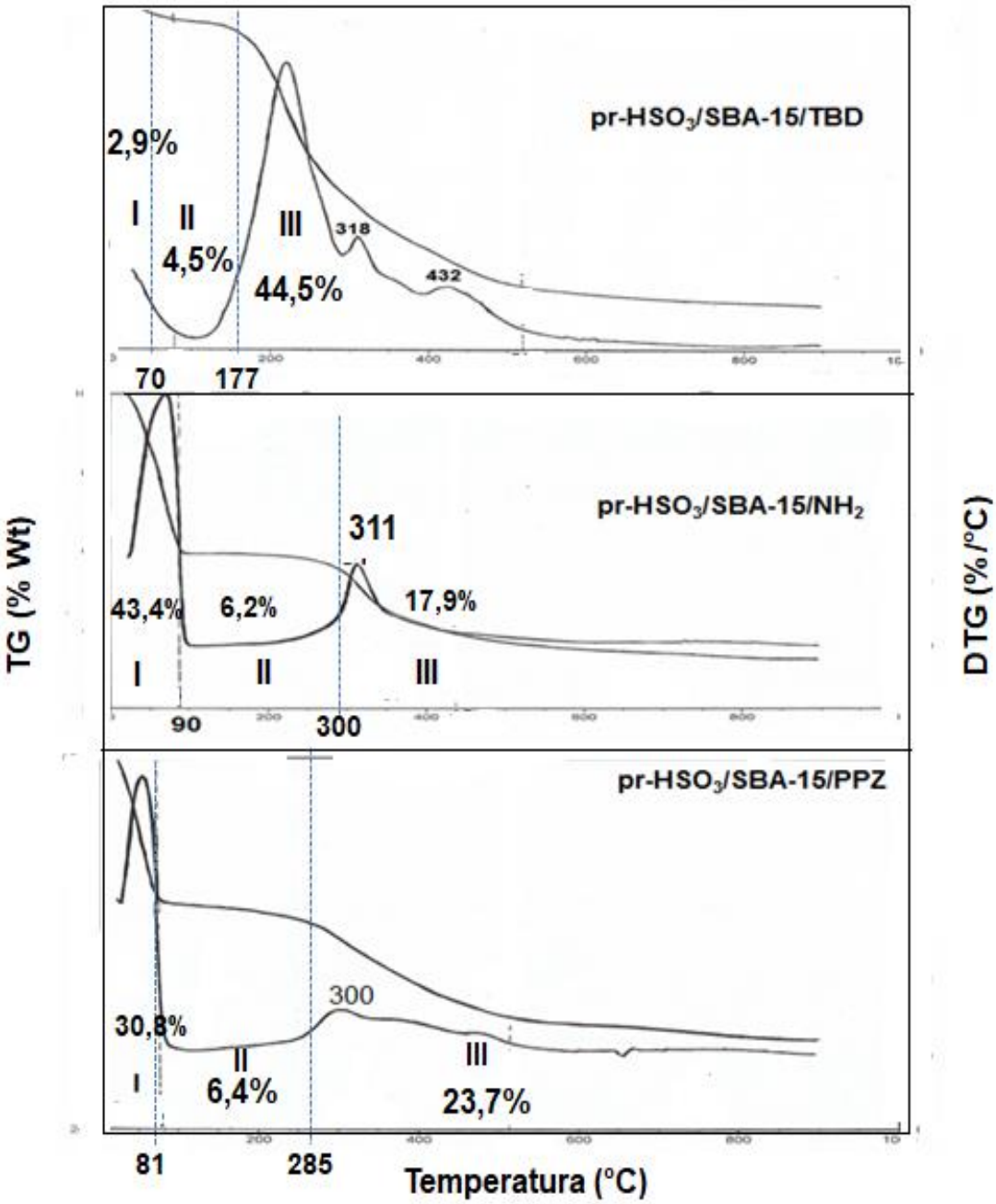


Figura 49 – Curvas TG/DTG dos catalisadores suportados em SBA-15

Fonte: Próprio autor.

O estágio III do pr-HSO_3/SBA-15/TBD iniciado em 177 °C apresentou duas variações de perda de massa bem definidas. A primeira em 318 °C atribuída à decomposição do pr-HSO_3 e a segunda em torno de 432 °C indicativo da degradação térmica da TBD. O terceiro estágio (III) do catalisador pr-HSO_3/SBA-15/NH_2 começou em 300 °C e apresentou uma única decomposição térmica indicativo de decomposição térmica do pr-HSO_3 em torno de 311 °C. O catalisador, pr-HSO_3 /SBA-15/PPZ , que iniciou sua decomposição térmica em 285 °C revelou apenas a degradação do pr-HSO_3 próximo a 300 °C. Os sinais de baixa intensidade relativos à amina primária, NH_2, e à piperazina (PPZ) estão diretamente relacionados aos baixos percentuais de nitrogênio revelados para os catalisadores pr-HSO_3/SBA-15/NH_2 (N=0,20 %) e pr-HSO_3 /SBA-15/PPZ (0,99 %) na Tabela 5 que contempla os resultados de análise elementar. Comparando-se a temperatura inicial de decomposição dos organocompostos para os catalisados estudados observou-se que o catalisador mais estável é pr-HSO_3/SBA-15/NH_2 , pois, começa se decompor em 300 °C, o de estabilidade térmica mediana é o pr-HSO_3 /SBA-15/PPZ que ostenta a temperatura inicial de degradação em torno de 285 °C e o menos estável é o HSO_3 /SBA-15/TBD com temperatura de decomposição iniciando-se em 177 °C.

5.3 TESTES CATALÍTICOS

O desempenho catalítico dos catalisadores bifuncionais sintetizados no decurso desta tese foi avaliado por intermédio da esterificação e transesterificação simultânea do óleo *in natura* de polpa de macaúba contendo em média 34% de ácidos graxos livres.

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que os catalisadores começam a se degradar com perdas de grupos orgânicos em temperaturas acima de 177 °C, assim, a temperatura do sistema reacional foi otimizada para 120 °C pois nesta temperatura os catalisadores se encontram estáveis termicamente. O sistema reacional consistiu de razão molar entre óleo e metanol na proporção de 1:8, agitação em torno de 700 rpm, tempo de residência reacional de 180 minutos e quantidade de catalisadores variando entre 5 a 20% em relação à massa base de óleo. A Tabela 10 mostra o rendimento de ésteres metílicos (biodiesel) revelado tanto para os catalisadores bifuncionais suportados com MCM-41, quanto para os suportados com SBA-15.

Tabela 10 – Rendimento em biodiesel a partir do óleo bruto da polpa de macaúba.

Catalisadores	Temp. (°C)	tempo (min)	Quantidade (mol)		Razão Molar	Catalisador (%)		
			Óleo	MeOH		5	15	20
Pr-HSO_3/MCM-41/TBD	120	180	0,0142	0,11	1:8	37	73	97,5
Pr-HSO_3/MCM-41/NH_2						34	90	94
Pr-HSO_3/MCM-41/PPZ						27	47	97
Pr-HSO_3/SBA-15/TBD						26	31	77
Pr-HSO_3/SBA-15/NH_2						21	44	50
Pr-HSO_3/SBA-15/PPZ						27	37	47,5

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 10 são mostrados bons rendimentos de biodiesel com a adição 20% de catalisador mantendo-se as demais condições reacionais intactas. Os catalisadores suportados com MCM-41 revelaram rendimento de biodiesel entre 94 a 97,5% enquanto que os catalisadores suportados com SBA-15 apresentaram valores variando entre 47,5 a 77%. Este fato é indicativo que embora a extração dos surfactantes ao longo das sínteses dos catalisadores bifuncionais não ter sido tão eficaz, ainda assim, ocorreu a incorporação de grupos funcionais (ácido propil sulfônico) e (aminocompostos) independentemente do suporte ser MCM-41 ou SBA-15.

Um melhor rendimento catalítico dos catalisadores suportados com MCM-41 já era previsto. Os diâmetros de poros (D_p) mostrados nas Tabelas 7 e 8 oriundos da caracterização textural dos materiais estudados indicaram melhor desempenho catalítico para os catalisadores suportados com MCM-41 em comparação com os catalisadores suportados com SBA-15 no decurso da esterificação e transesterificação simultânea do óleo de polpa de macaúba. O pr-HSO_3/MCM-41/TBD com D_p=7,0 nm, o pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 com D_p=6,5 nm e o pr-HSO_3/MCM-41/PPZ com D_p=4,0 nm nos permitiu inferir que facilitariam a difusão dos triglicerídeos presentes na matéria-prima oleosa em toda a estrutura mesoporosa dos referidos catalisadores, uma vez que os triglicerídeos possuem diâmetro cinético em torno de 4,0 nm.

Na Tabela 10 observou-se diferentes variações no rendimento em biodiesel juntamente com a variação da quantidade de catalisador em relação à massa base de óleo de macaúba utilizada no processo de esterificação-transesterificação. À luz da estatística, o catalisador suportado com MCM-41 que apresentou melhor rendimento foi o pr-HSO_3/MCM-41/NH_2. Ao triplicar-se a concentração de catalisador (de 5 para 15%), o rendimento de biodiesel praticamente triplicou de 34% para 90%. E com o aumento de 5% a mais de catalisador (de 15 para 20%), o rendimento do biodiesel praticamente aumentou na mesma proporção de 90 para 94%. No tocante aos catalisadores suportados com SBA-15 aquele que apresentou comportamento mais condizente com a variação da concentração de catalisador foi o pr-HSO_3/SBA-15/NH_2. Ao triplicar-se a quantidade de catalisador, o rendimento em biodiesel duplicou e a partir do aumento do catalisador em mais 5%, o rendimento em biodiesel aumentou em torno de 12% passando de 44 para 50%.

Para Zuo et al.(2013), o desempenho catalítico dos catalisadores ancorados com organocompostos depende em grande parte do caráter ácido ou básico do que o número de ´sítios ativos impregnados no suporte. Nesta expectativa, explicar-se-á a maior reatividade química para os catalisadores funcionalizados com guanidina ser maior que os funcionalizados com piperazina que por sua vez são maiores que os ancorados com aminopropil quando se refere ao caráter básico uma vez que o caráter ácido majoritário é conduzido pelo ácido propil sulfônico. A Tabela 10 mostra a acidez e a basicidade dos organocompostos impregnados nos suportes mesoporosos, o grau de funcionalização de sítios ativos ácidos e básicos e o rendimento de biodiesel revelado para cada catalisador bifuncional quando da adição de 20% de catalisador no decurso da produção de biodiesel a partir do óleo in natura de polpa de macaúba.

A atividade dos catalisadores pode ter sido conduzida pela sua força expressa pelos valores de pK. Na Tabela 11 observou-se a seguinte ordem de atividade em termos de basicidade considerando-se a água como solvente: pK_b: pr-HSO_3/ MCM-41/TBD (pK_b: 0,52) maior que pr-HSO_3/ MCM-41/PPZ (pK_b: 2,8) que por sua vez é maior que pr-HSO_3/MCM-41/NH_2(pK_b=3,6) pois quanto menor for o pK_b, maior é a basicidade do aminocomposto. Entretanto, o desempenho dos catalisadores suportados com SBA-15 não preservou a relação de força básica quando a metanólise do pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 comparada com a do pr-HSO_3/MCM-41/PPZ é levada em consideração. Estes resultados podem estar relacionados a sua força

básica relativa e a fatores estruturais como o número e o tipo de substituintes cíclicos da cadeia das aminas. O desempenho catalítico destes materiais em transesterificação de óleos vegetais de acordo com Schuchardt et al.(1998), assemelha-se à atividade de catalisadores homogêneos industriais tais como, NaOH e KOH e não geram sabão, material que se forma facilmente quando as bases de metais alcalinos são empregados no processos de transesterificação de óleos vegetais.

Tabela 11 - Influência da basicidade dos aminocompostos na produção de biodiesel.

Catalisadores bifuncionais	Grau de funcionalização (mmol/g)		Rendimento de biodiesel (20% de cat.)	Força em água	
	Sítios cidos	Sítios ásicos$^-$		pK_a	pK_b
pr-HSO_3/MCM-41/TBD	**0,72**	**0,14**	**97,5**	pr-HSO_3 **1,82**	TBD 0,52
pr-HSO_3/MCM-41/PPZ	**0,67**	**0,13**	**97,0**		
pr-HSO_3/MCM-41/NH_2	**0,62**	**0,31**	**94,0**		PPZ **2,8**
pr-HSO_3/SBA-15/TBD	**0,48**	**0,40**	**77,0**		
pr-HSO_3/SBA-15/PPZ	**0,52**	**0,35**	**47,5**		NH_2 **3,6**
pr-HSO_3/SBA-15/NH_2	**0,41**	**0,14**	**50,0**		

Fonte: Próprio autor.

A atividade dos catalisadores pode ter sido conduzida pela sua força expressa pelos valores de pK. Na Tabela 10 observou-se a seguinte ordem de atividade em termos de basicidade considerando-se a água como solvente: pK_b: pr-HSO_3/ MCM-41/TBD (pK_b: 0,52) maior que pr-HSO_3/ MCM-41/PPZ (pK_b: 2,8) que por sua vez é maior que pr-HSO_3/MCM-41/NH_2(pK_b=3,6) pois quanto menor for o pK_b, maior é a basicidade do aminocomposto. Entretanto, o desempenho dos catalisadores suportados com SBA-15 não preservou a relação de força básica quando a metanólise do pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 comparada com a do pr-HSO_3/MCM-41/PPZ é levada em consideração. Estes resultados podem estar relacionados a sua força básica relativa e a fatores estruturais como o número e o tipo de substituintes cíclicos da cadeia das aminas. O desempenho catalítico destes materiais em transesterificação de óleos vegetais de acordo com Schuchardt et al.(1998), assemelha-se à atividade de catalisadores homogêneos industriais tais como, NaOH

e KOH e não geram sabão, material que se forma facilmente quando as bases de metais alcalinos são empregados no processos de transesterificação de óleos vegetais.

5.3 ESTABILIDADE DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS

O reaproveitamento de um catalisador heterogêneo assume um relevante papel quando se leva em consideração suas aplicações práticas. A estabilidade química e térmica dos catalisadores bifuncionais suportados com MCM-41 foi investigada em repetidos ciclos de esterificação e transesterificação simultânea do óleo de polpa de macaúba sob as mesmas condições reacionais iniciais listadas na Tabela 12.

Os catalisadores foram recuperados após as reações iniciais por intermédio de filtração simples, lavagem com metanol, e com n-hexano visando à remoção de possíveis compostos indesejáveis (polares e apolares) adsorvidos nos materiais estudados. Finalmente, foram secos a 80 °C durante 4 horas e disponibilizados para os ensaios de reutilização (MELERO et al., 2010; MORALES et al., 2011). A Tabela 12 mostra os rendimentos em biodiesel obtidos durante os testes de reuso dos catalisadores suportados com MCM-41.

O desempenho catalítico inicial evidenciou uma elevada estabilidade química quando da utilização de 20% de catalisador em relação à massa base de óleo atingindo excelentes rendimentos de biodiesel ao longo da esterificação e transesterificação do óleo de macaúba sendo 97,5% para o pr-HSO_3/MCM-41/TBD, 97,0% para o pr-HSO_3/MCM-41/PPZ e 94% para o pr-HSO_3/MCM-41/NH_2. Como esperado tais resultados foram atribuídos principalmente à acidez e à basicidade relativas. O ácido propil sulfônico garantiu a força ácida, enquanto, as aminas, guanidina (TBD), piperazina (PPZ) e propilamina (NH_2) o caráter básico no processo simultâneo de esterificação e transesterificação do óleo de polpa de macaúba.

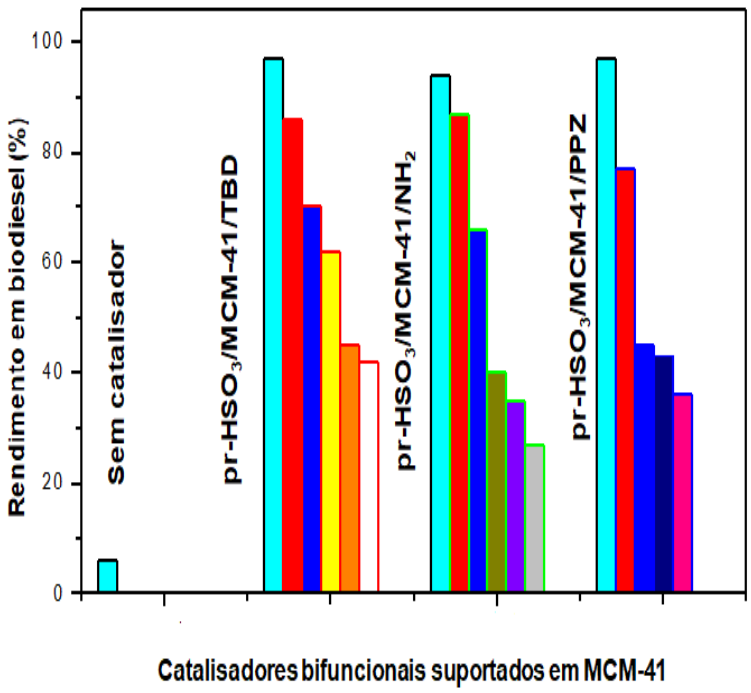
A estrutura molecular das aminas contribuiu para a força dos catalisadores, a guanidina proporcionou maior basicidade que a piperazina, que por sua vez contém sítios ativos mais fortes que os da propilamina .

A capacidade de reutilização dos catalisadores revelou na Tabela 12 que após cinco ciclos consecutivos o pr-HSO_3/MCM-41/TBD transformou o óleo de macaúba em 86; 70; 62; 45 e 42% de biodiesel e o pr-HSO_3/MCM-41/NH_2 em 87; 66; 40; 35 e 27%. Por outro lado, o pr-HSO_3/MCM-41/PPZ alcançou 77; 45; 43 e

36% de biodiesel após quatro ciclos consecutivos. Tais resultados indicaram que os catalisadores foram submetidos ao processo gradativo de desativação à medida que o tempo de reutilização aumentou, provavelmente devido ao acúmulo de materiais adsorvidos durante as etapas de recuperação e reuso destes materiais que limitaram a difusão dos triglicerídeos. A estabilidade dos catalisadores estudados é um fator imprescindível no custo da produção sustentável de biodiesel.

Tabela 12 -Teste de reuso para os catalisadores bifuncionais.

Catalisadores	Rendimento de biodiesel (%)						Gráfico
	P	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	
pr-HSO_3/MCM-41/TBD	97,5	86,0	70,0	62,0	45,0	42,0	
pr-HSO_3/MCM-41/NH_2	94,0	87,0	66,0	40,0	35,0	27,0	
pr-HSO_3/MCM-41/PPZ	97,0	77,0	45,0	43,0	36,0	*	



Fonte: Próprio autor.

5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS

O índice de acidez (IA) é um parâmetro qualitativo que indica o estado de conservação de óleos e gorduras. De acordo com a Resolução RDC da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) de n° 270 de 22/09/2005, o valor máximo permitido para o índice de acidez é de 0,6 mg de KOH/g de amostra.

O estado de conservação de um óleo está intimamente relacionado com os seguintes fatores:

a) natureza e qualidade da matéria-prima;
b) qualidade e grau de pureza do óleo;
c) processamento de extração do óleo;
d) condições de conservação.

A decomposição dos triglicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz, enquanto que a deterioração organoléptica (rancidez) é geralmente acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (AGL). O índice de acidez de óleos vegetais tende a aumentar no decurso de seu armazenamento em face da ocorrência de reações de oxidação dos triglicerídeos e hidrólise dos ácidos graxos podendo comprometer o aroma, a cor e o sabor contribuindo para o surgimento do processo de rancificação dos mesmos. Em se tratando de biocombustíveis, um óleo vegetal e/ou gordura animal propício para o processamento de biodiesel deve conter no máximo 0,5% de AGL e teor de umidade máximo de 0,25% (ZUO et al., 2013; RIBEIRO e SERAVALI, 2004).

O índice de acidez revela a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) oriundos do processo de hidrólise dos glicerídeos. Um elevado teor de AGL é indicativo que o óleo está sofrendo quebra nas cadeias dos triglicerói, liberando seus principais constituintes. Para Moreto e Fett (1998), a acidez livre por ser uma consequência da hidrólise parcial dos glicerídeos, não é uma propriedade intrínseca de determinado óleo, mas sim um parâmetro variável intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo e com o procedimento de obtenção e conservação.

O índice de saponificação (I_S) é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. O conhecimento deste parâmetro é de grande relevância para o setor industrial de produtos de limpeza e de combustíveis porque permite determinar o quantitativo de base necessário para neutralizar os ácidos

presentes na matéria oleosa. O índice de saponificação (I_S) é um parâmento que exerce forte influência na qualidade de um óleo vegetal. A reação de saponificação de acordo com Moreto e Fett (1998) e Azevedo e Lima (2001) pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade de um óleo. A Tabela 13 mostra as propriedades físico-químicas determinadas para uma variedade de óleos vegetais nas formas *in natura* e refinada.

Tabela 13 – Caracterização físico-química de óleos vegetais.

Amostras	Parâmetros de controle de qualidade				
	IA(mg KO H/g)	AGL(% A .O)	H_2O (%)	Is(mgKOH/g)	D(Kg/m^3)
Castanha-do-pará (refinado)	6,0(± 0,00)	3,0(± 0,00)	0,18(± ,03)	195	915
Castanha-do-pará (in natura)	5,4(± 0,22)	2,7(± 0,11)	0,33(± 0,4)	228	884
Babaçu (in natura)	1,4(± 0,01)	0,7(± 0,01)	0,36(± 0,13)	241	973
Pequi (in natura)	1,95(± 0,01)	0,98(± 0,00)	0,31(± 0 05)	194	904
Palma (refinado)	0,4(± 0,00)	0,2(± 0,01)	0,03(± 0,00)	284	967
Polpa de macaúba (in natura)	67,5(± 0,08)	34,0(± 0,3)	0,8(± 0,03)	235	893

Fonte: Próprio autor.

Os óleos pesquisados nesta tese, mostrados na Tabela 13, apresentaram Is variando entre 194-284 mg KOH/g de amostra. O padrão britânico estabelece que para um óleo ser considerado de primeira qualidade para consumo deve apresentar índice de saponificação na faixa de 177 a 187 mg KOH/g de amostra. Quanto maior for o índice de saponificação, maior será sua aplicação para fins alimentícios o que justifica os óleos de babaçu, de palma e de macaúba serem muito requisitados como fonte de energia e vitaminas, principalmente para famílias de baixa renda e evidencia a potencialidade dos óleos de pequi e de castanha-do-pará nas indústrias de cosméticos e fármacos.

De acordo com os resultados revelados na Tabela 13, observam-se que somente o óleo refinado de palma está propício para o processo de obtenção de biodiesel, uma vez que apresentaram acidez graxa inferior a 0,5% e teor de umidade abaixo de 0,25%. Os resultados revelados para o óleo de palma: IA: 0,4 mg KOH/g; AGL: 0,2 %; H_2O: 0,03 % e Is: 284 mg KOH/g foram superiores qualitativamente para o processamento de biodiesel quando comparados com os obtidos por Oliveira, (2008), que obteve IA: 0,79 mg KOH/g , AGL: 0,39 % e H_2O: 0,5 % respectivamente.

Os elevados teores de acidez revelados para os óleos de castanha-do-pará refinado e de castanha-do-pará, de babaçu, de pequi e de polpa de macaúba na forma *in natura* indicaram que os referidos óleos necessitam de um tratamento prévio para se adequar ao processamento de biodiesel. Tais valores podem estar relacionados com o longo tempo de armazenamento dessas matérias-primas. Este processo específico de armazenamento foi idealizado de maneira proposital para testar a reatividade dos catalisadores bifuncionais ácidos e básicos. As amostras dos referidos óleos foram acondicionadas em frascos de polietileno e mantidas em pratileiras de aço desde março de 2014 sujeitas à variações de luminosidade e temperatura. O índice de acidez foi medido quadrimestralmente. O óleo de polpa de macaúba foi a matéria que mais sofreu deterioração inicialmente continha 12 mg KOH/g de amostra e atualmente está com 68 mg KOH/g.

Ribeiro (2010), encontrou no óleo de pequi bruto 2,08 mg KOH/g de índice de acidez; 1,04% de ácidos graxos livres e 205 mg KOH/g de índice de saponificação. Resultados semelhantes foram encontrados neste estudo, sendo IA:1,95 mg KOH/g; AGL:0,98%; H_2O:0,31% e I_s:194 mg KOH/g. A extração do óleo desta espécie oleaginosa foi realizada por cocção. O cozimento dos frutos reduz o rendimento do óleo em função da elevação do teor de água da polpa e seu armazenamento prolongado pode aumentar sua acidez graxa.

Na Tabela 13 observou-se os seguintes valores médios revelados para o óleo *in natura* de babaçu extraído por cocção: IA:1,4 mg KOH/g; AGL: 0,7 %; umidade igual a 0,36 % H_2O e índice saponificação de 241 mg KOH/g. Em comparação com os valores encontrados por Nascimento et al.(2009), quais sejam: IA: 0,53 mg KOH/g; teor de acidos graxos igual a 0,27%; H_2O: 0,03% e I_s:199 mg KOH/g notam-se uma significativa discrepância, entretanto, Nascimento et al.(2009), não informaram se as amostras de óleo por eles analisadas estavam na forma

refinada ou *in natura*. Além disso, deve-se levar em consideração as condições climáticas, do solo e da colheita dos frutos.

Resultados divergentes também foram verificados entre este trabalho para o óleo bruto (*in natura*) de polpa de macaúba e os publicados por Silveira(2014). De acordo com a Tabela 12 foram revelados os seguintes valores, a saber: IA: 67,5 mg KOH/g; AGL: 34 %; H_2O: 0,8 % e I_s: 235 mg KOH/g. Por outro lado, Siveira (2014) encontrou 94,11 mg KOH/g de índice de acidez; 47,34% de acidez graxa livre e 198 mg KOH/g de índice de saponificação. Em ambos os trabalhos observam-se que o índice de acidez e umidade estão bastante elevados. Teores elevados de acidez e de umidade dificultam a obtenção de biodiesel, reduzem o rendimento do processo, envenenam o catalisador e formam sabão.

A densidade é uma grandeza física caracterizada pela razão da massa pelo seu volume, sendo dependente da temperatura. Sua unidade de medida no sistema internacional é quilogramas por metro cúbico (Kg m^{-3}). Quando um óleo vegetal é submetido a um aumento da temperatura em geral, ocorre redução na sua densidade. Ela exerce forte influência nas propriedades do biodiesel e se relaciona a outras propriedades como o número de cetano, que é um parâmetro indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores ciclo diesel, e ao poder calorífico, afetando diretamente o desempenho do motor (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Os sistemas de injeção de combustível de motores a diesel funcionam de acordo com o volume do combustível, assim, alterações na densidade do combustível irão influenciar a potência promovida pelo motor, devido à adição de uma quantidade de massa diferente de combustível a ser injetada. Além disso, a densidade juntamente com a viscosidade do combustível afeta a pressão de injeção, a atomização do combustível e, consequentemente, as emissões e o desempenho do motor (DAPIEVE, 2015).

A densidade está diretamente relacionada à composição química das matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel. Óleos vegetais contendo majoritariamente ácidos graxos saturados (ligações simples) apresentam interações intermoleculares mais fortes, maior massa molecular e maior densidade. Já óleos contendo elevada quantidade de ligações insaturadas (ligações duplas e triplas) apresentam menor quantidade de átomos, menor massa molecular, menor força intermolecular, menor densidade e maior viscosidade. Nos fluidos newtorianos (óleos vegetais), a viscosidade (resistência ao despejamento) relaciona-se ao atrito

interno que se origina das forças de atração entre as moléculas relativamente próximas. Com o aumento da temperatura, a energia cinética média se torna maior e a distância intermolecular diminui. As forças intermoleculares se tornam menos atrativas e a viscosidade diminui.

O comportamento dos óleos estudados, apresentados na Tabela 12 no tocante à densidade pode ser explicado em função das ligações químicas pertinentes na cadeia carbônica de seus ácidos graxos majoritários. De acordo com Azevedo (2014)e Machado, Chaves e Antoniassi (2006) o óleo de babaçu contém em sua composição química entre 40-55% de ácido láurico (C12:0). Como o C12:0 não apresenta insaturação na cadeia carbônica (ligações duplas) sua densidade é bastante elevada, 973 kg/m^3. Nessa mesma perspectiva há de se concordar com a densidade de 967 Kg/m^3 revelada para o óleo de palma, cujo componente majoritário é o ácido palmítico (C16:0) com faixa de 40-48%. Por outro lado, observou-se na Tabela 13, que os óleos de castanha-do-pará quer sejam refinados, quer sejam in natura, macaúba e de pequi, cujo ácido majoritário é o oléico (C18:1)revelaram as seguintes densidades: 915 kg/m^3, 884 kg/m^3 e 904 kg/m^3. Portanto, quanto maior a porcentagem e a quantidade de insaturações na cadeia de um ácido graxo menor será sua densidade (BRANDÃO, MACHADO e SUAREZ, 2009; ENCINAR, SANCHEZ e GARCIA, 2011; SUAREZ e MENEGHETTI, 2015).

5.4.**1 Esterificação de óleos vegetais por catálise heterogênea ácida**

O desempenho catalítico dos catalisadores heterogêneos ácidos, pr-HSO_3/ MCM-41 e pr-HSO_3/SBA-15 foi avaliado por intermédio da esterificação dos óleos vegetais contendo elevado teor de ácidos graxos livres. As Tabelas 14 e 15 mostram a caracterização físico-química dos óleos vegetais após a esterificação. Os ensaios foram realizados utilizando-se 0,009 mol de óleo vegetal, 0,072 mol de metanol, 72,0 mmol /g de catalisador, temperatura reacional de 120 °C, tempo de reação 180 minutos e agitação 700 rpm. O processo de esterificação foi realizado num reator Parr modelo 4848 de aço inoxidável de capacidade 100 mL. Nas Tabelas 14 e 15, observou-se que os valores encontrados para o índice de acidez e para o teor de ácidos graxos livres sofreram significativa redução com relação aos valores encontrados antes do processo de esterificação mostrados na Tabela 13. Por outro lado, o teor de umidade sofreu aumento com exceção do óleo de macaúba que ficou no limite máximo permitido de 0,25 %.

Tabela 14 – Perfil dos óleos vegetais esterificados com pr-HSO_3/MCM-41.

Óleos vegetais esterificados	Parâmetros de controle de qualidade			Rendimento (%)
	IA (mg KOH/g)	AGL (%)	H_2O (%)	
Castanha-do-pará (refinado)	0,03 (± 0,03)	0,02 (± 0,02)	0,90 (± 0,10)	99,00
Castanha-do-pará (in natura)	0,32 (± 0,01)	0,16 (± 0,04)	0,80 (± 0,00)	94,00
Babaçu (in natura)	0,06 (± 0,00)	0,03 (± 0,00)	1,80 (± 0,00)	96,00
Pequi (in natura)	0,28 (± 0,00)	0,14 (± 0,00)	0,50 (± 0,00)	90,00
Polpa de macaúba (in natura)	1,70 (± 0,02)	0,80 (± 0,06)	0,25 (± 0,00)	98,00

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15– Perfil dos óleos vegetais esterificados com pr-HSO_3/SBA-15.

Óleos vegetais esterificados	Parâmetros de controle de qualidade			Rendimento (%)
	IA (mg KOH/g)	AGL (%)	H_2O (%)	
Castanha-do-pará (refinado)	0,09 (± 0,03)	0,18 (± 0,01)	0,70 (± 0,10)	94,00
Castanha-do-pará (in natura)	0,64 (± 0,01)	0,32 (± 0,02)	0,90 (± 0,01)	88,00
Babaçu (in natura)	0,06 (± 0,00)	0,03 (± 0,01)	1,20 (± 0,00)	96,00
Pequi (in natura)	0,02 (± 0,01)	0,11 (± 0,00)	0,60 (± 0,00)	99,00
Polpa de macaúba (in natura)	0,68 (± 0,02)	0,34 (± 0,02)	0,25 (± 0,00)	99,00

Fonte: Próprio autor.

No decurso da reação de esterificação tem-se como produto o éster e como subproduto a água. A separação entre as fases oleosa e aquosa e o processo de desumidificação não foram eficazes ao ponto de retirar a água gerada durante a adequação dos óleos para o processamento. Entretanto, tais valores ainda assim são relativamente baixos para se obter um efeito insignificante exceto a umidade do óleo de babaçu que se mostrou muito elevado. O processo de esterificação ácida é viável para retirada da acidez graxa de óleos vegetais de baixo valor agregado e posterior utilização deste no processamento de biocombustíveis através da transesterificação do óleo esterificado. As Tabelas 14 e 15, mostraram uma elevada atividade catalítica para os catalisadores estudados. Quando no decorrer do

proccesso de esterificação, o catalisador pr-HSO_3/SBA-15, obteve-se um rendimento na faixa de 88 a 98% de redução no teor de ácidos graxos dos óleos vegetais analisados. Já o catalisador pr-HSO_3/MCM-41 os melhores rendimentos concentraram-se entre 94 e 95%.

5.5 PARÂMETROS DE CONTROLE

5.5.1 **Teste em branco**

Ensaios em branco, isto é, sem a presença de catalisadores foram realizados visando a determinação da condução térmica e auto catalítica. A Tabela 16 mostra os resultados revelados do processo de esterificação dos óleos de macaúba e de castanha-do-pará.

Tabela 16 – Esterificação-transesterificação de óleos vegetais sem a presença de catalisadores.

Óleos vegetais	$IA_{inicial}$ (%AGL)	Resultados obtidos (%)		
		IA_{final}	Rendimento	Biodiesel
Macaúba	34,0	27,0	20,0	6,0
Castanha-do-pará	13,0	6,0	54,0	12,0

Fonte: Próprio autor.

O teste em branco tem importância significativa na investigação de reatividade catalítica, haja vista, que os ácidos graxos livres contidos na matéria-prima oleosa têm capacidade de se autocatalisarem no decurso da reação. Durante este processo o óleo *in natura* da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata)* revelou uma redução de 7% de AGL, o que corresponde a 20% de rendimento e a formação de 6% de ésteres metílicos (biodiesel). Por outro lado, o óleo *in natura* de castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*) gerou 12% de ésteres metílicos e redução de 7% de AGL, valor corresponde a 54% de rendimento em termos de acidez graxa. Tais valores foram atribuídos à autocatalisação dos AGL ao longo da reação, contribuindo dessa forma para a geração de biodiesel, porém com baixo rendimento. Resultados semelhantes foram encontrados por Melero et al. (2011), no processamento de biodiesel por catálise heterogênea ácida a partir do óleo bruto de palma.

5.5.2 **Desempenho catalítico dos suportes mesoporosos**

O controle do processo de esterificação-transesterificação de ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas oleosas é de fundamental importância para se conhecer o comportamento dos catalisadores no meio reacional. Neste sentido, o sistema reacional foi conduzido utilizando-se as matrizes mesoporosas, MCM-41 pura e SBA-15 pura, como catalisadores conforme mostra as Tabelas 17 e 18 respectivamente.

Tabela 17 – Processamento do óleo de *macaúba* com suportes mesoporosos.

Matrizes mesoporosas	Acidez graxa do óleo (%AGL)		Rendimento (%)	Biodiesel (%)
	Bruta	Tratado		
MCM-41 pura		11,0	68,0	6,0
SBA-15 pura	34,0	22,0	35,0	12,0

Fonte: Próprio autor.

Tabela 18 – Processamento do óleo-de-castanha com suportes mesoporosos.

Matrizes mesoporosas	Acidez graxa do óleo (%AGL)		Rendimento (%)	Biodiesel (%)
	Bruta	Tratado		
MCM-41 pura		7,0	46,0	10,0
SBA-15 pura	13,0	3,0	77,0	6,0

Fonte: Próprio autor.

Comparando-se os resultados das Tabelas 17 e 18 com os dados da Tabela 16 obtidos durante os testes em branco pode-se inferir que embora o sistema reacional estivesse isento de catalisadores apropriados, os baixos rendimentos na formação de ésteres metílicos é consequência da auto catálise dos ácidos graxos presentes no meio reacional. Entretanto, um estudo mais minucioso deve ser realizado para se compreender o comportamento dos suportes mesoporosos quando submetidos ao processo de esterificação-transesterificação simultânea dos óleos vegetais contendo elevado teor de ácidos graxos.

O rendimento em biodiesel do suporte MCM-41 (6%) foi igual ao rendimento obtido durante a análise do teste embranco. Já o suporte SBA-15, revelou rendimento em biodiesel maior (12%) quando a matéria-prima utilizada foi o óleo de macaúba. Quando a matéria-prima foi o óleo de castanha-do-pará, o suporte MCM-41 obteve praticamente o mesmo rendimento em biodiesel (10%) quando comparado com o teste em branco (12%). Por outro lado, o suporte SBA-15 revelou um rendimento em biodiesel (6%) muito menor em relação ao teste em branco.

5.5.3 **Produção de biodiesel por catálise básica a partir de óleos esterificados**

A Figura 50 mostra os cromatogramas do biodiesel obtido a partir dos óleos de castanha-do-pará e de macaúba previamente esterificados com os catalisadores heterogêneos ácidos. Inicialmente o óleo de macaúba contendo 34 %AGL foi esterificado com o catalisador pr-HSO_3/SBA-15 e seu teor de AGL foi reduzido para 1%. O óleo de castanha-do-pará contendo 13 % AGL foi previamente esterificado com o catalisador pr-HSO_3/MCM-41, tendo seu teor de AGL reduzido para 0,7%.

No processo de obtenção do biodiesel foi utilizado o catalisador heterogêneo básico suportado com sílica gel e imobilizado com 3 amino quinoclidina (SG-3AQ). A rota reacional consistiu de 0,0035 mol de óleo esterificado, 0,035 mol de metanol, 20% de catalisador em relação à massa base de óleo, razão molar de 1:8 (óleo:metanol), agitação de 700 rpm, temperatura de 120°C e tempo de residência reacional de 180 minutos. As análises realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) revelaram rendimento em biodiesel de 88% e 67,0% de biodiesel respectivamente.

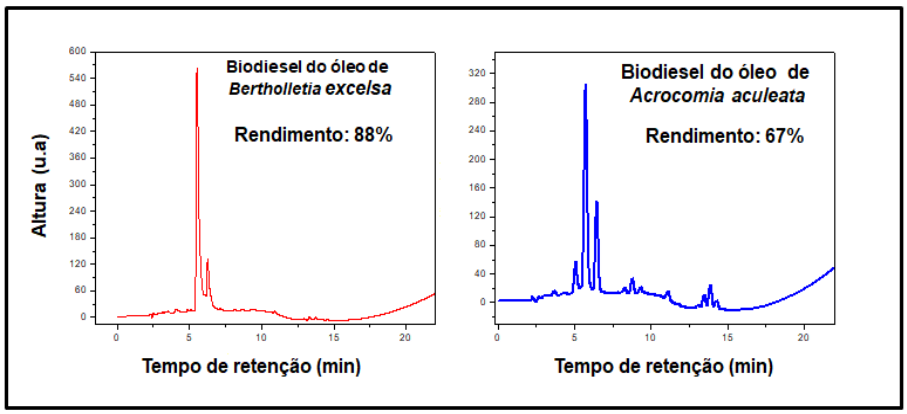


Figura 50 – Cromatogramas dos biodieseis de castanha-do-pará e de macaúba

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 50 observou-se os cromatogramas revelados para os biodieseis do óleo de castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*) e do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeta)*. Os picos referentes à faixa de retenção 5,17-6,20 minutos são alusivos aos ésteres metílicos de ácidos graxos. Os demais picos são atribuídos aos constituintes das matérias-primas de partida como mono, di e triglicerídeos respectivamente. Os resultados obtidos nos permitiram inferir que a utilização dos catalisadores heterogêneos ácidos pr-HSO_3/MCM-41 e pr-HSO_3?SBA-15 é viável para adequar óleos vegetais contendo alto teor de AGL para a obtenção de biodiesel transesterificação heterogênea básica.

5.5.4 **Teste de lixiviação**

Uma propriedade de grande relevância na reatividade química de catalisadores heterogêneos é a sua estabilidade na mistura reacional. Sendo assim, a estabilidade dos catalisadores bifuncionais foi averiguada por intermédio de testes de lixiviação de acordo com as condições reacionais especificadas no capítulo metodologia deste trabalho. A matéria-prima oleosa utilizada nestes teste foi o óleo de macaúba. Os resultados obtidos para este item de controle são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19 – Teste de lixiviação para catalisadores bifuncionais.

Catalisadores	Rendimento de biodiesel(%)
pr-HSO_3/MCM-41/TBD	0,6
pr-HSO_3/MCM-41/NH_2	0,8
pr-HSO_3/MCM-41/PPZ	0,4
pr-HSO_3/SBA-15TBD	0,0
pr-HSO_3/SBA-15/NH_2	0,3
pr-HSO_3/SBA-15/PPZ	0,4

Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores bifuncionais quando submetidos aos ensaios de lixiviação revelaram baixos teores de ésteres metílicos na faixa de 0,3 a 0,8 %. Tais resultados nos permitiram inferir que os referidos catalisadores não perderam sua

heterogeneidade, uma vez que, a estabilidade dos mesmos não foi comprometida quando interagiram com metanol. Drelinkiewicz et al. (2011), obtiveram rendimento de 1,0% para catalisadores heterogêneos suportados com polianilinas e ancorados com ácidos organossulfônicos.

6 CONCLUSÕES

A síntese e a caracterização de catalisadores suportados com as matrizes, MCM-41 e SBA-15, funcionalizadas com organocompostos, a redução das etapas do processamento de biodiesel e a exploração de matérias-primas consideradas de baixo valor agregado para a produção sustentável de biodiesel por intermédio da transesterificação tradicional foram os principais destaques deste estudo.

Uma vantagem adicional da produção de biodiesel pela rota de esterificação-transesterificação bifuncional ácido-básica foi a diminuição do número de etapas do processo. Numa única etapa e sem a troca de catalisador conseguiu-se produzir biodiesel a partir de matérias-primas oleaginosas com elevado índice de acidez. A recuperação e reuso dos catalisadores por sucessivos ciclos reacionais foi de fundamental importância para justificar a utilização desses materiais. Já a facilidade de separação entre produtos e subprodutos e a redução de efluentes contaminantes gerados ao longo da obtenção de biodiesel pode contribuir positivamente para a harmonização entre a utilização de recursos renováveis e a preservação ambiental.

A principal contribuição deste trabalho para a produção sustentável de biodiesel foi o ajuste de grupos HSO_3 e de aminocompostos ($R\text{-}NH_2$) nas sílicas mesoestruturadas, MCM-41 e SBA-15, ancorando sítios ativos orgânicos ácidos e básicos nos referidos materiais para melhorar o desempenho em reações catalisadas simultaneamente pela rota de esterificação-transesterificação bifuncional no decurso da produção de biodiesel.

O controle da razão molar entre a oleaginosa e o agente esterificante-transesterificante, da temperatura e da agitação do sistema reacional foram de suma importância para a produção de biodiesel por catálise bifuncional. A proporção molar de 1:8 (óleo-MeOH), a temperatura de 120 °C e a agitação de 700 rpm mostraram ser ideais para a obtenção de bons rendimentos em biodiesel sem desativar os catalisadores. Valores acima da razão molar e da temperatura utilizadas no processo podem prejudicar a produção de biodiesel e reuso dos catalisadores.

A preparação dos catalisadores por co-condensação proporcionou materiais com elevada distribuição de poros, paredes espessas indicando que os materiais são robustos do ponto de vista térmico e químico. Os catalisadores foram caracterizados pela combinação de diferentes técnicas eletroanalíticas. O espalhamento de raios X a baixo ângulo, a analise elementar e as propriedades

texturais revelaram significativo ordenamento estrutural de longo alcance, característico de materiais mesoporosos. Tais materiais não sofreram modificações atenuantes em sua estrutura mesmo depois da funcionalização das matrizes com organocompostos. Os espectros de RMN-CPMAS de ^{29}Si e ^{13}C, as bandas de infravermelho por transformada de Fourier e a análise termogravimétrica confirmaram o ancoramento do ácido propilsulfônico, da guanidina, da propilamina e da piperazina nos suportes mesoestruturados. Além disso, foi constatada a presença de resíduos de surfactantes não eliminados totalmente na etapa de extração etanólica.

Os catalisadores bifuncionais ácido-básicos exibiram bons rendimentos em biodiesel ao longo do processo de esterificação-transesterificação do óleo *in natura* de macaúba. Os catalisadores suportados com MCM-41 apresentaram melhor desempenho em comparação com os suportados com SBA-15 possivelmente por que facilitaram a difusão dos triglicerídeos devido o tamanho do diâmetro cinético de seus poros serem mais avantajados. Tais catalisadores despontam como promissores para a obtenção sustentável de biodiesel. Por outro lado, é necessária uma compreensão mais detalhada sobre o comportamento desses catalisadores quando submetidos à produção de biodiesel. O conhecimento desses materiais pode contribuir com o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para aplicações na esterificação-transesterificação de óleos vegetais com elevado teor de ácidos graxos livres.

Os resultados obtidos no decurso deste trabalho nos permitiram inferir que a utilização de matérias-primas oleaginosas regionais é uma alternativa viável para a obtenção de biodiesel por catalise bifuncional ácida e básica com vista a tornar este biocombustível mais competitivo em relação ao diesel fóssil, diminuir os custos do processo e reduzir os impactos ambientais. Entretanto, cabe ao governo brasileiro a criação de políticas públicas para incentivar a produção dessas matérias-primas em larga escala aproveitando a extensa área territorial brasileira para o cultivo de diversas variedades de plantas oleaginosas.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução 045 de 11 de novembro de 2014. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em março de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: www.anp.gov.br/boletim-anp. Acesso em março de 2017.

AGUIEIRAS, E. C. G. et al. The production of biodiesel from acrocomia aculeta acid oil by (enzyme / enzyme) hydroesterification process: the use of vegetable lipase and fermented solid as low cost biocatalysts. Fuel, v.135, p. 315-321, 2014.

AIDER, Nádia et al., Amino-grafited SBA-15 material as dual acid-base catalyst for the synthesis of coumarin derivates. Catalysis Today, vol. 227, p.215-222, 2014.

ALEGRIA, ALEXANDRA et al., Biodiesel production using 4-dodecyl benzene sulfonic acid as catalyst.. Applied catalyst B: Environmental, vol. 161, p 743-756, 2014.

ALMEIDA, S. S. Palmeiras da Amazônia Oriental: importância paisagística, florística e econômica. In: JARDIM, M. A. et al. CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA: DESAFIOS DA BOTÂNICA BRASILEIRA NO NOVO MILÊNIO, 54., 2003, Belém. Anais... Belém: UNAMA, 2003. 1 CD- Rom.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. Renewable Energy, v. 33, p. 2623–2630, 2008.

ALVES, W. S. et al. Caracterização físico-química do biodiesel produzido a partir de sebo bovino. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA, 5, 2012, Salvador (BA). **Anais**...Salvador: RBTB, 2012, vol. 1, p. 869-870.

AMARAL, Fabiano P. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata*). Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2007.

ANDRADE, D. F.; Caracterização de Biodiesel através da Separação dos Constituintes por Cromatografia Líquida. 2011. 158f. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

ARANDA, D. A. G.; SUAREZ, P. A. Z. Catalisadores homogêneos e heterogêneos para esterificação de ácidos graxos. Revista Biodieselbr. São Paulo, 2009. Disponível em: www.biodieselbr.com/revista/009/direto-do-laboratório .Acesso em março de 2017.

ARENCIBIA, A.; AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; Influence of synthesis conditions on mercury adsorption capacity of propylthiol functionalized SBA-15 obtained by co-condensation. Microporous and Mesoporous Materials, v. 109, p. 513–524, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). Consumo e produção de biodiesel registram queda em 2016. Disponível em: www.abiove.org.br . Acesso em outubro de 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). Brasil se mantém como 2° maior produtor de biodiesel. Disponível em: www.abiove.org.br . Acesso em julho de 2017.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL DO BRASIL. Panorama para o mercado de biodiesel. Disponível em: www.aprobio.com.br/2017/04/10/ panorama-para-o-mercado-de-biodiesel. Acesso em junho de 2017.

AUGUSTO FILHA, Vera Lucia da Silva. Sílicas mesoporosas SBA-15 modificadas com aminas cíclicas – síntese, caracterização e adsorção de cátions . João Pessoa, 2011. 162f. *Tese (Doutorado)* – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pssoa, 2011.

AZEVEDO, A. da S. Clarificação e desodorização do óleo de babaçu (*Orbignya speciosa*) para fins comestíveis. Zé Doca (MA), 2014, 41f. Monografia (Graduação em Tecnologia de Alimentos) – Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca, 2014.

AZEVEDO, D. M. P., LIMA, E. F. Agronegócio da mamona no Brasil. Brasília (DF). Embrapa (Comunicação para transferência de tecnologia), p.89-120, 2001.

BARBOSA, Luiz C. de A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa (MG): Editora UFV, 189p, 2007.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. B. The determination of volume and pore area distributions in porous substances. J. Am. Chem. Soc., v.73, p.373-380, 1951.

BECK, J.S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T. W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of the American Chemical Society, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BLANC et al., The preparation and use of novel immobilised guanidine catalysts in base-catalysed epoxidation and condensation reactions. The Royal Society of Chemistry, Green Chemistry, VOL., 2, P. 283–288, 2000.

BRANDÃO, C. R. R.; MACHADO, P. F. L.; SUAREZ, P. A. Z. As interações intermoleculares nos óleos vegetais e no biodiesel. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 32ª., 2009, Cerará. ***Anais eletrônicos***... Ceará: Centro de Convenções do Ceará, 2009. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0859-1.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2017.

BROSSAERT et al., Use of funcionalized mesoporous silicates to esterify fatty acids and transsesterify oils. J. Catai.,vol.182, nr.156, p.156-164, 1999.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., v. 60, p. 309, 1938.

CABRAL, J. de F. et al. Avaliação do percentual oleoquímico e nutricional do inajá. In: 8° CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 16 a 19/04/12, Salvador (BA), In: **Anais**...Salvador (BA), 2012, p 73-74.

CAI Weiquan; JIAGUO Yu; MIETEK Jaroniec. Effect of nonionic structure-directing agents on adsorption and structural properties of mesoporous alumina. J. Mater. Chem., vol. 21, p. 9066-9072, 2011.

CÀRDENAS, D. A. V. Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via hidroesterificação. Rio de Janeiro, 2013, 182f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

CASTRO, A. A. C.; BRAGA, M. D. E.; MATA, M. E. R. M. C. Comportamento reológico do azeite de coco babaçu em diferentes temperaturas, Revista Brasileira OI. Fibros, Campina Grande, v.6, n.1, p.457-463, Janeiro- Abril, 2002.

CHAO Cai; WANG, H.; HAN, J. :Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials. Applied Surface Science, vol. 257, p.9802-9808, 2011.

CIESLA, U.; SCHUTH, F. Ordered materials. Journal Microporous and Mesoporous Materials, vol. 27, p.131-149, 1999.

CORRO, Grisel et al. Measurements of surface acidity from solid catalysts to free fatty acids esterification in crude jatropha for the production of biodiesel. Fuel, v.115, p.625-628, 2014.

COSTA, P. A da. Integração dos processos de extração liquido-líquido e pervaporação para desacidificação do oleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*). 2012. 77f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Rio de Janeiro, 2012.

COSTA, V. L et al. A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira: contextualização histórica e processo de produção. Revista brasileira de energia,v.19, n.2, p.71-89, 2013.

DAPIEVE, D. R. Análise da influência da temperatura sobre as propriedades físico-químicas de amostras de diesel e suas misturas. Dissertação (mestrado em Tecnologias Ambientais)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira (PR), 130f, 2015.

DRELINKIEWICZ, A. et al. Organosufonic acid doped polyaniline solid acid catalyst as basic for the formation of esters bio-in reaction of esterification and transesterification. Journal Fuel, vol.116, p 760-771, 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Pequizeiro (*Caryocar brasiliense).* Colombo (PR) - Comunicado técnico 230, 2009.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica. Rio de Janeiro:

2007. 144f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química - EQ, 2007.

ENCINAR, J. M.; SANCHEZ, N. G.; GARCIA, M. L. Study of biodiesel production from animal fats with free fatty acid content. Bioresource Tecnology, v.102, p. 10907-10914, 2011.

FACIOLI, N. L., GONÇALVES, L. A. G. Modificação por via enzimática da composição triglicerídica do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.).* Química Nova, São Paulo, v.21, nr.1, p16-19, 1998.

FARIA, L. A. Hidrólise do óleo da amêndoa da macaúba com lipase extracelular de *Colletotrichum gloesporoides* produzida por fermentação em substrato líquido. Dissertação (Metrado em Ciência de Alimentos)-Faculdade de Farmácia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

FARIAS, T. M. CARRARA, A. A. Avaliação da qualidade dos frutos da macaúba (*Acrocomia Aculeata* Jacq.) utilizados na produção de óleo e torta da polpa, na unidade de beneficiamento da fazenda Riacho D`Anta, Município de Montes Claros-MG. **Anais**... In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, GORDURAS E BIODIESEL, 3., 2006, Lavras, **Anais**..RBTB, Lavras, 2006.

FIROUZI, A., KUMAR, D., BULL, L.M ; BESIER, T. ; SIEGLER, P.; HUO, Q.;WALKER, S.A.; ZASADZINSKI, J.A.; GLINKA, C.; NICOL, J., MARGOLESE,D.I. ; STUCKY, G.D. ; CHMELKA, B.F. Cooperative organization of inorganic surfactante and biomimetic assemblies, Science, v. 267, p.1138, 1995.

GEHLING, Raquel. Alternativas à matriz energética brasileira: o caso do biodiesel. 2007. 58f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (SC), 2007.

GOERTZEN, Sarah et al. Standardization of Bohem titration part 1: CO_2 expulsion and determination of end point. Carbon, v.48, p.1252-1261, 2010.

HE, H.; FROST, R. L.; BOSTROM, T. et al. Changes in the morphology of organo clays with HDTMA + surfactant loading. Applied Clay Science, v. 31, n. 3-4, p. 262-271, 2006.

HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D.G.; FENG, P.; GIEr, T.E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCH€UTH, F.; STUCKY, G.D.. *Chemical Materials,* v. 6, n. 2, p. 1176-1191, 1994.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia E Estatística. 2014. Coordenação Agropecuária, Produção da Extração Vegetal e Silvicultura, V.24, 2009. Disponível em: www.ibge.gov.br/producaoagricola/producaodaextracaovegetal.Acesso setembro/2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz, vol. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos – óleos e gorduras, 5 ed. São Paulo, IMESP, 2004.

KAO, H. M.; WU, J. D.; CHENG, C. C. Direct Synthesis of vinyl-functionalized cubic mesoporous sílica SBA-15. Microporous Mesoporous Mater, v.88, p319, 2006.

KIBBE, A. H. Handbook of Pharmaceutical Excipients. American Pharmaceutical Association, Washington, 8, 368, 2000.

KIM, J. D.; HONMA, I. Proton conducting polydimethylsiloxane/zirconium oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid. Electrochimica Acta, vol 48, p. 3633, 2003.

KIM, J. M. et al., Structural design of mesoporous silica by micelle-packing control using blends of amphiphilic bloc copolymers. Journal Phys. Chem. B. vol. 106, p.2552-2558, 2002.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P. Manual de biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher, v.16, 340p, 2006.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J. C.; BECK, J.S., Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a liquid-cristal template mechanism, Nature, v. 359, p.710-712, 1992.

KRUK, Michal; , ASEFA, Tewodros; COOMBS, Neil; JARONIEC, Mietek; OZIN, Goeffrey A. Synthesis and characterization of ordered mesoporous silicas with high loadings of methyl groups. J. Mater. Chem.. vol.12, p. 3452–3457, 2002.

KUMAR, Narendra. Synthesis and characterization of solid base mesoporous and microporous catalysts: influence of support, structure and type of base metal. Microporous and mesoporous materials, v.152,p.71-77,2012.

LEDO, I. S.; RIVERO, S. L. M.; ALMEIDA, O. T. Expansão da produção brasileira de biodiesel a partir do programa nacional de produção e uso de biodiesel. In. Encontro da Sociedade Brasileira de Economia e Ecologia, IX, 2011, Brasília (DF). **Anais...**Brasília, SBEE, 2011, p.4-8.

LIMA J. R. O., SILVA, R. B. E; SILVA C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica, Química Nova, 30: 600, 2007.

LIMA, A. L. Síntese, caracterização e avaliação de nanocatalisadores básicos heterogêneos para produção de biodiesel. Rio de Janeiro (RJ), 2013, 98f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catalysis Science & Technology,* Toulouse, France, v. 6, p. 2887-2891, 2016c.

LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Synthesis of amine-functionalized mesoporous silica basic catalysts for biodiesel production. Journal Catalysis Today. Vol. 226, p.210-216, 2014.

LIMA, Cibele R. R. C. Identificação de ácidos graxos presentes no óleo de castanha do Pará em emulsões cosméticas. São Paulo (SP), 2009, 127f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Programa de Pós-Graduação em Fármacos e Medicamentos, Universidade de São Paulo, Paulo, 2009.

LIMA, J. D. F. Obtenção de sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com poros grandes. Fortaleza (CE), 2010, 47f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)- Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

LIMA, J. R. O. Síntese e caracterização físico-química, térmica e espectroscópica de biodiesel de babaçu (*Orbignya sp*.), tucum (*Astrocaryum vulgare*), macaúba (*Acrocomia aculeata*) e soja (*Glycine max*) por rota alcalina metílica e etílica, Teresina. 2005, 109 p. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Naturais, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2005.

LIN, V. S-Y.; CHEN, H. T.; HUH, S.; WIENCH, J. W.; Pruski, M.; Dialkylaminopyridine-funcionalized mesoporous silica nanosphere as an efficient and highly stable heterogeneous nucleophilic catalyst. Journal American Chemical Society, v.127, p.13305-13311, 2005.

LORENZI, G. M. A. C. Acrocomia aculeata (Lodd.) ex Mart. – Arecaceae: bases para o extrativismo sustentável. 172f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de **p**lantas arbóreas nativas do Brasil**.** Nova Odessa: Plantarium, v1, 2000.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. Revista Ceres, Viçosa, v. 53, n. 308, jul/ago 2006. Disponível em: www.ceres.ufv.br. Acesso em: fevereiro de 2017.

MACQUARIE, D. J.; UTTIG, K. A.; BRUNEL, D.; RENARD, G.; BLANC, A. Studies in surface Science. Catalysis, v. 142, p.1473, 2002.

MACQUARRIE et al. Chemistry on the inside: green chemistry in mesoporous materials. Phil Trans. Royal Society Lond. A, vol.358, p.419-430, 2000.

MAGALHÃES, J. B. T. Síntese de peneiras moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para produção de chalconas. Seropédica (RJ), 2006. 51f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

MARGOLESE. D. et al. Direct synthesis of ordered SBA-15 mesoporous containing sulfonic acid groups. Chem. Mater, vol.12, n. 8, p. 2448-2459, 2000.

MBARAKA Isa K. et al., Organosulfonic acid funcionalized mesoporous sílicas for the esterification of fatty acid. Journal of catalysis, vol. 219, p.329-336, 2003.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* City of Golden, 2006, v. 10, p. 248-268.

MELERO, et al. New discoveries in the deactivation of sulfonic modified SBA-15 catalysts for the production of biodiesel from lowgrade oleaginous raw material. Catalysis Applied A: General, v.488, p111-118, 2014.

MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; MORALES, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. Green Chemistry. V.11, n. 9, p. 1285-1308, 2009.

MELERO, Juan A. et al. The production for biodiesel from crude palm oil using the mesoestructured catalyst modied sufonic acid. J. Chem. Eng., vol. 161, p. 323-331, 2010d.

MELERO, Juan A.; GRIEKEN, R. V.; MORALES, G. Advances in the synthesis and catalytic application of organosulfonic functionalized mesoestructured materials. Chemical Reviews, vol. 106, nr. 9, p. 3790-3812, 2006.

MELO, Patrícia C. et al. Avaliação termogravimétrica dos óleos (amêndoa e mesocarpo) da macaúba (*Acronomia aculeata)*para produção de biodiesel. In: Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 5, 2012, Salvador (BA)**. Anais...** Salvador: RBTB, 2012.

MELONI, D. R et al. Transesterification of soybean oil on guanidine base-functionalized SBA-15 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v.102, p.505-514, 2011.

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

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Boletim mensal de combustíveis renováveis. Disponível em: www.mme.gov.br/boletim_mensal_combustiveis. Acesso em julho de 2017.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Sancionada a lei que eleva o percentual de biodiesel ao diesel**.** Disponível em: www.mme.gov.br/boletim-mensal-dos-combustiveis-renovaveis. Acesso em agosto de 2016.

MORALES, G. et al., .Low-grade oils and fats: Effect of several impurities on biodiesel production over sulfonic acid heterogeneous catalysts. Bioresource Technology, Volume 102, p. 9571–9578, 2011.

MORETO, E., FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras na indústria de alimentos. São Paulo: Varela, 144p, 1998.

MORETTO et al.,. Óleos e gorduras: processamento e análise. Florianópolis**:** Ed. da UFSC, 2002.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. São Paulo: Artliber Editora, 322p, 2009.

MOTOKURA K.K; MITSURU, T., TADA, M.; IWASAWA, Y. Acid-base bifunctional catalysis of silica-alumina-supported organic amines for carbon-carbon bond forming reactions ”*Chemistry :A. European Journal*, 2008, *14*, 4017-4027.

NASCIMENTO, V. M., VASCONCELOS, A. C.S., AZEVEDO, E. B., SILVA, F. C. Otimização da produção de biodiesel a partir do óleo de babaçu em aquecimento por micro-ondas. Eclética Química, São Paulo, v.34, nr. 4, 2009.

NGUYEN, Phoung-Trinh et al. TBD-Functionalized mesoporous silica: synthesis and catalytic activity in corn oil transesterification. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 18, p.293-300, 2013.

OICLE, A. M et al. Standardization of boehm titration: part II. Agitation method, the filtering effect and dilute titrant. Carbon, v.48, p. 3313-3322, 2010.

OLIVEIRA, E. Sílicas hexagonais modificadas com aminas para adição de nitroetano em ciclopentanona. Brasilia (DF), 2008, 63f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Brasília, 2008.

OLIVEIRA, Edimar de et al.,. Hexagonal mesoporous silica modified with copper phthalocyanine as a photocatalyst for pesticide 2,4-dichlorophenoxiacetic acid degradation. Journal of Colloid and Interface Science, VOL. 323 P. 98–104, 2008.

OLIVEIRA, Edimar. Sílicas hexagonais mesoporosas modificadas com aminas pará a adição de nitrometano em ciclopentenona. Brasília (DF), 2006.63f. Dissertação (Mestrado)- Universidade de Brasília, Instituto de Química, 2006.

OLIVEIRA, L. R et al.. Caracterização físico-química do óleo bruto de coco babaçu (Orbignya Phalerata Mart.) comercializado na zona rural de José de Freitas-Pi. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação tecnológica, João Pessoa- PB- 2007.

OLIVEIRA, M. E. B., GUERRA, N. B., BARROS, L. M., ALVES, R. E. Aspectos agronômicos e de qualidade do pequi**.** Fortaleza (CE). Embrapa Agroindústria Tropical (Documentos, 113), 32p, 2008.

OLIVEIRA, M. E. C. Produção de biodiesel de óleo de palma e seus resíduos graxos por transesterificação e esterificação. Belém (PA). Empresa brasileira de pesquisa agropecuária (Embrapa Amazônia Oriental-Documentos, 113) 46p, 2008.

OLIVEIRA, Marcos. Óleo para biodiesel. Revista Pesquisa Fapesp. São Paulo, 2016. Disponível em: revistapesquisa.fapesp.br/2016/07/14/óleo-para-o-biodiesel. Acesso em outubro de 2016.

OLIVEIRA, Marcos. Óleo para o diodiesel. Revista Pesquisa Fapesp. 2016. Disponível em: revistapesquisa.fapesma.br/2016/07/14/oleo-para-o-biodiesel. Acesso em outubro de 2016.

ONO, Y. Solid base catalysts for the synthesisof fine chemicals. Journal Catalysis, v.216, p. 406 – 415, 2003.

PAL ,Nabanita; BHAUMIK, Asim. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids., vol.189, n. 190, p. 21–41, 2013.

PARADA, C.; FABIANI, M.; VEÁZQUEZ, S. M. S. G. Obiodiesel na matriz energética veicular brasileira. Revista Mackenzie de Engenharia e Computação, v.12, n.1, p.94-111, 2010.

PARENTE, E. J. S.; Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica Num país Engraçado, Unigráfica: Fortaleza, 2003.

PASQUALE F. Fúlvio; STANISLAW Pikus; MIETEk, Jaroniec. Short-time synthesis of SBA-15 using various silica source. Journal Colloid Interface Science. Vol.287, p´717-720,, 2005.

PINTO, A. C. et al., Biodiesel: na overview. J. Braz. Chem. Soc. Vol 6B, p 1313-1330, 2005.

PORTO, M. J. F. Estudo Preliminar de dispositivo de quebra e caracterização dos parâmetros físicos do coco babaçu. Campinas (SP) 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PRADO, A. G. S. QUÍMICA VERDE, OS DESAFIOS DA QUÍMICA DO NOVO MILÊNIO. Química Nova, vol. 26, No. 5, P. 738-744, 2003.

PRICE, P. M.; CLARK, J. H.; MACQUARIE, D. J. Modified silica for clean technology. Journal Chem. Soc. Dalton Trans. p.101-110, 2000.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI. E. A. G. **Química de alimentos.** São Paulo: Edgard Blücher, 184p, 2004.

RIBEIRO, M. C. Óleo de pequi: qualidade físico-química, teor de carotenoides e uso em animais com carência de vitamina A. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)- Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras(MG), 85f, 2010.

RIECHER, Roger; MERCIER, Louis. Direct Synthesis of Functional Mesoporous Silica by Neutral pH Nonionic Surfactant Assembly: Factors Affecting Framework Structure and Composition .Chem. Mater., vol. 13, p. 2999-3008, 2001.

SANAEISHOAR, H.; SABBAGHAN, M.; MOHAVE, F. Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates. Microporous and mesoporous materials, v.217, p. 219-224, 2015.

SANTOS, F. S., SANTOS, R. F., DIAS, P. P., ZANÃO JÚNIOR, L. A., TOMASSONI, F. A cultura do pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*). Cascavel (PR), Acta Iguazu, v.2, nr.3, p46-57, 2013.

SCHUCHARDF, U.; SERCHELL R.; VARGAS, M. Transesterificação de óleos vegetais: a revisão. J. Soc. Bras. Quim. V.9, n. 3, p. 1998.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. MCM-41 mesoporous molecular sieves: a historical perspective-the role of reagents and its basic characterization.Perspectiva Erecchim, vol.36, nr. 135, p.113-125, 2012.

SHANG, F. et al.; Direct synthesis of acid–base bifunctional mesoporous MCM-41 silica and its catalytic reactivity in Deacetalization–Knoevenagel reactions. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 134, p. 44–50, 2010.

SHARMA, K. K.; ANAN, A.; BUCKLEY, R.; OUELLETTE, W.; ASEFA, T.. Toward efficient nanoporous catalysts: controlling site-isolation and concentration of grafted catalytic sites on nanoporous materials with solvents and colorimetric elucidation of their site-isolation. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 218–228, 2008.

SILVA, J. A. Coleta de sementes, produtos de mudas e plantio de espécies frutíferas dos cerrados**.** Planaltina. Embrapa –CPAC (Boletim de pesquisa, 44), 1992.

SILVA, J. C. Macaúba: fonte de matéria-prima para os setores alimentício, energético e industrial. 1994 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG).

SILVA, J. M. Síntese e caracterização de silica mesoporosa e estudo da liberação controlada de emodim em substância bioativa. Campo Grande (MS), 2015, 59f. Dissertação (Mestrado em Química)-Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2015.

SILVA, M. C. D. et al.; Avaliação do efeito antioxidante do líquido de castanha de caju (LCC) em biodiesel de mamona, Revista Química Nova, 2009.

SILVEIRA, S. D. Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via esterificação seguida de transesterificação metílica com catalisador básico. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 121f, 2014.

SOUSA, F. P.; LUCIANO, M. A.; PASA, V. M. D. Termogravimetry and viscometry for assessing the ester content (FAME and FAEE). Fuel Processing Technology. V.109, p.133-140, 2013.

SOUZA, R. B.; et al. Obtenção de óleo tucum (*Bactris setosa*) para processamento de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA, 5, 2012, Salvador (BA). **Anais**... Salvador: RBTB, 2012, vol. 1, p. 469-470.

SREYASHI, Jana et al.,. Mesoporous silica MCM-41 with rod-shaped morphology: synthesis and characterization. Journal Applied Clay Science, 54, p. 138-143, 2011.

STUCKY, G. D.; MARGOLESE D.; MELERO, J. A.; CHRISTIANSEN, S. Direct synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. Chem. Mater. v.12, p. 2448 – 2459, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; CRUZ, R. S.; MENEGHETTI, S. M. P. Tecnologias de produção de biodiesel. In: MENEZES, R. S (org.). Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico. Lavras, UFLA, p.64 – 79, 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; LIRA, H. N. F.; RODRIGUEZ, C. G. V.; OLIVEIRA, R. S. O biodiesel. In: SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. (org.). Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel**.** Brasília, CNPq, p.32-47- 79, 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 667 - 676, 2007.

SZPIZ, R. R.; LAGO, R. C. A.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A. Óleos de macaúba: uma alternativa para a oleoquímica. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, 1989. p.1-10 (EMBRAPA- CTAA. Comunicado técnico, 14.

TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. Industrial application of solid acid-base catalysts. Appl. Catal. , v.181, p.399-434, 1999.

TÁVORA, F. L. Biodiesel e proposta de um novo marco regulatório: obstáculo e desafios. Textos para discussão 116. Senado Federal. Brasília (DF). 2012. Disponível em : www.senado.gov.br/senado/conleg/textos-discussao. Acesso em: setembro de 2016.

TECNOLOGIAS BIOENERGÉTICAS. Procedimento operacional padrão da Brasil Ecodiesel – Análise do controle de Qualidade, 30p, 2008.

THIEL, W. R.; SHYLESH, S.; WAGNER, A.; SEIFERT, A.; ERNEST, A. Bifunctional mesoporous carbo-nitrid. Chem. Int. Ed. 49, p.184-187, 2010.

TSAI, H. G.; CHIU, P.J.; JHENG, G. L.; TING, C. C.; PAN, Y. C.; KAO, H. M. Synthesis and solid-state NMR characterization of cubic mesoporous sílica SBA-15 functionalized with sulfonic acid groups. Journal of Colloid and Interface Science, v 359, p. 86–94, 2011.

TRINDADE, F. J.; REY, J. F. Q.; BROCHSZTAIN, S. Modification of molecular sieves MCM-41 and SBA-15 with covalently grafted pyromellitimed and 1,4,5,8-naphthallenediimide. J. Colloid and Interface Science, v. 368, p. 34-40, 2012.

UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL. O biodiesel e sua contribuição para o desenvolvimento brasileiro. Revista Ubrabio, v.1, n.2, p. 9-13, 2010.

WANG, Lu; DING, W.; SUN, Y. The prepation and application of mesoporous materials for energy storage. Materials Research Bulletin, v.83, p.230-249, 2016.

WU, Peng et al. Pos synthesis, characterization and catalytic properties in alkene oxidation of hydrothermal stable mesoporous Ti-SBA-15. Chem Mater, v.14, n. 4, p.1657-1664, 2002.

XIE, W.; YANG, X.; MINGLIANG, F. Novel solid base catalyst for biodiesel production: mesoporous SBA-15 silica immobilized with 1-3-dicyclohexyl-2-octylguanidine. Renewable Energy, vol.80, p.230-237, 2015.

ZEIDAN, R. R.; DAVIS, M. E. The effect of acid-base pairin on catalis: an efficient acid-base functionalized catalyst for aldol condesation. J. Catal. n.. 247, p. 379-382, 2007.

ZHAO, Dongyuan et al., Triblock copolymer synthesis of microporous silica with periodic 50 to 300 angstrom porous. Journal Science, vol.279, nr. 548, p. 5350-5355, 1998.

Zheng Y, Su X, Zhang X, Wei W, Sun Y. Functionalized mesoporous SBA-15 silica with propylsulfonic groups as catalysts for esterification of salicylic acid with dimethyl carbonate. Stud Surf Sci Catal; v.156, p.205–212, 2005.

ZIARANI, G. M.; LASHGARI, N.; BADIEI, A. Sulfonic acid-funcionalized mesoporous sílica SBA-pr-SO_3H as solid acid catalyst in organic reactions. J. of Molecular Catalysts A: Chemical, vol 397, p. 166-191, 2015.

ZUO, Donghua et al. Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production. Applied Catalysis B: Environmental, vol.129, p.342-350, 2013.