



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL

Avaliação do catalisador $\text{MoO}_3\text{-NiO/Al-MCM-41}$ na reação de Craqueamento termocatalítico do óleo de soja.

FABIANA MEDEIROS DO NASCIMENTO SILVA

Campina Grande, PB – Brasil

Dezembro, 2014

FABIANA MEDEIROS DO NASCIMENTO SILVA

**Avaliação do catalisador $\text{MoO}_3\text{-NiO/Al-MCM-41}$ na reação de
Craqueamento termocatalítico do óleo de soja.**

Monografia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de graduação em Química Industrial.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Maristela Alves da Silva

Campina Grande, PB – Brasil

Dezembro, 2014.

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

S586a Silva, Fabiana Medeiros do Nascimento.

Avaliação do catalisador MoO₃-NiO/Al-MCM-41 na reação de craqueamento termocatalítico do óleo de soja [manuscrito] / Fabiana Medeiros do Nascimento Silva. - 2014.
70 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Profa. Dra. Maristela Alves da Silva, Departamento de Química".

1. Catalisador. 2. Peneira molecular mesoporosa. 3. Craqueamento termocatalítico. 4. Combustíveis líquidos. I. Título.

21. ed. CDD 338.7

FABIANA MEDEIROS DO NASCIMENTO SILVA

**Avaliação do catalisador $\text{MoO}_3\text{-NiO/Al-MCM-41}$ na reação de
Craqueamento termocatalítico do óleo de soja.**

Aprovada em: 04/12/2014.

BANCA EXAMINADORA

Maristela Alves da Silva

Prof^a. Dr^a. Maristela Alves da Silva (Departamento de Química/UEPB)

(Orientadora)

MS

**Prof^a. Msc. Maria da Conceição Nóbrega Machado (Departamento de
Química/UEPB)**

(Examinadora)

Maria Roberta de Oliveira Pinto

Prof^a. Dr^a. Maria Roberta de Oliveira Pinto (Departamento de Química/UEPB)

(Examinadora)

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar”.

(Chico Xavier)

“Ninguém caminha sem aprender a caminhar, sem aprender a fazer o caminho caminhando, refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a caminhar.”

(Paulo Freire)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus o criador, pela coragem, força e perseverança que Ele me proporciona todos os dias.

Aos meus pais João Ferreira e Maria do Carmo pela oportunidade, amor, confiança, esperança, carinho, dedicação, apoio e por acreditarem em mim, investindo em minha educação.

Ao meu amado esposo Gerônimo Eduardo pelo apoio, dedicação, companheirismo, paciência e amor, a todo tempo e principalmente nas horas de dificuldades.

As minhas irmãs Juliana e Gerlaine pelo apoio e incentivo.

A meu amado irmão Júnior que para mim é sinônimo de vitória e superação.

A professora Maristela pela confiança, orientação, encorajamento e apoio no desenvolvimento do trabalho, pela amizade e carinho, a quem tanto tenho apreço e respeito e pelas palavras de apoio em momentos difíceis.

Aos amigos conquistados aqui na UEPB, em especial a Fábio e Ademir pela ajuda no trabalho, aos meus amigos da UFCG, pelo conhecimento compartilhado, pelos momentos de distração e conversas agradáveis.

Aos professores da Universidade Estadual da Paraíba por tudo que me ensinaram e me fizeram a profissional que hoje sou, em especial as professoras Márcia ramos, Wanda Izabel, Ângela Santiago e Conceição, agradeço grandemente.

A professora Meiry Glauca da Universidade Federal de Campina Grande pelo incentivo e compreensão durante o desenvolvimento deste trabalho e apoio em minha vida acadêmica.

Ao Departamento de Química pela oportunidade para desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, pela atenção e prestação de serviços.

A professora Maria Wilma N. C. Carvalho coordenadora do LabCAB- Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis da Universidade Federal de Campina Grande pela autorização para aplicação dos catalisadores sintetizados, utilizados neste trabalho.

Aos coordenadores Gelmires de Araújo Neves e Heber Carlos Ferreira do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) e ao coordenador Marcos Vinicius do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pelas análises realizadas.

A professora Roberta de Oliveira Pinto pelas análises de FTIR realizadas no CERTBIO.

A professora Crislene Rodrigues Silva Morais e seu aluno Francisco Pinto Filho da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises de Termogravimetria realizadas.

Ao professor José Marcos Sasaki coordenador do Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará, pelas análises de DRX realizadas.

A professora Soraia Teixeira Brandão e Camila Ribeiro de Oliveira Félix do Laboratório de Catálise e Polímeros da Universidade Federal da Bahia, pelas análises de EDX realizadas.

As professoras que compõem a banca examinadora pela leitura e críticas.

RESUMO

Aspectos econômicos, sociais e ambientais têm vindo a impulsionar vários estudos, a fim de obter fontes alternativas e renováveis de combustíveis líquidos que são "amigos do ambiente". Assim, os óleos vegetais surgem como alternativa e têm atraído o interesse de pesquisadores para a produção de hidrocarbonetos e produtos químicos pelo chamado craqueamento térmico e catalítico de óleos vegetais. Neste processo, o óleo vegetal é aquecido a temperaturas entre 300 e 500°C, na presença de um catalisador sólido. Um exemplo de catalisadores promissores são os materiais ácidos mesoporosos, devido a sua vasta aplicação como suportes para catalisadores sólidos em processos químicos industriais, despertando um maior interesse em muitos pesquisadores, impulsionando cada vez mais a pesquisa nesta área. A peneira molecular mesoporosa, Al-MCM-41 é um suporte para catalisador interessante por apresentar alta estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área superficial, elevados diâmetros de poros o que fornece possibilidades para o preparo de catalisadores que possuam elevada capacidade de dispersão de metais NiMo em Al-MCM-41. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 impregnada com os óxidos MoO₃/NiO na reação de craqueamento termocatalítico do óleo de soja. O catalisador foi sintetizado pelo método de impregnação via úmida em concentrações de 8% em massa de MoO₃ e 2% em massa de NiO e foi caracterizado por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos a partir das caracterizações indicaram que a fase hexagonal da Al-MCM-41 foi obtida, após calcinação do material houve um aumento característico na ordenação hexagonal desse material. Ocorreu uma redução na ordenação da fase hexagonal após a impregnação dos óxidos MoO₃ e NiO, mantendo-se ainda sua fase hexagonal de peneira molecular mesoporosa. A partir do ensaio catalítico foi possível avaliar o catalisador AIMC1 como promissor para a reação de craqueamento termocatalítico, conforme as análises de FTIR e índice de acidez dos produtos obtidos.

Palavras – chave: peneira molecular mesoporosa, catalisador, craqueamento termocatalítico.

ABSTRACT

Economic, social and environmental aspects have been driving several studies in order to obtain alternative and renewable sources of liquid fuels that are "environmentally friendly". Thus, vegetable oils are an alternative and have attracted the interest of researchers for the production of hydrocarbon and chemical products by the known thermal and catalytic cracking of vegetable oils. In this process, vegetable oil is heated to temperatures between 300 and 500 ° C in the presence of a solid catalyst. An example of promising catalysts are acidic mesoporous materials because of their wide application as supports for solid catalysts in industrial chemical processes, arousing a greater interest in many researchers increasingly propelling research in this area. The mesoporous molecular sieve Al-MCM-41, is an interesting supported catalyst having high thermal and hydrothermal stability, high surface area, high pore diameters which provide possibilities to prepare catalysts having high dispersibility metal NiMo Al-MCM-41. This way the objective of this study was to evaluate the performance of mesoporous molecular sieve Al-MCM-41 impregnated with MoO₃ oxide / NiO in the cracking reaction termocatalítico soybean oil. The catalyst was synthesized by the wet impregnation method in concentrations of 8% by weight of MoO₃ and 2% by weight of NiO, and was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray spectroscopy by Energy Dispersive (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results obtained from the characterization indicated that the hexagonal phase of the Al-MCM-41 were obtained after calcination the material was a characteristic increase in the hexagonal ordering of the material. There was a reduction in the ordering of the hexagonal phase after impregnation of the oxides NiO and MoO₃, yet keeping their hexagonal phase mesoporous molecular sieve. From the catalytic test was possible to evaluate the AIMC1 as a promising catalyst for the cracking reaction termocatalítico as FTIR analysis and acidity index of the products obtained.

Key - words: mesoporous molecular sieve, catalyst, cracking termocatalítico.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).....	21
Figura 2 :	Estrutura de uma típica molécula de triacilglicerol.....	23
Figura 3:	Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool.....	27
Figura 4:	Esquema da reação de esterificação.....	28
Figura 5:	Classificação da IUPAC dos materiais em função do tamanho dos poros.....	32
Figura 6:	Perfil estrutural da MCM-41, (a) perfil estrutural e (b) micrografia.....	33
Figura 7:	Mecanismo de formação da estrutura hexagonal da MCM-41.....	34
Figura 8:	Representação de uma molécula de surfactante CTMABr.....	34
Figura 9:	Formação do agregado micelar.....	35
Figura 10:	Representação esquemática do sítio de Brønsted na Al-MCM-41.....	36
Figura 11:	Representação das estruturas: (A) neutra, para a MCM-41 (B) após introdução do alumínio Al-MCM-41.....	37
Figura 12:	Determinação do volume aparente do suporte Al-MCM-41.....	44
Figura 13:	Impregnação via úmida do suporte Al-MCM-41 com o sal heptamolíbdato de amônio.....	44
Figura 14:	Sistema de destilação utilizado no craqueamento, (1a) termopar externo com faixa de temperatura do craqueamento; (1b) termopar interno com temperatura inicial de formação dos vapores; (2) manta aquecedora; (3) balão de destilação de fundo redondo; (4) condensador; (5) coletor.....	46
Figura 15:	Primeira fração líquida orgânica (FLO - 1ªfração).....	47
Figura 16:	Segunda fração líquida orgânica (FLO - 2ªfração).....	47
Figura 17:	Primeira (FLO - 1ªfração) e segunda fração líquida orgânica (FLO - 2ªfração).....	48

Figura 18:	Difratograma de raios X da amostra Al-MCM-41 não calcinada.....	51
Figura 19:	Difratograma de raios X da amostra Al-MCM-41 calcinada.....	52
Figura 20:	Difratograma de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90° para o catalisador AIMC1.....	53
Figura 21:	Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 não calcinada com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	55
Figura 22:	Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 calcinada com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	55
Figura 23:	Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC1 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.....	56
Figura 24:	Foto das frações líquidas coletada durante o craqueamento termocatalítico do óleo de soja sobre o catalisador AIMC1. Primeira fração, à esquerda (descartada); segunda fração, à direita caracterizada.....	57
Figura 25:	Espectros de Infravermelho do óleo de soja (a) e do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja (b).....	58
Figura 26:	Espectros de Infravermelho das frações termocatalíticas (a) ALMC1 claro e (b) ALMC1 Escura.....	58
Figura 27:	Espectros de absorvância na região do infravermelho do óleo de soja (a) da fração orgânica do craqueamento térmico (b) e termocatalítico com as amostras de ALMC1 clara (c), AIMC1 escura (d).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Fórmula química de ácidos graxos e composição do óleo de soja.....	24
Tabela 2:	Análise semi-quantitativa do suporte não calcinado e calcinado e dos catalisadores sintetizados, expressos em óxidos.....	54
Tabela 3:	Índices de acidez das frações líquidas orgânicas do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja sobre o catalisador ALMC1.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a_0	Parâmetro Mesoporoso
AIMC1	8% MoO ₃ /2% NiO – Al-MCM-41/via úmida
AIMC1 clara	Segunda Fração líquida orgânica clara
AIMC1 escura	Segunda Fração líquida orgânica escura
Al-MCM-41	MCM-41 modificada com alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Al ₂ SO ₄	Sulfato de alumínio
ALPO	Aluminofosfato
CTMABr	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
CNNPA	Conselho Nacional de Normas e Padrões para alimentos
CertBIO	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
d_{100}	Distância interplanar do plano (100)
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
FLO	Fração líquida orgânica
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LabCAB	Laboratório de Catálise Adsorção e Biocombustíveis
LO	Líquido orgânico
M41S	Família de peneiras moleculares compostas de silicato ou aluminossilicato
MCM-41	Matriz de Composição da Mobil n° 41
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MoO ₃	Óxido de Molibdênio
Ni	Níquel
NiMo	Níquel e Molibdênio
NiO	Óxido de Níquel
SAPO – n	Silicoaluminofosfatos
SBA-15	Santa Bárbara Amorphos
SiO ₂	Sílica
TEOS	Tetraortossilicato
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
USY	Ultrastable Zeolite (Zeólita Y ultraestável)
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFCG	Universidade federal de Campina Grande
WO ₃	Óxido de tungstênio
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil–5

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos Específico.....	17
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1	Histórico: Aplicação de óleos vegetais como combustíveis.....	18
3.2	Óleo de Soja.....	20
3.3	Catálise.....	24
3.4	Principais reações para produção de bioprodutos a partir de óleos vegetais.....	27
3.4.1	<i>Transesterificação</i>	27
3.4.2	<i>Esterificação</i>	28
3.5	Craqueamento.....	29
3.6	Peneiras Moleculares Mesoporosas.....	31
3.6.1	<i>MCM-41</i>	32
3.6.2	<i>Al-MCM-41</i>	35
3.6.3	<i>Incorporação de metal ao suporte</i>	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1	Suporte Al-MCM-41.....	42
4.2	Tratamento pós-síntese do suporte Al-MCM-41.....	43
4.3	Preparo do Catalisador MoO ₃ /NiO sobre Al-MCM-41.....	43
4.3.1	<i>Método de impregnação por Via Úmida</i>	43
4.4	Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja.....	45
4.4.1	<i>Óleo Vegetal</i>	45
4.4.2	<i>Catalisador</i>	45
4.4.3	<i>Reação de Craqueamento</i>	45
4.5	Caracterização.....	48
4.5.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	48
4.5.2	<i>Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i>	49

4.5.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	49
4.5.4	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	50
4.5.5	<i>Índice de acidez</i>	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	Difratometria de raios X (DRX).....	51
5.2	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	53
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
5.4	Ensaio catalítico.....	56
5.4.1	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	57
5.4.2	<i>Índice de Acidez</i>	60
6	CONCLUSÕES	62
7	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Aspectos econômicos, sociais e ambientais têm vindo a impulsionar diversos estudos para a obtenção de fontes de combustíveis líquidos alternativos e renováveis que são "*amigos do ambiente*".

Considera-se uma fonte alternativa renovável qualquer fonte de energia capaz de se regenerar dentro do ciclo de vida de sua utilização e que possa ser utilizada pelas gerações futuras. As fontes mais conhecidas são a eólica, a biomassa, a solar, a energia dos oceanos e a hídrica de pequeno porte. A biomassa para a matriz energética brasileira é toda matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica (MELO, 2009).

Assim, os óleos vegetais surgem como alternativa e têm atraído o interesse de pesquisadores para a produção de hidrocarbonetos e produtos químicos pelo chamado craqueamento térmico e catalítico de óleos vegetais.

Os óleos e gorduras, puros ou modificados por reações químicas, são usados pela humanidade há milênios como insumos em diversas áreas, tais como iluminação, tintas, sabões, entre outros. Durante o Século XX, principalmente por razões econômicas, os materiais graxos foram preteridos por derivados de petróleo. No entanto, recentemente a oleoquímica vem se mostrando uma excelente alternativa para substituir os insumos fósseis em vários setores, como polímeros, combustíveis, tintas de impressão, e lubrificantes, entre outros (RAMALHO e SUAREZ, 2013). O uso de óleo vegetal como combustível é uma alternativa abundante e renovável, extraído de uma grande diversidade de espécies (FUCHS, 2006).

Portanto, devido à necessidade, de se obter catalisadores direcionados a processos de craqueamento termocatalítico de óleo vegetal, este trabalho teve como proposta a avaliação da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 impregnada com teores de Ni/Mo por via úmida na aplicação deste catalisador na reação de craqueamento catalítico do óleo de soja a fim de avaliar as características das frações líquidas obtidas na reação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 impregnada com os óxidos MoO_3/NiO na reação de craqueamento termocatalítico do óleo de soja.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades físico-químicas do suporte e catalisador através das análises: Difractometria de raios X (DRX), Energia Dispersiva de raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Realizar craqueamento térmico e termocatalítico de óleo de soja em um sistema de destilação simples;
- Avaliar a atividade catalítica do catalisador MoO_3/NiO suportado em AlMCM-41 no craqueamento termocatalítico do óleo de soja.
- Caracterizar as frações líquidas obtidas por teste de Acidez e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Histórico: Aplicação de óleos vegetais como combustíveis

No final do século XIX Rudolf Diesel inventou o motor a combustão interna (motor diesel), em seus ensaios utilizou o petróleo e o óleo de amendoim como combustíveis. Esse foi o início do uso de óleo vegetal como combustível. Em 1900, durante a exposição internacional em Paris, Rudolph Diesel testou o óleo de amendoim e outros óleos vegetais, a pedido do governo francês, e percebeu que o motor funcionava perfeitamente. O petróleo na época era barato e acabou sendo preferido como combustível para utilização nos motores (FUCHS, 2006).

Na primeira metade do século XX, esporadicamente, os óleos vegetais puros foram utilizados nos motores do ciclo diesel, quando ocorreram crises no abastecimento mundial de petróleo, como na época da Segunda Guerra Mundial. Na mesma época vários países europeus, principalmente Alemanha e Grã-Bretanha, se empenharam para que suas colônias obtivessem maior independência energética ao utilizarem óleos vegetais como combustível. Posteriormente, durante a Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais foram usados como combustíveis emergenciais, atingindo, assim, posições estratégicas. Por exemplo, o Brasil proibiu a exportação de óleo de algodão de modo a tentar suprir a demanda interna de óleo diesel, que era importada. Outros países como os Estados Unidos, China, Argentina e Índia também exploraram o potencial dos óleos vegetais como combustíveis nesse período (KNOTHE et al., 2006).

O petróleo é uma fonte não renovável e sua aplicação tornou-se cada vez mais frequente para produção de seus derivados desencadeando nos últimos anos um considerável aumento de poluição tanto atmosférica como também a partir dos resíduos sólidos e poluição marítima, sabe-se que a utilização do petróleo para produção de combustíveis não diminuirá, mas em virtude de alguns problemas causados a partir de seu processamento e com o avanço da tecnologia tem-se incentivado à substituição parcial de combustíveis não renováveis por combustíveis renováveis a partir de óleos e gorduras.

Destaca-se que os diversos combustíveis alternativos, devem apresentar propriedades físico-químicas mais próximas a dos combustíveis fósseis. Diversos países procuraram, durante a segunda guerra mundial, por alternativas energéticas, surgindo na Bélgica, à ideia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível, atualmente conhecido como biodiesel (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007).

A demanda por combustíveis renováveis está se expandindo rapidamente nos últimos anos. Considera-se uma fonte alternativa renovável qualquer fonte de energia capaz de se regenerar dentro do ciclo de vida de sua utilização e que possa ser utilizada pelas gerações futuras. As fontes mais conhecidas são a eólica, a biomassa, a solar (térmica, fotovoltaica e heliotérmica), a energia dos oceanos (marés, ondas, correntes oceânicas e gradiente térmico) e a hídrica de pequeno porte. A biomassa para a matriz energética brasileira é toda matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica (MELO, 2009).

No Brasil, desde 1972 é feito um levantamento anual sobre a safra de grãos. No ano de 2003 foi observada uma produção de 123,6 milhões de toneladas, recorde nacional até então. No ano de 2007 um novo recorde foi atingido com uma produção de 133 milhões de toneladas, com soja e milho correspondendo a 82% do total. Isto ocorreu devido ao elevado preço dos grãos no mercado internacional, fazendo do Brasil um dos maiores produtores mundiais de soja (BECKSTEIN, 2008). A crescente demanda das oleaginosas é responsável direto pelo ascendente cultivo de grãos (IBGE, 2008).

Os combustíveis alternativos são facilmente disponíveis, favoráveis ao meio ambiente, tecnológica e economicamente competitivos. Entre as alternativas combustíveis estão os triglicerídeos (óleos vegetais/gorduras animais) e seus derivados. Os óleos vegetais são renováveis e amplamente disponíveis a partir de diversas fontes no mundo inteiro. Os óleos têm índices de enxofre próximos de zero e causam menos danos ao meio ambiente do que o diesel (menor ação do efeito de estufa) (BARNWAL E SHARMA, 2005).

3.2 Óleo de Soja

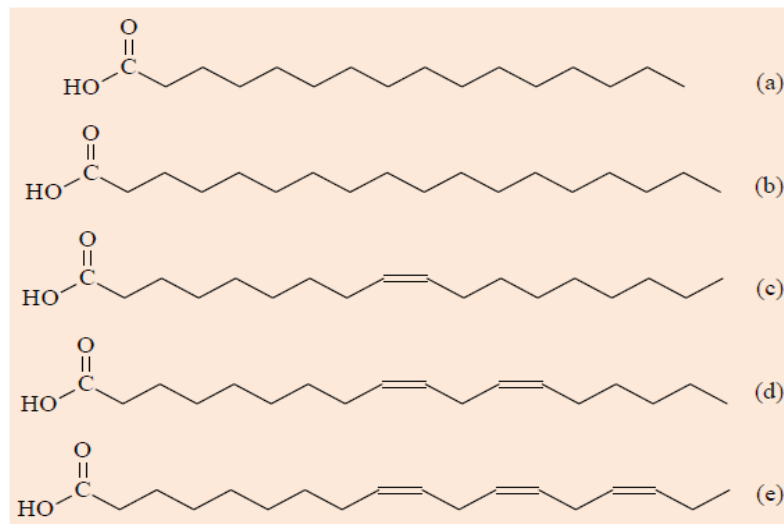
Os óleos e as gorduras são essencialmente formados por glicerídeos (97% do óleo), ou seja, uma molécula de glicerol à qual estão ligados um, dois ou três ácidos graxos (ULLMANN, 1992). A composição química influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão, o ponto de névoa, a estabilidade térmica e o número de cetano, permitindo, assim, prever o comportamento de um óleo vegetal como matéria-prima para produção de biocombustíveis.

Os óleos e gorduras são formados por substâncias que podem ser classificadas em duas categorias: glicerídeos e não-glicerídeos. Como classe principal os triglicerídeos formados por moléculas derivadas da glicerina com diferentes tipos de ácidos graxos. Os glicerídeos são definidos como produtos da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até três moléculas de ácidos graxos (MORETTO, 1998).

A resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a diferença entre óleos e gorduras, que impõe a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, ou seja, quando o ponto de fusão se situa abaixo deste limite, a substância é classificada como óleo (líquido a temperatura ambiente). Contudo, o termo gordura é o mais empregado quando o estado físico não é significativo (FERNANDES NETO, 2008).

Os ácidos graxos de ocorrência natural nos óleos e gorduras possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, o grupo carboxila. Estes ácidos diferem basicamente entre si pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das ligações insaturadas, como é possível observar na Figura 1. Estas diferenças na estrutura química influenciam diretamente nas propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras. Estes ácidos são divididos em saturados, insaturados e incomuns. Estes últimos apresentam um número ímpar de átomos de carbono, como o caso do ácido margárico e outros de estruturas mais complexas. Aparecem em diminutas proporções e, portanto, são dificilmente detectados (HARTMAN, 1982).

Figura 1: Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).



Fonte: Ramalho & Suarez, 2013.

O óleo vegetal é uma gordura obtida de plantas. É extraído na maioria das vezes das sementes ou grãos destes vegetais conhecidos como oleaginosos. Os óleos destinados ao consumo humano são submetidos a um processo de refino cuja finalidade é melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade por remoção de alguns componentes como: ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos (MORETTO & FEET, 1998).

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais são os ácidos palmítico, oléico e linoléico. O primeiro é encontrado em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácidos graxos dos óleos provenientes dos frutos de certas espécies de palmeiras, como o óleo de palma (dendê). Já o óleo de soja apresenta em sua composição, o ácido oléico e linoléico como os ácidos graxos mais abundantes (COSTA NETO et al., 2000).

A partir da sua origem no Norte da China, a soja expandiu-se de maneira lenta para o Sul da China, Coréia, Japão e Sudeste da Ásia. Pelo fato da agricultura chinesa, na época, ser muito introvertida, a soja só chegou à Coréia

e desta ao Japão entre 200 a.C. e o século III d.C. No Ocidente a soja apareceu no final do século XV e início do século XVI, com a chegada dos navios europeus à Ásia. Permanecendo como curiosidade nos jardins botânicos da Inglaterra, França e Alemanha durante os quatro séculos que se seguiram.

Foi somente no século XVIII que pesquisadores europeus iniciaram estudos do feijão da soja como fonte de óleo e nutriente animal, e no início do século XX passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos. Na segunda década do século XX, o teor de óleo e proteína do grão começou a despertar o interesse das indústrias mundiais (REVISTA FUNCIONAIS E NUTRACÊUTICOS, 2007).

A soja é uma leguminosa de ciclo anual (90 a 160 dias) originária do extremo Oriente. A soja (*Glicine max L.*) é uma das mais importantes oleaginosas no mundo (MIRANDA et al., 2003).

A soja é pioneira em produção no mercado brasileiro, por ser adequada ao clima do país e já ocupa cerca de 43% do território brasileiro. A soja é tradicionalmente utilizada na produção de óleo vegetal e de ração animal, a soja vem ganhando novas aplicações e usos não alimentares, dentre eles, destaca-se: a utilização de óleo de soja em lubrificantes industriais, tinta para impressão em gráfica, polímeros, compostos que substituem a madeira, usos na indústria de cosméticos, na produção de biocombustíveis, elaboração de protetores solares e cremes com ação antioxidante local. Essas aplicações contribuem para a existência de um mercado promissor associado também com a abundância dessa oleaginosa no Brasil (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2011).

De acordo com a Embrapa (2004), em 2003, o Brasil figura como o segundo produtor mundial, responsável por 52%, das 194 milhões de toneladas produzidas em nível global, ou seja, 26,8% da safra mundial.

Esta oleaginosa domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível (MORETTO e FEET, 1998). O grão de soja possui cerca de 40% de proteínas, 20% de lipídios (óleo), 5% de minerais e 34% de carboidratos, além de minerais como potássio, cálcio, fósforo, ferro, cobre, magnésio e sódio. Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja

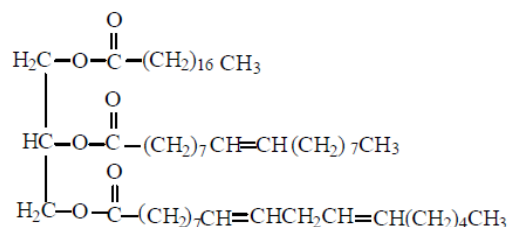
são o linoléico, oléico, palmítico e linolênico. Estas características fazem da soja e seus derivados um importante fator para a balança comercial brasileira.

A vantagem do óleo de soja em relação a outros se deve ao seu baixo preço aliado à sua boa qualidade. No Brasil, além de ser utilizado na alimentação e em diversos outros setores, o óleo de soja vem se destacando na produção de biodiesel, abrindo também as possibilidades para a utilização dos demais óleos vegetais, uma vez que eles se tornaram o principal insumo para a produção de biodiesel (EMBRAPA, 2007c; CAMPESTRE, 2007).

Óleos e gorduras, compreendem cerca de 98% de triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis, também conhecidos como triacilgliceróis, possuem estrutura química como observa-se na Figura 2.

Os triacilgliceróis são ésteres formados a partir da reação de três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol e contém quantidade significativa de oxigênio em sua estrutura. Os ácidos graxos variam de acordo com a cadeia carbônica e com o número de ligações duplas.

Figura 2: Estrutura de uma típica molécula de triacilglicerol.



Fonte: Faccini, 2008.

Os diferentes tipos de óleos possuem diferentes tipos de ácidos graxos. A fórmula química e a estrutura dos ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais podem ser observadas na Tabela 1, com a exemplificação da composição típica do óleo de soja.

Tabela 1: Fórmula química de ácidos graxos e composição do óleo de soja.

Nome do ácido graxo	Nomenclatura	Estrutura (xx:y)(*)	Fórmula	Composição (%m/m)
Mirístico	Ácido Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	< 0,5
Palmítico	Ácido Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	8 – 12
Estearico	Ácido Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3 – 5
Araquídico	Ácido Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	< 0,5
Behênico	Ácido Docosanóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Tr
Oléico	Ácido Cis-9-Octadecanóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18 – 25
Linoleico	Ácido Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	49 – 57
Linolênico	Ácido Cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	6 – 11

(*) *xx* indica o número de carbonos, *y* o número de ligações duplas na cadeia do ácido graxo e *Tr* indica nível de traços.

Fonte: Barnwal & Sharma, 2005.

A escolha do óleo para a produção de biocombustível dependerá de diversos fatores, que vão desde os econômicos, passando pelos agrônômicos, até o social. Os biocombustíveis podem ser obtidos a partir de óleo de algodão, milho, soja, gergelim, amendoim, pião manso, sebo bovino, banha de porco, gordura de galinha e de peixe, óleo de microalgas, óleo de fritura, gordura hidrogenada, gordura de esgoto, óleo de oiticica, andiroba, copaíba, entre outros (SILVA, 2011).

O Brasil se destaca pela sua capacidade produtiva decorrente dos investimentos no setor agroindustrial e pela sua extensão territorial, o óleo de soja é o óleo vegetal mais produzido.

3.3 Catálise

Segundo a definição da IUPAC (1972), a catálise é o fenômeno pelo qual uma quantidade relativamente pequena de uma substância estranha à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumida no processo.

Nesse sentido, a catálise é um dos pilares da química, pois o uso de catalisadores aumenta a eficiência dos processos, reduzindo a formação de subprodutos indesejáveis (SILVA, 2011b).

O catalisador intervém no mecanismo da reação formando ligações químicas com um ou mais reagentes proporcionando assim um novo percurso para a sua conversão em produtos.

Em cada caso de uma determinada reação, o catalisador favorece uma entre várias reações possíveis. Quando o catalisador e os reagentes se encontram em fases diferentes, configura-se a Catálise Heterogênea e neste caso a reação ocorre na interface entre as fases, uma característica importante é a existência de centros ativos (sítios ativos) na superfície do catalisador (FIGUEIREDO, 2007). Sendo a superfície do sólido a responsável pela sua atividade catalítica, convém que o catalisador apresente uma superfície extensa e acessível aos reagentes.

Os catalisadores suportados, são os catalisadores com maior utilização industrial, são constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa, o suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica (FIGUEIREDO, 2007).

Os catalisadores a base de zeólitas, que foram descobertas em 1756 pelo cientista sueco Crönsted, têm sido utilizados nos processos de refino de petróleo. Mas com a demanda cada vez maior na exploração, o petróleo vem se tornando mais pesado, dificultando assim a difusão das moléculas maiores para os poros ativos das zeólitas, que são classificados como materiais microporosos (CASTRO, 2009).

Além disso, a presença de sítios ácidos no catalisador favorece a desoxigenação dos ácidos gordos, entre outras reações catalisadas pelos sítios ácidos, como a condensação de olefinas e aromatização (HYEON et al., 2011; WANG et al., 2013) . Neste contexto, a SBA-15 peneira molecular mesoporosa pode ser aplicada como um catalisador para o processo, uma vez que tem um tamanho de poro grande e alta estabilidade térmica e hidrotérmica.

De acordo com Idem et al., (1997), o catalisador atua sobre o craqueamento secundário, e esta ação depende principalmente da estrutura porosa e acidez. Sempre que o craqueamento é realizado ao longo de um sólido cristalino poroso, a fragmentação da cadeia de carbono é parcialmente inibido, tornando o processo adequado para a obtenção de compostos orgânicos líquidos, em vez de a fração de gás, uma vez que as moléculas originadas no craqueamento primário pode difundir-se através do canal do poro do catalisador.

A utilização eficaz dos recursos de biomassa tem sido foco de estudos (HYEON et al., 2011). Especialmente, bio-combustível, obtido através do craqueamento catalítico de óleos vegetais, tais como óleo de soja (BUZETZKI et al., 2011; WANG et al., 2013). HZSM-5 e metais impregnados MCM41, zeólita Y têm sido utilizados como catalisadores para o craqueamento de diversos tipos de óleos vegetais (LU LI et al., 2014).

Sabe-se que materiais mesoporosos como a MCM-41 possuem um arranjo hexagonal de tamanho uniforme canais unidimensionais e grandes áreas de superfície. Estas propriedades torna-os mais eficientes como catalisadores para a reação de grandes substratos (ADEBANJO et al., 2005).

Os catalisadores suportados em peneiras moleculares mesoporosas e zeólitas tem sido amplamente aplicados em reações de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, a partir desta necessidade, grupos de pesquisa direcionam seus estudos no sentido de sintetizar materiais para servirem de suporte catalítico.

3.4 Principais reações para produção de bioprodutos a partir de óleos vegetais.

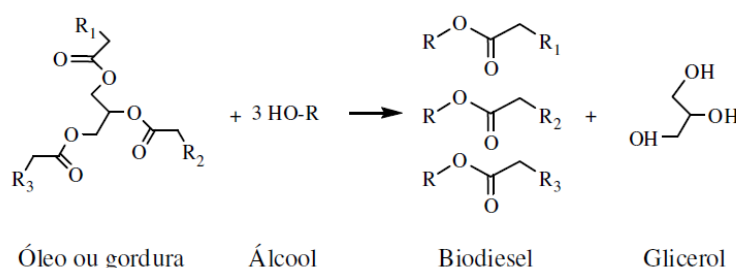
Os óleos vegetais *in natura* tem sido utilizados como combustível alternativo, sendo destaque em diversos estudos nas ultimas décadas (RAMOS et al., 2003).

Um dos principais bioprodutos com destaque no mercado de biocombustíveis é o biodiesel que pode ser obtido por diferentes processos: transesterificação de óleo vegetal ou a esterificação de um ácido graxo com um álcool de baixo peso molecular, como etanol ou metanol, através de uma reação catalisada com um catalisador homogêneo ou heterogêneo (SOUZA et al., 2010).

3.4.1 Transesterificação

Na transesterificação de óleos vegetais, especificamente, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol. A transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (GARCIA, 2006), como se observa na Figura 3 no esquema reacional da transesterificação com álcool.

Figura 3: Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool.



Fonte: Pelisson, 2008.

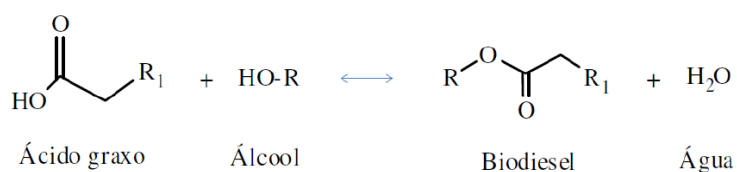
A transesterificação é o processo mais utilizado, e este ocorre mediante a mistura de uma fonte lipídica refinada, isto é, de baixa acidez ($< 2 \text{ mg KOH g}^{-1}$) a um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. O produto final será um éster alcoólico e o glicerol, como pode ser verificado a partir da Figura 3.

A reação de transesterificação pode ser acelerada pela aplicação de catalisadores ácidos heterogêneos. Este sistema já vem sendo testado na produção de ésteres, aprimorando os métodos de obtenção do biodiesel, diminuindo os custos dos processos adicionais associados a catalisadores homogêneos, além de apresentarem expressivas vantagens na regeneração do catalisador (GHESTI, 2006).

3.4.2 Esterificação

Conforme se observa na Figura 4 a esterificação, consiste na reação de uma fonte de elevado teor de ácidos graxos, ou seja, óleo não refinado ou usado, com um álcool na presença de um catalisador ácido. Como produto final tem-se éster alcoólico e água.

Figura 4: Esquema da reação de esterificação.



Fonte: Pelisson, 2008.

A esterificação é a reação de formação de ésteres através de ácidos graxos, que consiste na reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto Figura 4. A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (CARDOSO, 2008).

3.5 Craqueamento

No estudo do craqueamento de triglicerídeos, distinguem-se dois processos baseados no mesmo princípio, mas com características e objetivos distintos: o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico.

No processo de craqueamento térmico ou catalítico de óleos e gorduras, os triglicerídeos são inicialmente decompostos em derivados do glicerol e ácidos graxos. Por sua vez, estes são transformados em hidrocarbonetos e a partir deste ponto o subsequente craqueamento destes hidrocarbonetos é similar ao craqueamento de frações de petróleo (SANTOS, 1998).

Em diferentes países durante as Guerras Mundiais a pirólise de diferentes triglicerídeos foi usada como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo, devido à falta deste no mercado internacional. Por exemplo, na China, combustíveis líquidos gerados pelo craqueamento de óleo de tungue foram usados como substituto à gasolina e ao diesel de petróleo durante a Segunda Guerra (SANTOS, 2007).

Nos processos de craqueamento térmico utiliza-se apenas temperatura (fonte de calor) para que ocorra a reação de “quebra” das moléculas no óleo vegetal, já o processo de craqueamento termocatalítico várias pesquisas apontam para uma gama de catalisadores testados nesta reação.

O craqueamento catalítico mantém-se como uma das áreas de pesquisa mais importantes, onde não só os microporos, mas também mesoporos de peneiras moleculares são preparados e aplicadas para o craqueamento catalítico de óleos vegetais (ISHIHARA et al., 2014).

No caso dos catalisadores a base de sílica, os testes catalíticos apontam que a acidez do catalisador determina a formação de certos compostos, por exemplo, a silicalita favorece aos aromáticos como benzeno e tolueno (IDEM et al., 1997).

Prado e Antoniosi Filho (2009) avaliaram o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja para a produção de biocombustíveis como alternativa aos combustíveis fósseis. A bauxita foi o catalisador usado na reação, um catalisador com acidez elevada e de baixo custo. O perfil

cromatográfico dos biocombustíveis obtidos pelo craqueamento mostrou compostos de hidrocarbonetos como alcanos, alquenos e aromáticos, assim como alguns compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois. Os produtos gerados pelo processo de craqueamento térmico catalítico mostrou resultados melhores do que os produtos de craqueamento térmico, devido à baixa quantidade de ácidos presentes. O catalisador utilizado mostrou-se atuante no processo de craqueamento secundário, em que os ácidos graxos se decompueram e geraram hidrocarbonetos.

Uma grande variedade de reações ocorrem durante o craqueamento catalítico do óleo vegetal, no entanto o processo pode ser dividido em duas etapas básicas chamadas: craqueamento primário e secundário. No craqueamento primário, basicamente térmico, as cadeias de triacilglicerídio são convertidos em ácidos gordos, hidrocarbonetos leves e acroleína, enquanto que, no secundário, não são de craqueamento e ocorrem reações de radicais, além de desoxigenação, desidrogenação, condensação, reações de desidratação e de aromatização. De acordo com Idem et al., 1997, o catalisador atua sobre o craqueamento secundário, e esta ação depende principalmente da estrutura porosa e acidez. Sempre que o fracionamento é realizado ao longo de um sólido cristalino poroso, a fragmentação da cadeia de carbono é parcialmente inibida, tornando o processo adequado para a obtenção de líquido orgânico em vez de fração de gás, uma vez que as moléculas originadas a partir de craqueamento primário pode difundir-se através do canal do poro do catalisador. Além disso, a presença de sítios ácidos no catalisador favorece a desoxigenação dos ácidos gordos, entre outras reações catalisadas por sítios ácidos, como a condensação de olefinas e aromatização (ADJAYE et al., 1996).

A peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 pode ser aplicada como um catalisador para o processo craqueamento termocatalítico, uma vez que tem um tamanho de poro grande e elevada estabilidade térmica e hidrotérmica. Além disso, seus mesoporos são ordenados em forma hexagonal e estrutura unidirecional, o que pode facilitar a difusão molecular. A sílica pura MCM-41 apresenta baixa atividade catalítica devido à inexistência de locais ativos de heteroátomo. É de grande importância a introdução de um heteroátomo nos

mesoporos desta peneira molecular, especialmente metais que podem aumentar a sua acidez, o que também melhora a estabilidade térmica e hidrotérmica de um peneira molecular, quando ele é incorporado.

3.6 Peneiras Moleculares Mesoporosas

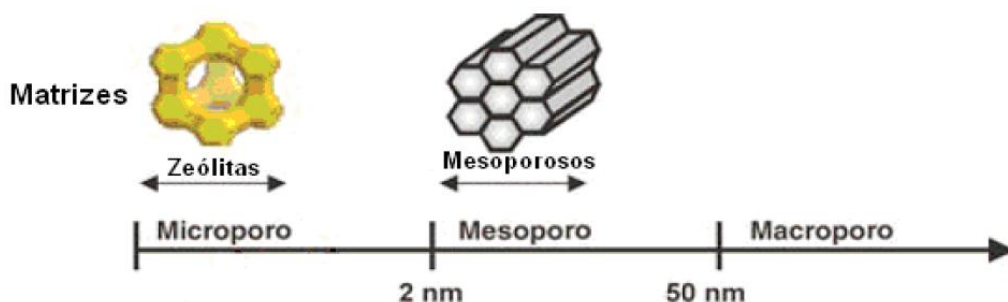
As peneiras moleculares mesoporosas apresentam alta área superficial e diâmetros de poro bem definidos e ajustáveis (BECK *et al.*, 1992), propriedades que as tornam alvo de intensa pesquisa. Estes materiais não possuem a restrição imposta pelo menor diâmetro de poros, presentes nas zeólitas ($< 15\text{Å}$), permitindo a difusão de moléculas bem maiores (FÉLIX, 2009). São geralmente sólidos não cristalinos ou paracristalinos tais como sílica, aluminas de transição ou lamelares modificados como argilas pilarizadas e silicatos. Os poros destes materiais são em geral irregularmente espaçados com larga distribuição de tamanhos (PEREIRA, 2010).

O conceito de peneira molecular só foi iniciado em 1932 por McBain (FLANIGEN, 1991), que as definiu como sólidos porosos capazes de adsorver moléculas seletivamente. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo elementos do tipo (TO_4) , onde T representa o átomo central do sítio tetraédrico (PEREIRA, 2010).

As peneiras moleculares constituem uma família de materiais porosos que possuem a capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve a existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas (FÉLIX, 2009).

No intuito de classificar a porosidade dos materiais de acordo com suas dimensões, materiais com diâmetro de poro excedendo $0,05\ \mu\text{m}$ ou $50\ \text{nm}$ ($500\ \text{Å}$) são denominados macroporosos e materiais com diâmetro de poro $2,0\ \text{nm}$ ($20\ \text{Å}$) são denominados microporosos e com diâmetro de poro intermediário são denominados mesoporosos (IUPAC, 1972); conforme pode-se verificar na Figura 5.

Figura 5: Classificação da IUPAC dos materiais em função do tamanho dos poros.



Fonte: Souza, 2011

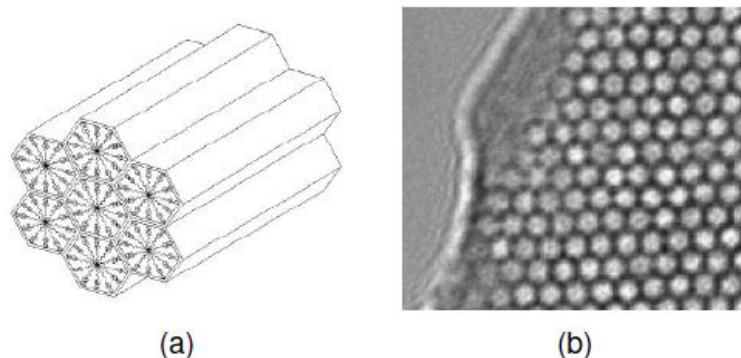
Essa discriminação de moléculas baseada nas dimensões moleculares é o efeito de peneiramento molecular. Por causa dessa relação estrutura – discriminação e do fato de que hoje são conhecidas várias estruturas sem análogos naturais e várias composições diferentes de aluminosilicatos e aluminofosfatos, os materiais sólidos porosos com uma estreita distribuição de dimensões e poros são atualmente conhecidos, coletivamente, como peneiras moleculares (BARBOSA, 2009).

3.6.1 MCM-41

Apesar das peneiras moleculares microporosas, a exemplo, das zeólitas apresentarem larga utilização industrial devido suas características, suas limitações de tamanho de poros incentivam a busca por materiais mesoporosos como é o caso da MCM-41.

A Mobil Composition of Mater (MCM-41), descoberta em 1992, é a principal representante da família M41S, conforme a Figura 6. É um material puramente de silício com paredes amorfas em torno de canais ordenados, formando uma estrutura que apresenta ordenamento a longa distância (VERHOEF, 1999).

Figura 6: Perfil estrutural da MCM-41, (a) perfil estrutural e (b) micrografia.



Fonte: Wan e Zhao, 2009.

Suas principais propriedades são: poros ordenados e uniformes, elevada área superficial ($>700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), alta estabilidade térmica ($>900^\circ\text{C}$), hidrotérmica, química, mecânica e grande capacidade de adsorção (CORMA, 1997).

A maioria das aplicações catalíticas para processamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados está relacionada com MCM-41, e foram patenteados pela Mobil Oil Corporation. Isso pode ser justificado pelo fato deste apresentar um arranjo hexagonal de mesoporos bem definidos com diâmetro variável de 2 a 10 nm, de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros (CASTRO, 2009).

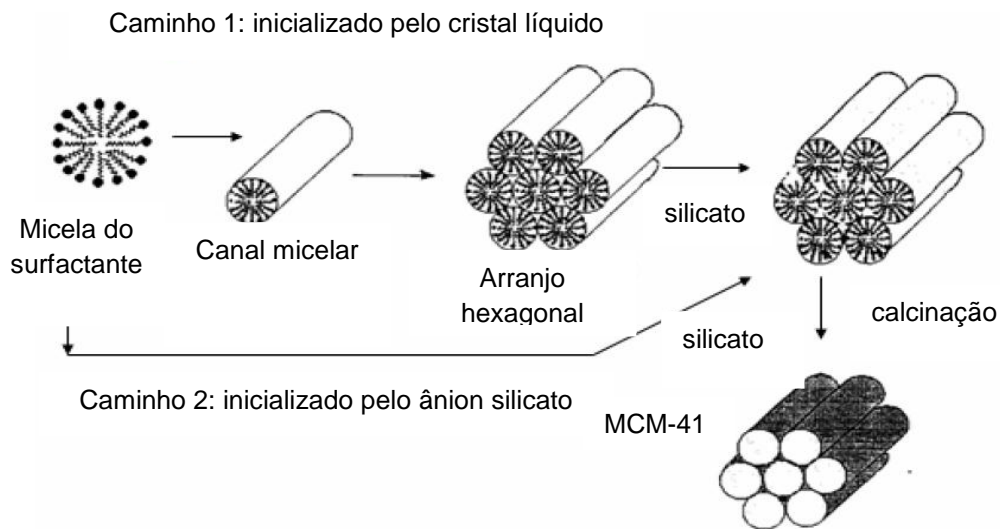
Diferentes procedimentos tanto em temperatura ambiente como por métodos hidrotérmicos (BRAGA, 2011) têm sido propostos para a obtenção da MCM-41. Na síntese deste material devem estar presentes três componentes principais: direcionador da estrutura, fonte de silício e o mineralizante (ácido ou básico). O direcionador orienta a formação da estrutura da MCM-41 e influencia no tamanho dos poros do material obtido (REDDY, 1994).

Vários artigos relatam a síntese da MCM-41, esses buscando melhores condições de síntese (Klimova *et al.*, 2003, Zhao *et al.*, 1995, Corma *et al.*, 1995, Tanev *et al.*, 1994, Chen *et al.*, 1997, Kresge *et al.*, 1992, Beck *et al.*, 1992).

Dois mecanismos típicos de síntese foram propostos por (BECK *et al.*, 1992), acompanhados por outras rotas modificadas (ZHAO *et al.*, 1998). Na Figura 7 observa-se o mecanismo proposto inicialmente, o LCT – Mecanismo

do Direcionamento por Cristal Líquido. No caminho 1, a fase micelar do tipo hexagonal forma-se primeiro e o silicato adicionado precipita-se em volta deste arranjo formado. No caminho 2, ocorre uma interação entre o silicato e as micelas formadas, permitindo a formação das micelas cilíndricas e em seguida a livre organização dos agregados na formação da fase hexagonal (VARTULI *et al.*, 1994; BECK *et al.*, 1992).

Figura 7: Mecanismo de formação da estrutura hexagonal da MCM-41.



Fonte: Barbosa, 2009

O direcionador estrutural no caso dos mesoporos é o próprio surfactante (PEREIRA, 2010), também chamado tensoativo, é uma molécula que possui em sua estrutura molecular dois grupos (um hidrofílico, em uma extremidade, e um hidrofóbico composto por uma cadeia de carbonos de comprimento variável na extremidade oposta) (BARBOSA, 2009), conforme pode ser observado na Figura 8 o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr).

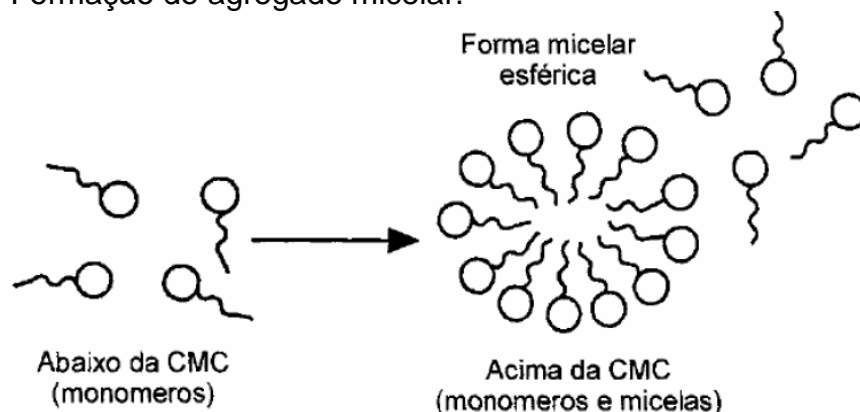
Figura 8. Representação de uma molécula de surfactante CTMABr.



Fonte: Barbosa, 2009.

Em solução aquosa, estas espécies tendem a se auto-organizar (agregação de moléculas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas, como verifica-se na Figura 9 (BARBOSA, 2009).

Figura 9: Formação do agregado micelar.



Fonte: Maniasso, 2001

Devido às suas características peculiares, tais como ampla superfície interna uniforme e a facilidade do controle do diâmetro de poros, a MCM-41 tem-se apresentado viável para aplicação na catálise (CORMA *et al.*, 1995). Entretanto, as peneiras moleculares puramente de silício possuem uso limitado devido à pequena quantidade de sítios ácidos ou de oxi-redução em suas matrizes (WANG *et al.*, 2008). Para que esse material seja proveitoso em aplicações catalíticas é essencial que a incorporação de íons metálicos aconteça na sua rede (BRAGA, 2011).

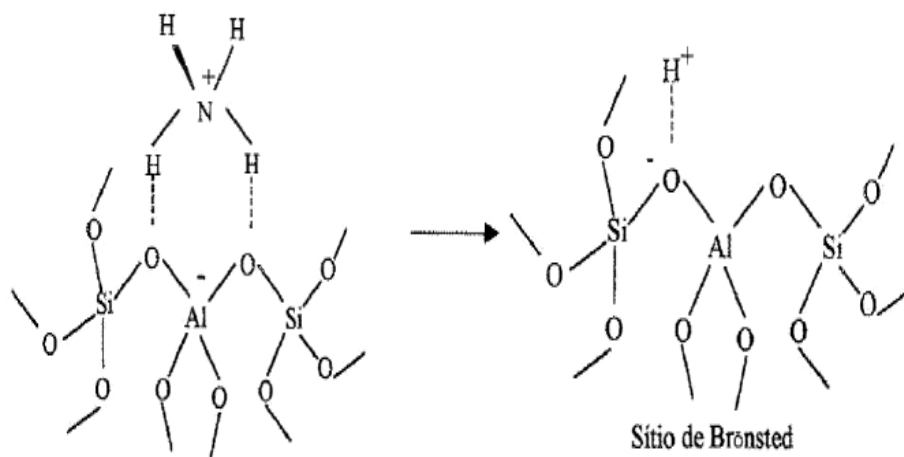
3.6.2 Al-MCM-41

A incorporação de heteroátomos dentro das paredes da MCM-41 tem sido reportada por alterar tanto a ordem estrutural quanto a estabilidade hidrotérmica, principalmente o alumínio, o qual proporciona uma melhor atividade catalítica. O grande interesse na Al-MCM-41 é devido à incorporação do alumínio dentro das paredes da MCM-41, gerando sítios ativos por

adsorção, troca iônica e catálise, processos nos quais podem ser executados em meio aquoso (BARBOSA, 2009).

Quando um heteroátomo trivalente (M^{+3}), como o alumínio na Al-MCM-41 (Figura 10), é incorporado isomorficamente numa posição do silício, é gerada uma densidade de carga negativa em torno do mesmo, fazendo-se necessário um cátion de compensação extraestrutural. Quando um próton é utilizado como contraíon surge à acidez de Brønsted. Este sítio ácido pode ser representado como um grupo hidroxila em ponte ligando o alumínio e o silício (PEREIRA, 2010).

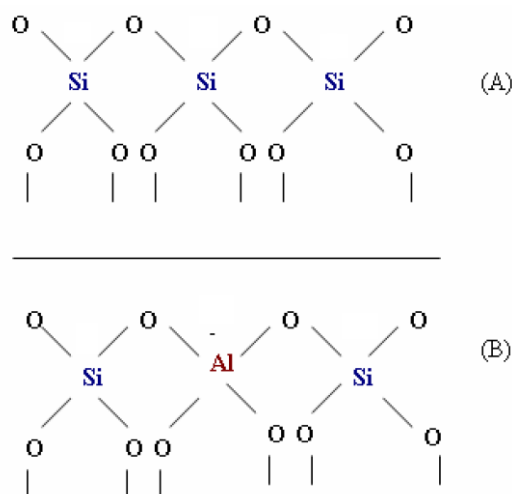
Figura 10: Representação esquemática do sítio de Brønsted na Al-MCM-41.



Fonte: Schuth, 1995

A presença dos grupos hidroxilas associados a um metal tetracoordenado como, por exemplo, o alumínio, favorece a acidez de Brønsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos, já que estes geralmente possuem estrutura neutra, como verifica-se na Figura 11 (GONÇALVES, 2006).

Figura 11: Representação das estruturas: (A) neutra, para a MCM-41 (B) após introdução do alumínio Al-MCM-41.



Fonte: Barbosa, 2009

Diversas publicações mostram a modificação da peneira molecular com íons: alumínio, vanádio, nióbio, estanho, titânio, bário, níquel, cromo, entre outros. A incorporação de alumínio na estrutura hexagonal da MCM-41 pode ser realizada utilizando diferentes reagentes como: aluminato de sódio, isopropóxido de alumínio, sulfato de alumínio e pseudo boemita. Dentre essas fontes, as que apresentam características catalíticas mais apropriadas são o isopropóxido de alumínio e o sulfato de alumínio (BRAGA, 2011), pois permitem uma maior geração de alumínio coordenado tetraedricamente, promovendo a compensação da carga negativa do alumínio com H^+ na estrutura (acidez de Brønsted), resultando em um aumento das características ácidas do material (CORMA, 1997).

Esse material modificado tem sido utilizado em diferentes aplicações. Segundo (CORMA, 1997), os poros largos da MCM-41 combinados com a acidez das paredes contendo Al tornam o material um bom catalisador para o craqueamento catalítico de moléculas grandes.

Um fator importante a ser determinado é a razão observada entre silício e alumínio (Si/Al) na estrutura. Essa razão pode variar de 2 a 80 (MOKAYA, 2000; CORMA, 1997), e permite inferir se o alumínio está coordenado tetraedricamente (nas paredes da estrutura hexagonal) ou octaedricamente

(fora da estrutura) (LUAN *et al.*, 1995). Portanto, quanto menor a razão mais alumínios tetraédricos serão gerados, proporcionando a preparação de compósitos que podem abrir novas oportunidades para a engenharia de moléculas seletivas dentro da superfície interna dos mesoporos (BRAGA, 2011; MOKAYA, 2000).

Uma das limitações encontradas na síntese da Al-MCM-41 ocorre durante a etapa de calcinação. Devido às altas temperaturas, ocorre a hidrólise do alumínio estrutural pelo vapor de água gerado da combustão do surfactante; desta forma, após o processo de eliminação do surfactante, observa-se uma diminuição do alumínio tetraédrico (SOUZA, 2001). Outra limitação na incorporação do alumínio a MCM-41 se dá porque o aumento da quantidade de alumínio provoca uma diminuição na resolução do difratograma de raios – X, (uma das caracterizações utilizadas para os materiais mesoporosos), indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação à encontrada na estrutura da MCM-41 (CASTRO, 2009; MELO, 2000).

Os estudos de Braga (2011) evidenciaram que a inserção de alumínio na estrutura da MCM-41 melhora a acidez desse material com a presença de dois tipos de sítios: Brønsted e ligação de hidrogênio, apesar de alguns parâmetros estruturais terem sido modificados com o alumínio, o suporte Al-MCM-41 permaneceu como material mesoporoso.

Carmo *et al.*, (2009) utilizou como catalisador mesoporoso o Al-MCM-41 para produção de biodiesel por esterificação do ácido palmítico, para tanto, sintetizou a peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 com razões Si/Al = 8, 16 e 32 a temperatura ambiente. A partir da caracterização dos materiais sintetizados, observou-se a formação hexagonal estrutural correspondente a Al-MCM-41, com destaque à desordem na ordenação causada pelo aumento na quantidade de alumínio, caracterizado pela análise de Difractometria de raios X, foi possível a constatação do valor da distância interplanar relativa ao plano (100) (d_{100}) igual a 4,0 nm e o parâmetro de rede hexagonal (a_0) um valor de 4,6 nm, como também maior valor para área superficial de 815 m²/g para a síntese de razão Si/Al = 32. A peneira molecular Al-MCM-41 foi avaliada como um bom catalisador para a reação de esterificação do ácido palmítico.

Portanto, o Al-MCM-41, mostra-se como uma boa alternativa catalítica para moléculas volumosas. Visando uma maior atividade e acidez a estrutura do catalisador formado, mesmo com a incorporação do Al na estrutura da MCM-41, faz-se necessário a modificação nesse tipo de suporte por impregnação permitindo que estes materiais possam ser usados como catalisadores ácidos, básicos ou bifuncionais.

3.6.3 Incorporação de metal ao suporte

Embora materiais mesoporosos sejam considerados como catalisadores potenciais em reações envolvendo moléculas grandes, por possuírem poros relativamente largos, eles são constituídos de uma estrutura de sílica quimicamente inerte apresentando baixa força ácida (FASOLO, 2006).

A indução de uma atividade catalítica específica pelo aumento do número de sítios ácidos pode ser obtida pela incorporação de uma variedade de metais na mesoestrutura por síntese direta, por impregnação ou por troca iônica (ESWARAMOORTHY *et al.*, 2004). A dispersão espontânea de sais inorgânicos em materiais mesoporosos durante a impregnação é um fenômeno de interação sólido-sólido (XIAO *et al.*, 1998).

Li; Gao; Zheng (2002) relataram que alguns óxidos de metais ativos poderiam se espalhar espontaneamente nas superfícies de alguns suportes e durante a calcinação ocorreria à formação de uma monocamada ou submonocamada. Segundo Félix (2009) as áreas superficiais dos suportes têm um importante papel na dispersão de óxidos metálicos.

Alguns suportes, como o aluminofosfato AIPO, MCM-41, MCM-22, entre outros, necessitam, da inserção de uma fase ativa na sua estrutura para que possam ser aplicados como catalisadores (SILVA, 2010). Para cargas craqueadas, com teores mais altos de olefinas e aromáticos e para cargas com teores de nitrogênio significativos, os catalisadores NiMo tem apresentado melhor desempenho (SONG, 2003).

Os catalisadores sólidos, basicamente, consistem de dois ou mais componentes: o suporte e uma ou mais fases ativas, que são os principais responsáveis pela atividade catalítica. O suporte catalítico age como o veículo da fase ativa, isto é, este permite que os reagentes envolvidos na reação

cheguem até a fase ativa do catalisador. Além disso, maximiza a área superficial da fase ativa, por meio do espalhamento das partículas da fase ativa sobre a superfície. A fase ativa, normalmente, pode constituir de 0,1 a 20% do catalisador sob a forma de pequenas partículas cristalinas (1 a 50 nm). Estas partículas por sua vez são obtidas mediante a incorporação de íons ou óxidos metálicos (alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição, entre outros.), heteropoliácidos, complexos de metais de transição, complexos orgânicos, aminas, entre outros, à estrutura do suporte (MOULIJN; LEEUVEN; VAN SANTEN ;1993).

Para impregnação, parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre um suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal seja fixado e estável (SCHAMAL, 2011).

Um dos métodos de preparação de catalisadores mais utilizado é a impregnação de um suporte poroso com uma solução de um componente ativo (WINJNGAARDEN; KRONBERG; WESTERTERP; 1996). A impregnação consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente adsorvido (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI; 2003). Dois métodos de contato podem ser distinguidos, dependendo da quantidade de solução utilizada:

- Impregnação via úmida, que envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte (PINNA, 1998).
- Impregnação por “umidade incipiente” ou “seca”, onde, o volume de solução contendo o precursor não excede o volume do poro do suporte (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI; 2003).

A dispersão física é um processo de preparação de catalisador que consiste na mistura mecânica da fase ativa (metal, óxido metálico, entre outros) com o suporte, seguido da calcinação para a distribuição do metal sobre a superfície do suporte (KNÖZINGER e TAGLAUER, 1999). A dispersão física é

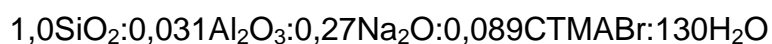
amplamente utilizada na dispersão do trióxido de molibdênio (MoO_3), óxido de tungstênio (WO_3), entre outros, em suportes como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MCM-41, zeólitas (HUANG *et al.*, 2003; XIAO *et al.*, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Suporte Al-MCM-41

A Al-MCM-41 foi preparada em trabalho anterior utilizando-se o método descrito por Saha, Chowdhury e Ghoshal (2008), a Al-MCM-41 foi preparada no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis - LabCAB da Universidade Federal de Campina Grande.

Os reagentes foram misturados com o objetivo de se obter a seguinte composição molar:



O procedimento consistiu em dissolver 2,0 g de Hidróxido de Sódio (NaOH) e 3,0 g Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr) em 160 mL de água deionizada a temperatura ambiente em um becker de politetrafluoretileno (Teflon[®]). Adicionou-se 19,25 g de Tetraetilortosilicato (TEOS), obtendo uma solução homogênea e turva. Em seguida 1,85 g de Sulfato de Alumínio (Al₂(SO₄)₃) foi dissolvido em 50 mL de água deionizada em um becker de politetrafluoretileno (Teflon[®]), logo após a dissolução foi adicionado à solução inicial. Após a mistura dos reagentes, a solução obtida foi submetida à agitação contínua por 105 minutos em um agitador mecânico a temperatura ambiente. Após esse período a mistura foi aquecida a 80 °C e agitada por 20 minutos, em um agitador/aquecedor magnético. Após este procedimento foi mantida uma agitação contínua por 4 horas em um agitador mecânico, a temperatura ambiente. Ao final a mistura foi transferida para autoclaves de aço inox, compostas por recipientes de Teflon, sob pressão autógena e tratamento térmico a 150 °C por 12 horas em estufa.

Após a síntese, o material obtido foi filtrado sob vácuo e lavado com cerca de 1500 mL de água deionizada e seco a 80°C em estufa por 8 horas.

4.2 Tratamento pós-síntese do suporte Al-MCM-41

Após a secagem o material foi calcinado em forno tipo mufla, sob fluxo de ar $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, seguindo a sequência de aquecimento de $100 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$; $200 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$; $350 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A calcinação foi realizada segundo o método experimentado por Silva (2011a), para remoção do direcionador estrutural utilizado na síntese.

4.3 Preparo do Catalisador MoO_3/NiO sobre Al-MCM-41

Para o preparo dos catalisadores, pelo método de via úmida, utilizou-se como precursores o heptamolibdato de amônio tetra hidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (98% - Isofar) e o nitrato de níquel hexa hidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (97% - Isofar), com concentrações apropriadas para se obter 8 % MoO_3 , mantendo o teor de 2 % NiO , para o catalisador suportado em Al-MCM-41.

4.3.1 Método de impregnação por Via Úmida

A impregnação via úmida consiste inicialmente na determinação do volume aparente do suporte a ser impregnado, o qual consiste na adição de água deionizada com auxílio de uma bureta à amostra, misturando-se lentamente até que se encontre visualmente umedecida Figura 12 e 13, este foi determinado pela quantidade de água adsorvida pelo suporte. O volume aparente da Al-MCM-41 foi da ordem de $2,7 \text{ cm}^3/\text{g}$. Em seguida foi preparada uma solução de heptamolibdato de amônio, de maneira a se obter a concentração desejada de 8 %. $0,1564 \text{ g}$ do sal foram dissolvidos em água deionizada para o suporte Al-MCM-41, e utilizando-se uma bureta, a solução foi gotejada lentamente sobre o suporte Figura 13, de forma que, visualmente o sal se apresente homogêneo sobre os suportes.

Figura 12: Determinação do volume aparente do suporte Al-MCM-41.



Figura 13: Impregnação via úmida do suporte Al-MCM-41 com o sal heptamolibdato de amônio.



Após impregnação, a amostra foi seca em estufa, a 80 °C por 12 horas. A mistura por via úmida suporte (Al-MCM-41) + heptamolibdato de amônio foi submetida à calcinação para dispersão dos óxidos sobre a superfície dos suportes, baseada nos estudos de Félix (2009) e Silva (2011a), em forno tipo mufla a 500 °C por 6 horas, seguindo uma sequência de aquecimento 100°C/0,5h; 200 °C/0,5h; 300 °C/0,5h; 400 °C/0,5h e 500 °C/4h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A metodologia adotada para a impregnação do óxido de níquel sobre MoO₃/Al-MCM-41, foi a via úmida. Inicialmente foi calculado o volume aparente do catalisador MoO₃/Al-MCM-41, de 2,0 cm³/g. O nitrato de níquel foi dissolvido em água deionizada e posteriormente foi preparada uma solução com concentração apropriada para se obter 2 % de níquel na forma de óxido, logo

foram realizadas as impregnações e ativação nas mesmas condições para o catalisadore $\text{MoO}_3/\text{Al-MCM-41}$.

4.4 Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja

4.4.1 Óleo Vegetal

O óleo de soja refinado para ser utilizado nas reações de craqueamento foi comprado no comércio local e não passou por nenhum pré tratamento.

4.4.2 Catalisador

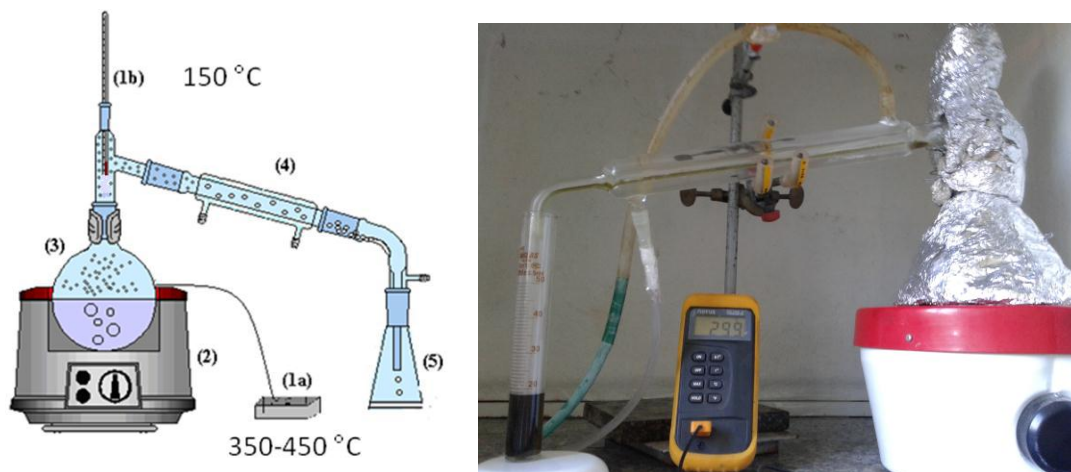
O catalisador mesoporoso utilizado foi:

- MoO_3/NiO sobre Al-MCM-41 preparado conforme item 4.3.

4.4.3 Reação de Craqueamento

As reações de craqueamento foram realizadas com o óleo de soja refinado e com o óleo/catalisador (termocatalítico). Todas as reações foram feitas nas mesmas condições de temperatura, razões de massa óleo/catalisador, equipamentos elétricos e vidrarias utilizadas. As pesagens do óleo de soja e do catalisador foram realizadas numa balança analítica digital com precisão de 0,0001 g. A massa de óleo foi de 100 g para o craqueamento térmico. A massa do catalisador em cada reação termocatalítica foi de 1 g. O aquecimento foi feito em um sistema de destilação simples Figura 14. A vidraria para a reação foi constituída de um destilador simples com balão de 500 mL de fundo redondo, torre de destilação, condensador e provetas para coleta dos produtos. A temperatura foi medida em dois pontos do sistema de destilação. O primeiro, entre a manta aquecedora e o balão, com um termopar. A segunda, na entrada do condensador, por um termômetro.

Figura 14: Sistema de destilação utilizado no craqueamento, (1a) termopar externo com faixa de temperatura do craqueamento; (1b) termopar interno com temperatura inicial de formação dos vapores; (2) manta aquecedora; (3) balão de destilação de fundo redondo; (4) condensador; (5) coletor.



Para cada reação de craqueamento, seja térmico ou termocatalítico, após certo intervalo de tempo sob aquecimento, houve a formação de vapores que eram destilados, evidenciando a formação de produtos e assim o início do craqueamento.

Os produtos são obtidos em quatro fases: gás, líquido orgânico (LO), aquosas e coque. As composições das fases de gás e orgânicos são variáveis e dependem das condições, embora a fase de gás seja composta geralmente por CO, CO₂, H₂, acroelina e hidrocarbonetos com baixo peso molecular, enquanto os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos oxigenados como: ácidos graxos, álcoois, aldeídos e cetonas são os principais constituintes do líquido orgânico. O líquido orgânico apresenta propriedades físico-químicas semelhantes aos combustíveis líquidos obtidos a partir do petróleo, tais como diesel e gasolina.

A reação da prova em branco e o craqueamento termocatalítico prosseguiu, aumentando a temperatura até aproximadamente 220 °C (termopar interno), assim a primeira fração foi recolhida na proveta, em seguida a maior quantidade possível do óleo foi craqueado, condensado e recolhido pela segunda proveta do sistema. Os produtos gasosos não foram recolhidos. Ao final de cada reação, os produtos coletados nas provetas estavam unidos por uma fração orgânica e outra aquosa, com colorações do verde claro ao verde

bem escuro. Cada craqueamento térmico e catalítico foram realizados em duplicatas. A primeira fração líquida orgânica (FLO - 1ªfração) Figura 15, não foi avaliada devido ao seu alto índice de acidez.

Figura 15: Primeira fração líquida orgânica (FLO - 1ªfração).



A segunda fração líquida orgânica (FLO - 2ªfração) Figura 16, foi acondicionada em frasco de vidro e mantida em local com refrigeração e sem iluminação para posteriores análises e caracterizações.

Figura 16: Segunda fração líquida orgânica (FLO - 2ªfração).

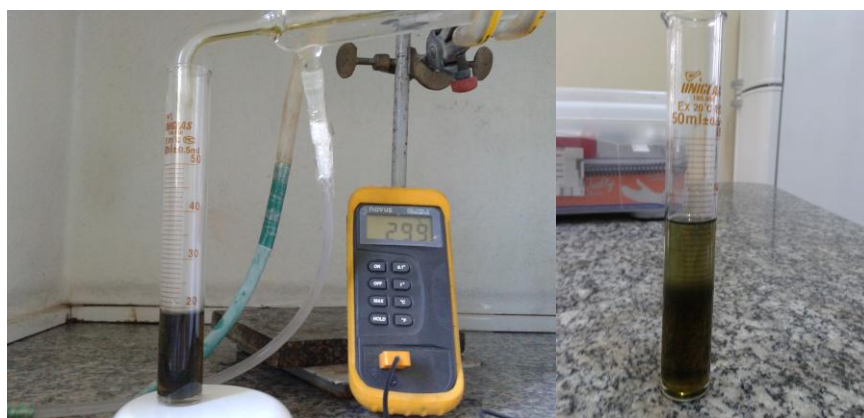


Figura 17: Primeira (FLO - 1ªfração) e segunda fração líquida orgânica (FLO - 2ªfração).



As segundas frações líquidas orgânicas receberam um código para melhor identificação:

- ALMC1 ESCURA;
- ALMC1 CLARA.

4.5 Caracterização

4.5.1 Difractometria de raios X (DRX)

A caracterização de sólidos através da Difractometria de raios X é de fundamental importância na identificação da estrutura em uma amostra. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a confirmação da ordenação estrutural do suporte sintetizado e verificação de possíveis alterações na estrutura do material após a impregnação dos óxidos metálicos.

As análises das amostras de Al-MCM-41 e seu catalisador, foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), utilizando-se um difratômetro da SHIMADZU, modelo XRD

6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), obtida por 40 KV em corrente de filamento de 30 mA. As análises das amostras de SBA-15 e seus catalisadores, foram realizadas no Laboratório de Raios X - Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará (UFC), utilizando um difratômetro de raios X Rigaku, modelo DMAXB, operando a 40 KV com corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas com o passo de $0,02^\circ$ e em tempo de 0,6 segundos por passo. Os dados foram obtidos na faixa de varredura 2θ de 2 a 10 graus e 2θ de 2 a 90 graus.

4.5.2 Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da UFCG, em espectrômetro Shimadzu modelo 720. Algumas amostras foram analisadas no Laboratório de Catálise e Polímeros da Universidade Federal da Bahia. Estas foram realizadas para determinação química semi-quantitativa do suporte e catalisadores preparados.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV do suporte e catalisadores foram realizadas para avaliação e comparação das estruturas morfológicas do material preparado. Estas foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, o aparelho utilizado para análise de MEV foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As amostras foram dissolvidas em acetona e dispostas em uma pequena quantidade em um porta amostra de alumínio e receberam um pré-tratamento que consiste em uma pulverização (nanométrica) com ouro, para uma melhor condução de elétrons. As ampliações foram de 1000, 2000, 5000, 10000 e 20000 vezes.

4.5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos em comprimentos de onda na faixa de 600 – 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . As análises foram realizadas pelo método do pó, na qual a amostra é disposta sobre um porta amostra e analisada, estas foram realizadas no Laboratório CERTbio da UFCG e o equipamento utilizado foi o espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

As amostras FLO - 2ª fração foram submetidas a análises em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados para comparação dos picos e bandas presentes que são referentes aos modos vibracionais característicos de produtos de craqueamento.

4.5.5 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação das amostras, segundo o método de ADOLFO LUTZ (2008). Cada amostra foi analisada em duplicata, tomando-se 2 g de óleo em um erlenmeyer e adicionando-se 20 ml de solução éter-álcool (2:1) e logo após 3 gotas do indicador fenolftaleína, realizou-se a titulação com hidróxido de sódio 0,1 N, sob agitação, até observar o ponto de viragem. O volume de titulante consumido em cada determinação foi anotado e utilizado para obtenção do índice de acidez por meio da Equação 1.

$$I.A\% = \frac{V_x F_x 100 \times 0,0282}{P} \quad (1)$$

Onde:

V= volume gasto na titulação

F= fator de correção de NaOH = 0,959

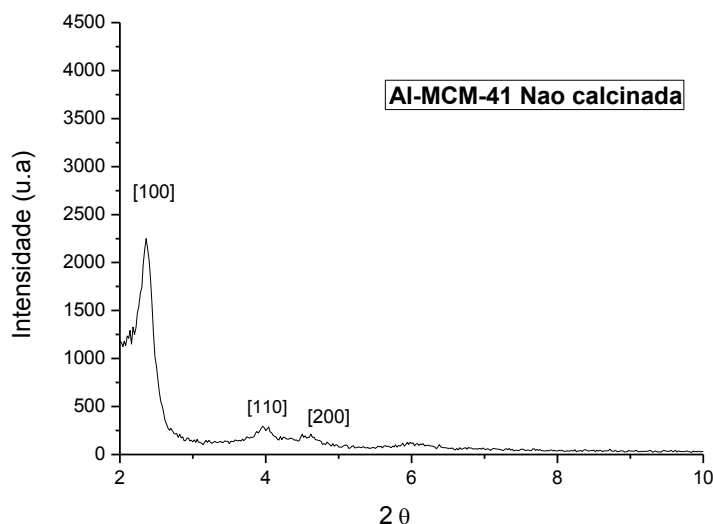
P= massa da amostra

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difratomia de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) do suporte mesoporoso Al-MCM-41 não calcinado e calcinado, são apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente. A difratometria de raios X é uma técnica que permite o estudo da caracterização a nível atômico. A análise destes resultados revelou a presença de três picos de reflexão em baixo ângulo (100), (110) e (200), na faixa de 2θ compreendidos entre 2 e 10 graus, para o suporte mesoporoso Al-MCM-41 não calcinado (Figura 18), comprovando a formação da estrutura ordenada de simetria hexagonal do tipo $p6mm$. Ao compararmos os difratogramas com os obtidos na literatura por Beck *et al.*, (1992), foi possível observar que os materiais correspondem à fase da MCM-41, assim também como Medeiros (2013), Silva (2011a), Pereira (2010), Castro (2009), Félix (2009) e Mody *et al.*, (2008) afirmaram a presença dos três picos de reflexão no difratograma indicando a formação do suporte hexagonal mesoporoso.

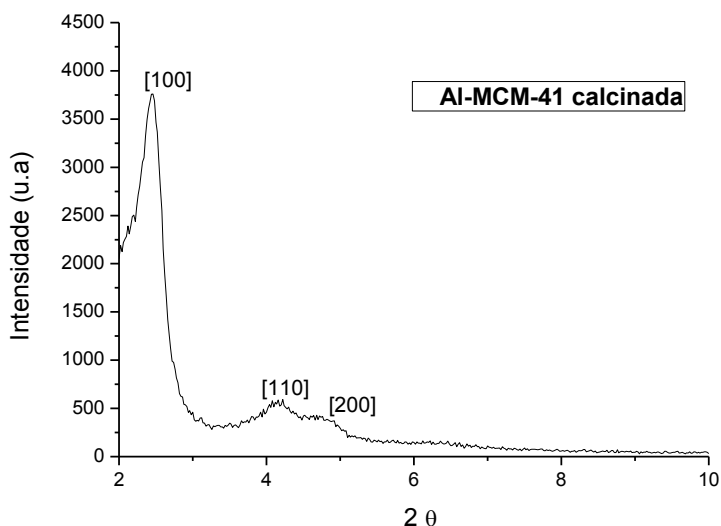
Figura 18: Difrátograma de raios X da amostra Al-MCM-41 não calcinada.



A ordenação estrutural do suporte Al-MCM-41 melhorou significativamente, após a calcinação, o que foi caracterizado pelo aumento da intensidade do pico (100), proveniente da remoção do direcionador, não havendo comprometimento da estrutura de simetria hexagonal do suporte, o

que foi verificado pela presença de três picos de reflexão a (100), (110) e (200), como se observa na Figura 19. Este resultado foi observado também por Medeiros (2013), Braga (2011), Silva (2011a) e Félix (2009) em suas pesquisas.

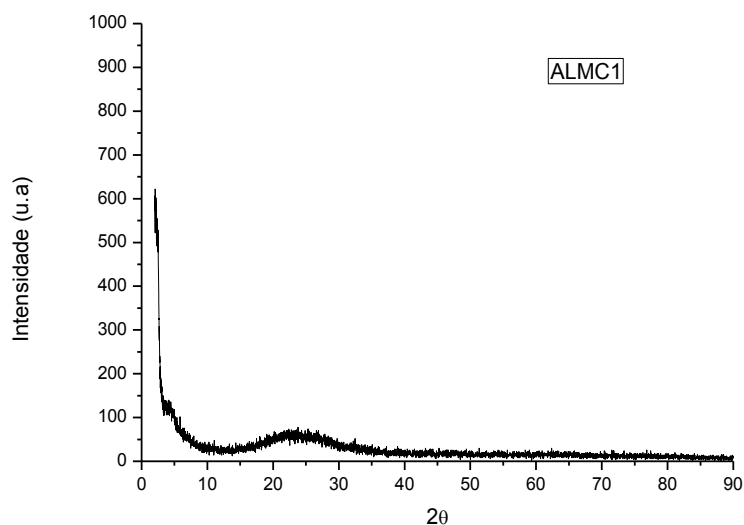
Figura 19: Difratoograma de raios X da amostra Al-MCM-41 calcinada.



Outro ponto que se destaca é a boa estabilidade térmica desse material, uma vez que foi submetido à calcinação a 500°C. Além da manutenção da estrutura, houve aumento na ordenação da mesofase hexagonal p_6 mm do material, localizado em aproximadamente 2° (2θ), cujo pico de difração se intensificou. Esses efeitos também foram observados por Kruk; Jaroniec e Sayari; (2000), que atribuíram às mudanças a contração da estrutura, devido à retirada do direcionador, levando a uma maior ordenação da estrutura, com consequente aumento na intensidade dos picos, além do aumento de área dos mesmos.

A análise de difração de raios X do catalisador AIMC1 proveniente da dispersão via úmida de 8 % MoO_3 e 2 % NiO em peso, após calcinação, estão representadas na Figura 20.

Figura 20: Difratograma de raios X nas faixas de ângulos 2 a 90° para o catalisador AIMC1.



A análise do resultado contido na Figura 20, revela que o processo de dispersão utilizada comprometeu a ordenação da estrutura do suporte, verificado pela menor intensidade do pico (100) na faixa de 2θ compreendido entre 2 e 10°. Foi verificado também por Félix (2009), que após a impregnação de MoO_3 e NiO sobre a MCM-41 ocorreu uma diminuição da ordenação estrutural mesoporosa. Segundo Li; Gao; Zheng (2002), a estrutura da MCM-41 diminui consideravelmente com o aumento da carga de MoO_3 , quando esta carga excede a capacidade de dispersão crítica do $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$.

5.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Esta análise foi realizada para a determinação da composição química semi-quantitativa da peneira molecular Al-MCM-41 sintetizada e seu catalisador, respectivamente. De acordo com os percentuais elementares obtidos, Tabela 2, são observados altos valores de silício e a presença de um percentual referente ao alumínio, característico da amostra Al-MCM-41.

Para a amostra impregnada com metais sobre o suporte Al-MCM-41 por via úmida, confirma-se a presença destes através de seus óxidos, ratificando sua impregnação sobre o suporte. A percentagem referente a outros elementos

pode estar relacionada à presença de contaminantes ou derivados dos reagentes.

Apesar da análise ser semi-quantitativa, os resultados revelaram a presença do trióxido de molibdênio e do óxido de níquel no catalisador preparado. Em relação à concentração destes óxidos impregnados, verificou-se que os teores reais dos óxidos, determinadas pela análise de EDX, foram menores que os teores teóricos.

Tabela 2: Análise semi-quantitativa do suporte não calcinado e calcinado e do catalisador sintetizado, expressos em óxidos.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MoO ₃	MoO ₃	NiO	NiO	Outros
			(Teórico)	(Real)	(Teórico)	(Real)	
Al- MCM-41 (Não calcinado)	90,83%	8,01%	-	-	-	-	1,15%
Al-MCM-41 (Calcinado)	90,22%	8,45%	-	-	-	-	1,31%
ALMC1	81,79%	7,52%	8%	7,71%	2%	1,73%	1,25%

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para caracterizar morfologicamente as amostras Al-MCM-41 não calcinada e calcinada e compará-las com o catalisador dos óxidos de NiMo preparado.

Nas Figuras 21a, 21b, 22a e 22b observou-se a micrografia eletrônica de varredura, ampliada 1000 e 2000 vezes para a amostra Al-MCM-41 não calcinada e calcinada, respectivamente. Pode-se verificar que as duas amostras apresentam-se em forma de aglomerados arredondados. Para a amostra calcinada Figura 22a, 22b observou-se uma maior desagregação das partículas em relação à amostra não calcinada.

Figura 21: Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 não calcinada com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.

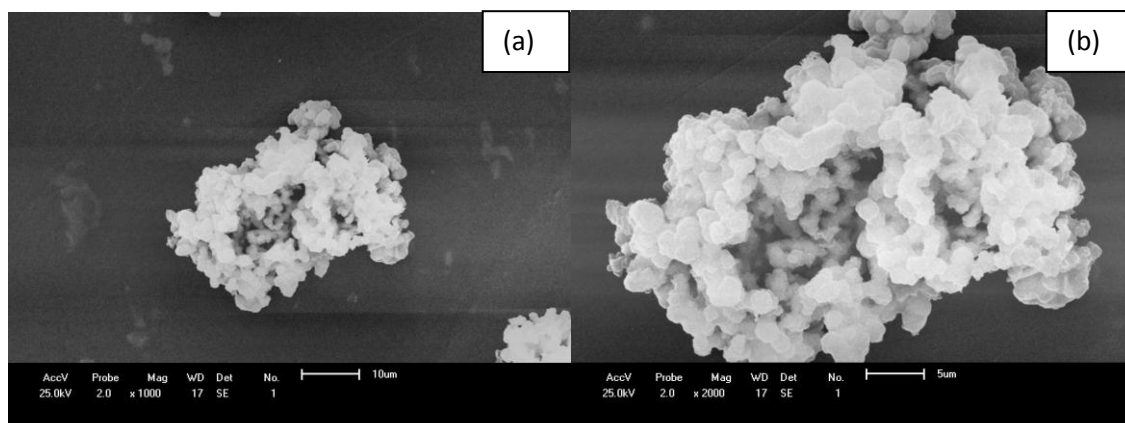
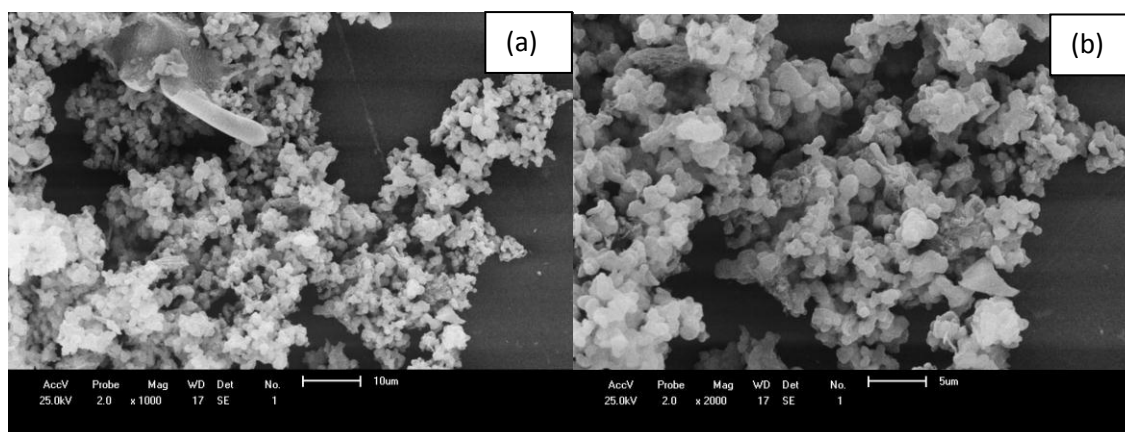


Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura da Al-MCM-41 calcinada com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.

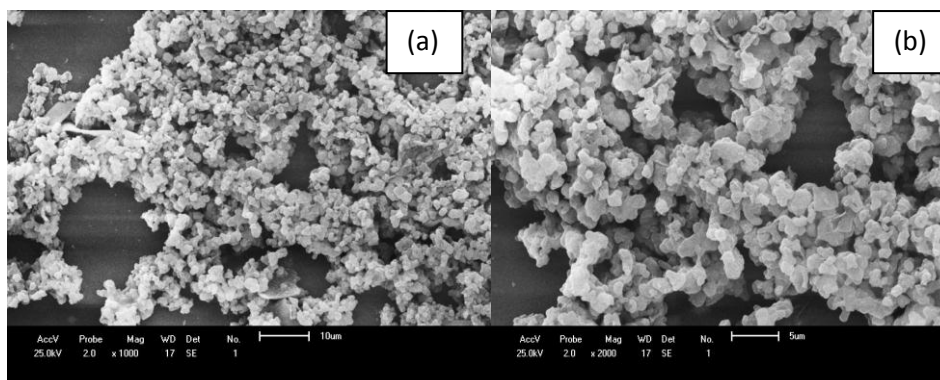


Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Medeiros (2013), Basha (2006) e Souza *et al.*, (2005) que sintetizaram Al-MCM-41.

Observou-se também uma variação média no tamanho das partículas na amostra não calcinada de aproximadamente 2,5 μm , enquanto que na amostra calcinada visualiza-se a desaglomeração destas partículas e uma variação média de tamanho de aproximadamente 1,25 μm .

Na Figura 23a, 23b, encontram-se as micrografias do catalisador com óxidos de NiMo, correspondendo a amostra AIMC1, para as ampliações de 1000 e 2000 vezes.

Figura 23: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de AIMC1 com ampliações de: (a) 1000 x e (b) 2000 x.



Os catalisadores com óxidos de NiMo impregnados apresentados nas Figuras 23a, 23b, exibem morfologia um pouco diferente quando comparamos ao suporte não calcinado e calcinado apresentados nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Pode-se observar uma maior unificação das partículas mantendo-se de forma arredondada, assumindo desta forma, que o MoO_3/NiO estão uniformemente dispersos sobre a superfície do suporte Al-MCM-41, como foi observado também por Basha *et al.*, (2006) para seus catalisadores com suporte em Al-MCM-41. Verificou-se também uma variação média no tamanho das partículas de 1,25 μm a 2,5 μm , para o catalisador impregnado por via úmida AIMC1 .

5.4 Ensaio catalítico

O teste de craqueamento foi realizado com o óleo de soja, para avaliação do desempenho do catalisador AIMC1 na reação de craqueamento. Foi utilizado como referência o craqueamento térmico realizado sem catalisador. A transformação catalítica dos triglicerídeos tem por objetivo à obtenção de misturas de hidrocarbonetos e outros compostos com potencial para obtenção de bioprodutos, destacando o interesse na obtenção de produtos similares aos derivados de petróleo.

Os craqueamentos térmico e o termocatalítico do óleo de soja sobre o catalisador AIMC1 foram realizados, registrando os seguintes produtos: duas frações líquidas (Figura 24), com colorações distintas, variando do verde claro ao verde escuro, como mostra a figura 24. A primeira fração não foi

caracterizada. A segunda fração líquida orgânica, de interesse do trabalho, foi caracterizada por técnicas que serão descritas nos próximos itens.

Figura 24: Foto das frações líquidas coletada durante o craqueamento termocatalítico do óleo de soja sobre o catalisador AIMC1. Primeira fração, à esquerda (descartada); segunda fração, à direita caracterizada.

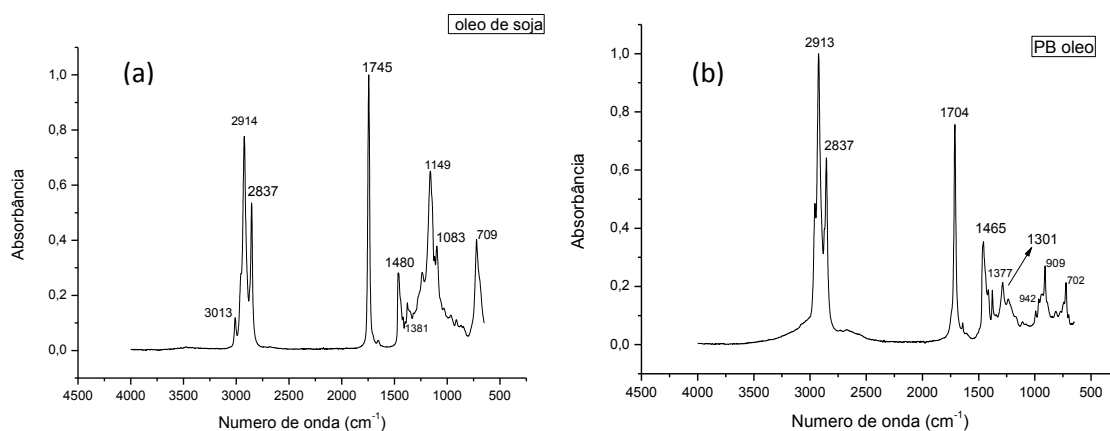


De acordo com a Figura 24, após a reação de craqueamento, as duas frações líquidas deram coloração do verde claro ao verde escuro, onde a fração da esquerda (primeira fração) apresentou em todos os produtos do craqueamento uma coloração mais clara que a direita (segunda fração). Além disso, a primeira fração apresentou um aspecto mais fluído que a segunda, possivelmente por ter sido coletada em uma temperatura menor. Supõe-se que a primeira fração seja formada por hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do querosene, além de uma considerável quantidade de compostos oxigenados leves como álcoois e ácidos carboxílicos.

5.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

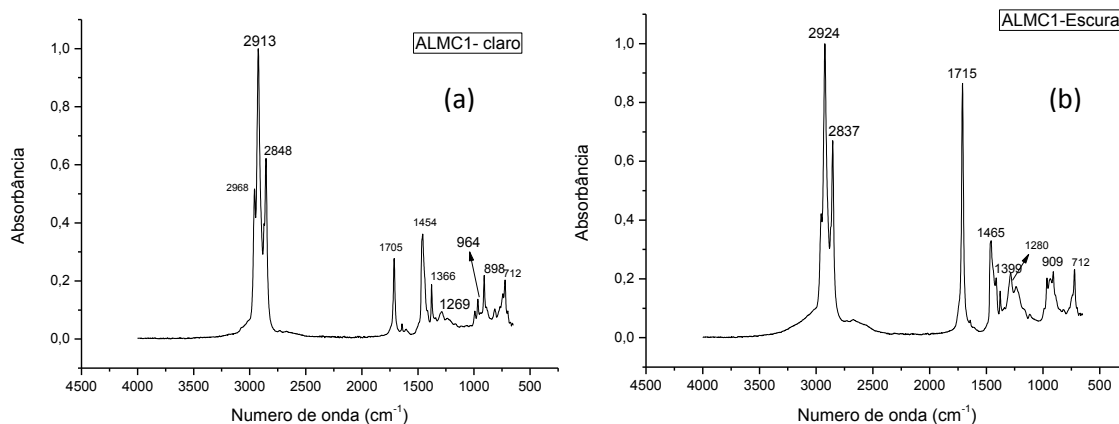
As Figuras 25 e 26 apresentam os espectros de infravermelho do óleo de soja, do craqueamento térmico e das frações líquidas orgânicas (FLO) obtidas nos craqueamento termocatalítico do óleo de soja.

Figura 25: Espectros de Infravermelho do óleo de soja (a) e do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja (b).



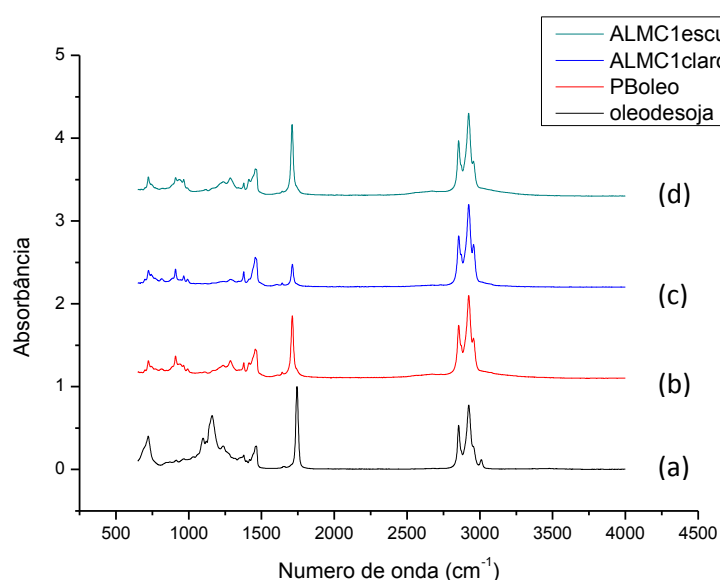
Os espectros de infravermelho do óleo de soja refinado e do produto do craqueamento térmico do óleo de soja a 310°C são apresentados na Figura 25, observa-se a transformação da matéria-prima original (triglicerídeo) no produto do craqueamento (ácido graxo). Esta transformação pode ser observada pelo desaparecimento da banda em 1745 cm^{-1} característica dos estiramentos (C-O e C=O) correspondente a presença de carbonilas de ésteres nos triglicerídeos e o aparecimento de uma banda em 1704 cm^{-1} , característica de carbonilas de ácidos graxos livres alfa, beta insaturados. Os espectros mostram as bandas na faixa de 1000 a 1300 cm^{-1} , referem-se também a ligações correspondentes aos triglicerídeos.

Figura 26: Espectros de Infravermelho das frações termocatalíticas (a) ALMC1 claro e (b) ALMC1 Escura.



Analisando os espectros apresentados na Figura 26 (a), observa-se que as bandas características de ácido graxo (1705 cm^{-1}) apresenta menor intensidade em relação ao espectro Figura 25 (b) do óleo craqueado. Este fato evidencia a ação desoxigenante do catalisador no craqueamento do óleo vegetal. Além disso, observa-se que a intensidade das bandas de absorvância relacionadas aos ácidos graxos deslocou-se para um valor mais baixo após o craqueamento. Este comportamento pode ser atribuído ao catalisador possuir uma maior acidez em função da presença do alumínio Al-MCM-41 e aos metais também presentes.

Figura 27: Espectros de absorvância na região do infravermelho do óleo de soja (a) da fração orgânica do craqueamento térmico (b) e termocatalítico com as amostras de ALMC1 clara (c), ALMC1 escura (d).



É importante fazer uma comparação entre os espectros do óleo de soja e das frações orgânicas do craqueamento térmico e termocatalítico, a fim de verificar as mudanças e degradações ou ainda a presença de grupos funcionais remanescentes após a reação. Os óleos vegetais possuem estruturas predominantes e caracterizam-se pelas propriedades químicas dessas substâncias. É importante observar uma banda larga da deformação axial de OH na região de aproximadamente $2500\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$, que foram característicos em todos os espectros. Isto ocorre devido à dimerização entre moléculas de ácidos graxos pela ligação hidrogênio que se formam entre os

grupos carboxilas dos mesmos, apresentando absorvência ao longo dessa faixa e em outras regiões do espectro (MELO, 2010). Pode-se também verificar a presença de modos vibracionais que evidenciam a presença de alcanos e alcenos (IDEM et al, 1996; RIBEIRO, 2006) nos modos vibracionais de C – H na região 2848 e 2968 cm^{-1} , nos espectros das amostras catalíticas. Nota-se que nos espectros das amostras catalíticas a banda característica em 1705 cm^{-1} , referente à deformação axial de C = O dos ácidos carboxílicos, têm menor intensidade na amostra obtida pelo craqueamento termocatalítico ALMC1 clara, quando comparada ao espectro do óleo do craqueamento térmico, caracterizando a desoxigenação dos produtos do craqueamento primário sobre os sítios catalíticos.

5.4.2 Índice de Acidez

A Tabela 3 apresenta os índices de acidez das frações líquidas orgânicas obtidas nos craqueamentos térmico e termocatalítico de óleo de soja.

Tabela 3: Índices de acidez das frações líquidas orgânicas do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de soja sobre o catalisador ALMC1.

Amostras	Índice de Acidez (%)
Óleo de soja	0,4047
PB – óleo (craqueamento térmico do óleo)	40,3046
ALMC1 clara	15,6216
ALMC1 escura	47,5271

É possível observar na Tabela 3 os resultados da análise de acidez que corroboram com a análise de infravermelho das amostras obtidas nos craqueamentos térmicos e termocatalítico, discutidos anteriormente. Verifica-se que a amostra termocatalítica (ALMC1 clara) obteve uma redução no índice de acidez da fração líquida orgânica, quando comparada ao térmico, pode-se justificar fato pela atuação desoxigenante desta amostra no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de soja, já indicada pelos resultados de infravermelho. Estas informações também sugerem que a desoxigenação foi

mais intensa quando o processo foi realizado sobre o catalisador ALMC1 o qual promoveu uma menor acidez da fração líquida orgânica, indicando a ação efetiva dos sítios ácidos presentes nos catalisadores.

Os ensaios catalíticos tratam-se de ensaios preliminares necessitando de outras caracterizações para afirmações mais precisas, como exemplo de uma análise cromatográfica ou uma destilação.

6 CONCLUSÕES

Em relação ao ensaio catalítico foi possível a verificação de que:

- Obteve-se duas frações líquidas, a primeira de acidez muito elevada e com coloração verde clara, a segunda fase líquida orgânica, observou-se duas colorações distintas de verde escuro mais clara e outra mais escura.
- Os produtos obtidos utilizando o catalisador AIMC1 apresentou o melhor resultado da fração líquida orgânica, quando comparada ao craqueamento térmico, em virtude da acidez do catalisador, ocorrendo uma maior desoxigenação dos compostos provenientes do craqueamento primário, promovendo um bioproduto com menor teor de ácidos carboxílicos e álcoois e, conseqüentemente, menor índice de acidez que aquele obtido no craqueamento térmico do óleo de soja.
- A partir do ensaio catalítico foi possível avaliar o catalisador AIMC1 como promissor para a reação de craqueamento termocatalítico, conforme verificado pelas análises de FTIR e índice de acidez dos produtos obtidos.

7 REFERÊNCIAS

ADJAYE, J. D., KATIKANENI, S. P. R., BAKHSHI, N.N., Conversão catalítica de hidrocarbonetos para um biocombustível: efeito de misturas de H-ZSM-5 e de sílica-alumina sobre catalisadores de distribuição de produtos. *Processo de combustível. Technol.*, v.48, p. 115-143, 1996.

ADEBANJO, A. O., DALAI, A. K., BAKHSHI, N.N., Produção de óleo diesel do tipo e outros produtos químicos de valor agregado a partir da pirólise de gordura animal. *Combustíveis energéticos*, v.19, p. 1735-1741, 2005.

BARBOSA, M. N. Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono. 2009. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2009.

BARNWAL., B.K. e SHARMA., M.P. Optimization of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification. *Bioresource Technology*; v. 9, p. 363-378, 2005.

BASHA, S. J. S.; SASIREKHA, N. R. MAHESWARI, R.; SHANTHI, K. Mesoporous H-Al-MCM-41 supported NiO-MoO₃ catalysts for hidrogenitrogenation of o-toluidine I. Effect of MoO₃ loading. *Applied Catalysis A: General*, v. 308, p. 91-98, 2006.

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

BECKSTEIN, A. Produção de grãos em 2007 cresce 13,7% e bate recorde de 2003, estima IBGE. Agência Brasil, janeiro de 2008. Disponível em: <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2008/01/08/materia.2008-01-08.9657585151/view>>. Acessado em: 08/01/2008.

BRAGA. P. R. S. Desenvolvimento de catalisadores para utilização em Química Industrial. 2011. 120 f. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

Buzetcki, E., Sidorová., Cvengrosová, K. Z. A., Kaszonyi, J. Cvengros Fuel Process. Technol., v. 92, p. 1623, 2011.

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

- CAMPESTRE, 2007. Óleo de Soja. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br/oleo-de-soja.shtml>>. Acessado em:20/10/2014.
- CARDOSO, A. L. Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado -Universidade Federal de Viçosa . Viçosa, MG, 2008.
- CARMO, A. C. Jr.; SOUZA, L. K. C. de; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA, G. N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. Fuel, v. 88, p. 461, 2009.
- CASTRO, K. K. V. Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo. 2009. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. K. Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 mesoporous materials. Microporous Materials, v. 12, p. 323-330, 1997.
- CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chemical Reviews. v. 97, p. 2373, 1997.
- CORMA, A; MARTINEZ - SORIA, V.; MONTON, J. B.; Hydrocracking of vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalysts, Journal of Catalysts, v. 153, p. 25 - 31, 1995.
- COSTA NETO, P. R. da; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
- EMBRAPA, 2004. Soja na Alimentação. Disponível em:<http://www.cnpso.embrapa.br/soja_alimentacao/index.php?pagina=23>. Acessado em: 15/10/2014.
- ESWARAMOORTHY, I.; SUNDARAMURTHY, V.; LINGAPPAN, N. Hydroisomerisation of C₆-C₇ n-alkanes Pt loaded zirconium containing Al-MCM41 molecular sieves. Microporous and Mesoporous Materials, v. 71, p.109-115, 2004.
- FACCINI, C. S. Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul- Instituto De Química - Programa De Pós-Graduação Em Química. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, Maio de 2008.81f.
- FASOLO, W. V. Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas por Várias Técnicas. 2006. Dissertação de Mestrado-

Departamento de Engenharia Química, Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

FÉLIX, C. R. O. Avaliação de Catalisador Mesoporoso na Reação de Hidrocraqueamento do Cumeno. 2009. Dissertação de Mestrado – Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. 2ª ed. Lisboa: Fundação Clouste Gulbenkian, 2007.

FLANIGEN, E. M., In: Introduction to Zeolite Science and Practice, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, v. 58, p. 13, 1991.

FUCHS, W., Colha óleo vegetal. Curitiba: ICD/REPAS, 2006. 120 p. Biocombustíveis e sustentabilidade. Cotton Business, n. 5, 2007. Disponível em: <http://www.algodao.agr.br/zip/art_revista25.pdf>. Acesso em: 24 out. 2014.

GHESTI, G. F. Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2006.

GONÇALVES, M. L. Sólidos Micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 – Síntese e estudo de propriedades. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

HARTMAN, L., & ESTEVES, W. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. São Paulo: Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982.

HUANG, Y.; WANG, G.; VALENZUELA, R. X.; CORBERÁN, V. C. The thermal spreading of antimony oxides onto F₂O₃. Applied Surface Science, v. 210, p. 346-352, 2003.

HYEON, S.H., SANG, G.K., JEONG, K.E., JEON, J.K., PARK, S.H. Bioresour. Technol., v.102, p. 3952, 2011.

IBGE. Em 2008, safra de grãos deverá crescer 2,1%. Janeiro de 2008. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1068&id_pagina=1>. Acessado em: 23/10/2014.

IDEM, R.O., KATIKANENI, SPR., BAKHSHI, N., Conversão catalítica de óleo de canola para combustíveis e produtos químicos: papéis de acidez catalisador, basicidade e moldar seletividade na distribuição de produtos. Processo de combustível. Technol.,v. 51, p. 101-125,1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos/coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, p. 1020.

ISHIHARA, A., KAWARAYA, D., SONTTHISAWATE, T., KIMURA, K., Tadanori, HASHIMOTO, H. N., Catalytic Cracking of Soybean Oil by Hierarchical Zeolite Containing Mesoporous Silica-Aluminas Using a Curie Point Pyrolyzer. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Available online 29 October 2014.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. *Colloid and Surface Chemistry, Part I, n. Appendix v. 2*, p. 578. 1972.

KLIMOVA, T.; CALDERÓN, M.; RAMÍREZ, J. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization, *Applied Catalysis*, v. 240, p. 29-40, 2003.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. São Paulo: Blücher, 352 p. 2006.

KNÖZINGER, H.; TAGLAUER, E. Spreading and wetting. In: ERL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. Preparation of solid catalyst, 1^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 650, 1999.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; MICHAEL, E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Synthetic Mesoporous Crystalline Material, US Pat. 5098684, (1992).

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. New insights into pore-size expansion of mesoporous silicate using long-chain amines. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.35-36, p.545-553, 2000.

LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S.; Investigation of the dispersion of MoO₃ onto the support of mesoporous silica MCM-41, *Applied Catalysis A: General*, v. 236, p. 163 - 171, 2002.

Lu Li, Kejing Quan, Junming Xu, Fusheng Liu, Shiwei Liu, Shitao Yu, Congxia Xie, Xiaoping Ge., Preparation of basic mesoporous molecular sieves K₂O/Mg-MCM-41 and its catalytic performance on the cracking of soybean oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Available online 2 October 2014.

LUAN, Z.; CHENG, C-F.; HE, H.; KLINOWSKI, J.; Thermal stability of structural aluminium in the mesoporous molecular sieve MCM-41. *Journal Physical Chemistry*, v. 99, p. 10590, 1995.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. *Química Nova*, v.24, p. 87-93, 2001.

MEDEIROS, M. R. Síntese e Caracterização da Peneira Molecular AL-MCM-41 e um Estudo de Caso Sobre sua Utilização como Suporte de Catalisadores no Hidrorrefino do Petróleo. 2013. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

MELO, A. C. R., Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) sobre materiais micro e mesoporosos / Ana Cláudia Rodrigues de Melo. Natal, RN, 2010. 154 f.

MELO, J. A. S. de. Inovação tecnológica: o uso direto de óleos vegetais como vetor energético no Brasil. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MELO, R. A. A. Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41. 2000. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade São Carlos, São Carlos, 2000.

MINISTERIO DA AGRICULTURA. Soja, 2011, disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>, acessado em outubro de 2014.

MIRANDA., A.L.G. Descrição, Produtividade e Estabilidade da Cultura de Soja IAC-23, Resistente a Insetos. *Bragantia*; v. 62, p.19-27, 2003.

MODY, H. M.; KANNAN, S.; BAJAJ, H. C.; MANU, V.; JASRA, R. V. A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability. *Journal of Porous Materials*, v. 15, p. 571-579, 2008.

MOKAYA, R. Template-directed stepwise post-synthesis alumination of MCM-41 mesoporous silica. *Chem Commun*, 1541, 2000.

MORETTO, E.; FEET, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Varela Editora e Livraria, 1998.

MORETTO, R.B.; Matérias primas: óleos. In. Seminário de Emulsões Alimentícias de Baixa Calorias: Inovações e Tendências Mercadológicas. São Paulo, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, p. 1-49, 1998.

MOULIJIN, J. A.; LEEUVEN, P. W. N. M.; VAN SANTEN, R. A. Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. In: DELMON, B.; YATES, J. T. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1ª ed. Amsterdam: Elsevier, 1993, 485p.

NETO, F. F. G. Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos. Dissertação de Mestrado. Departamento De Química Programa De Pós-Graduação Em Química. Universidade Federal Da Paraíba – UFPB. 2008. 117f.

PELISSON, L. Análise direta de mono, di e triacilglicerídeos em biodiesel por cromatografia gasosa de alta resolução: resolução ANP 42 e suas extensões. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal de São Paulo –São Carlos, 2008.

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

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, v. 41, p. 129-137, 1998.

PRADO, C. M. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, n. 13, p. 338-347, 2009.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. *Rev. Virtual Quim*, v. 5, p. 2-15, 2013.

RAMOS, L.P; KUCEK, K.T.; DOMINGOS, A.K.; WILHELM, H.M . Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 31,p. 28-37, 2003.

REDDY, K. M.; MOUDRAKOVSKI, J.; SAYARI, A.; VS-12: a novel large-pore vanadium silicate with ZSM-12 structure. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* ; v. 1491, p. 1059 – 1060, 1994.

REVISTA FUNCIONAIS E NUTRACÊUTICOS. A soja: história, tendências e virtudes. Ed. 0, p. 28-40. Editora Insumos. São Paulo – SP, 2007. Disponível em <<http://www.insumos.com.br/>>. Acesso em: 23/10/ 2014.

SAHA, B.; CHOWDHURDY, P.; GHOSHAL, A.K. Al-MCM-41 catalyzed decomposition of polypropylene and hybrid genetic algorithm for kinetics analysis. *Applied Catalysis*, v. 83, p. 265-276, 2008.

SANTOS, A. L. F. Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal. 2007. 73f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

SANTOS, F.R., FERREIRA, J.C.N., e da COSTA S.R.R., Decomposição Catalítica de Óleo de Soja em Presença de Diferentes Zeólitas. *Química Nova* 1998; 21:560 -563.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHUTH, F., Surface properties and catalytic performance of novel mesostructured oxides, *Ber. Bunsen-Ges. Physical Chemistry*, v. 99, p. 1306, 1995.

SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese (Doutorado em

engenharia de processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

SILVA, A. S. Avaliação de Catalisadores de NiO e MoO₃, Suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. 2011. 120f. Tese (doutorado)- Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, 2011a.

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

SILVA, R. A. Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41 Modificadas com Boro e Gálio e sua Aplicação na Ciclização de (+) – Citronelal. Dissertação de Mestrado – Laboratório de Catálise – Instituto de Química – UNB- Universidade de Brasília, 2011b.

SONG. C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*. v. 86. p. 211-263, 2003.

SOUZA, J. K. D.; FILHO, P. F. A.; SILVA, D. I. O.; LIRA, B. F.; SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G.S; Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos para Transesterificação, in IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB –2010.

SOUZA, K. C. Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas. 2011. Tese de Doutorado – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

SOUZA, K. C. Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas. 2011. Tese de Doutorado – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

SOUZA, M. J. B.; MOURA, J. A.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; SILVA, A. O.; ARAUJO, A. S., Thermal analysis applied to characterization of copper and nickel catalysts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 79, p.435, 2005.

ULLMANN. *Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fats and Fatty Oils*, v. 10, p.173-244, 1992.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. Development of a mechanism for M41S materials. *Studies in Surface Science Catalysis*, v.84, p. 53-60, 1994.

VERHOEF, M. J.; KOOYMAN, P. J.; PETERS, J. A.; VAN BEKKUM, H. Microporous Mesoporous Materials. A study on the stability of MCM-41

supported heteropoly acids under liquid and gas phase esterification conditions. v. 27, p. 365 -371, 1999.

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

WANG, H.L., YAN, S.L., SALLEY, S.O., SIMONNG, K.Y., Fuel, v. 111, p. 81, 2013.

WANG, J.A.; CHEN, L.F.; NORENA, L. E.; NAVARRETE, J.; LLANOS, M.E.; CONTRERAS, J.L.; NOVARO, O.; Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr-MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid. Microporous Mesoporous Materials, v.112, p. 61- 76, 2008.

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

XIAO, F. S.; ZENG, S.; SUN, J. M., YU, R. B.; QIU, S. L.; XU, R. R. Dispersion of inorganic salts into zeolites and their pore modification. Journal of Catalysis, v.176, p.474-487, 1998.

XIAO, F. S.; ZENG, S.; SUN, J. M., YU, R. B.; QIU, S. L.; XU, R. R. Dispersion of inorganic salts into zeolites and their pore modification. Journal of Catalysis, v.176, p.474-487, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. Journal American Chemical Society. v. 120, p. 6024, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D.; Nanionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. Journal American Chemical Society, v.120, p. 6024, 1998.