



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE-UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS-PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS-MCN



ANTÔNIO ALEX DE LIMA SILVA

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO
TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL COM MCM-41 MODIFICADO
COM NÍQUEL E LANTÂNIO

MOSSORÓ-RN
2017

ANTÔNIO ALEX DE LIMA SILVA

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO
TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL COM MCM-41 MODIFICADO
COM NÍQUEL E LANTÂNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof^o Dr. Luiz Di Souza

Coorientadora: Prof^a Dr. Anne Gabriella Dias Santos

MOSSORÓ-RN

2017

Ficha catalográfica gerada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas e Diretoria de Informatização (DINF) - UERN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586o Silva, Antonio Alex de Lima.

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO
TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL COM MCM-41

MODIFICADO COM NÍQUEL E LANTÂNIO / Antonio Alex de Lima
Silva - 2017.

Orientador: Luiz Di Souza.

Coorientadora: Anne Gabriella Dias Santos.

1. Óleo de girassol. 2. MCM-41, , . 3. Craqueamento catalítico. 4. Pirólise rápida.. I. Souza, Luiz Di , orient. II. Santos, Anne Gabriella Dias, co orient. III. Título.

ANTÔNIO ALEX DE LIMA SILVA

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO
TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE GIRASSOL COM MCM-41 MODIFICADO
COM NÍQUEL E LANTÂNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Aprovado em: 08 de março de 2017.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Di Souza (Orientador-Presidente-UERN)

Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos Caldeira (Coorientadora – UERN)

Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira (Membro Interno – UERN)

Profa. Dra. Amanda Duarte Gondim (Membro Externo à Instituição – UFRN)

A todos da minha querida família em especial a minha mãe, Maria do Socorro da Silva e a minha companheira de todas as horas, Salesdethe Silva de Oliveira, bem como ao meu pai Antônio Martins de Lima Neto e meu avô Agripino Martins de Lima que partiram desta pra melhor deixando muitas saudades.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por me conceder saúde e força para vencer mais esse desafio em minha vida.

Aos meus pais **Maria do Socorro da Silva** e **Antônio Martins de Lima Neto** (*In memoriam*) que me educaram e sempre me incentivaram a estudar, mesmo não compreendendo a minha ausência em decorrência dos estudos.

Aos meus avós, **Maria Abicelvita de Lima** e **Agripino Martins de Lima** (*In memoriam*) pelo carinho, cuidado e pelo acolhimento em Mossoró desde o ensino médio. Agradeço também, por todas as palavras motivadoras durante a minha jornada.

A minha querida tia e Madrinha **Maria Lucia de Lima** pelo carinho, conselhos e ajuda desde a minha infância.

A minha irmã **Laura Dalila Tomaz Silva**, pelo carinho e pela ajuda prestada a nossa querida mãe na minha ausência.

A minha companheira de todas as horas, **Salesdethe Silva de Oliveira** pelo amor, carinho e incentivo no meu desenvolvimento pessoal e profissional e pela paciência ao longo dos anos.

Ao meu orientador **Luiz Di Souza**, pela oportunidade do aprendizado desde a graduação até os dias de hoje. Agradeço por todos os momentos vividos, pela dedicação, competência e, sobretudo por ter influenciado diretamente no profissional que sou hoje. Enfim, deixo aqui meus sinceros, sentimentos de gratidão, amizade e admiração.

A minha coorientadora, **Anne Gabriela Dias Santos Caldeira**, que sempre me ajudou e me ensinou a pensar; segurando a barra nos momentos mais difíceis no decorrer do mestrado, sempre me motivando e me estimulando a seguir em frente. Obrigado pelos elogios, conselhos e “puxões de orelha” durante essa caminhada, eles foram essenciais para que eu continuasse firme e forte no meu objetivo.

A **Vinícius Patrício da Silva Caldeira**, pela colaboração, discussões, amizade e pela disponibilidade para ajudar.

A técnica **Adriana Paula Batista dos Santos**, que sempre ajudou em todos os momentos, desde a graduação até hoje.

A **Jaécio Carlos Diniz** pelos momentos de discussão e aprendizados desde a graduação, além da disponibilidade dos equipamentos do laboratório para realização de experimentos.

A UERN e ao programa de pós-graduação em ciências naturais (PPGCN) pela oportunidade de crescer profissionalmente.

A todos os amigos do Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, em especial **Marilia Araújo**, pelo auxílio em alguns experimentos, **Gustavo Hayala**, pelas parcerias e trabalhos produzidos ao longo do mestrado e a **Daniele Oliveira** e **Rodrigo Dantas** pelos bons momentos vivenciados.

A todos os colegas de turma do mestrado. Em especial, Daniele, Rodrigo, Monica Libania, Leonardo, Thais, Fernanda, Monica Daniele, Lázaro, Shaline, Douglas e Wallas.

Ao Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP) da UFRN pelas medidas de Infravermelho e pirólise, em especial a Amanda Duarte Gondim e Aruzza Mabel de Moraes Araújo.

Ao Laboratório de análises ópticas e magnéticas (LAMOp), pelas medidas de DRX e FRX em especial a Ernani Dias e Wesley Paiva pela realização das análises.

Ao Laboratório de eletroquímica e química analítica (LEQA), em especial a professora Dr^a. Suelly de Castro Souza Leal e a minha grande amiga Crislânia Carla de Oliveira Moraes pela disponibilidade de sempre.

A todos os meus amigos de infância que sempre me incentivaram, me apoiaram e compreenderam minha ausência.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de demanda social (DS) concedida.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

RESUMO

Devido aos problemas ambientais e de saúde pública, causados pela queima de combustíveis fósseis, a sociedade tem intensificado o trabalho no desenvolvimento de combustíveis renováveis. A produção de biocombustíveis derivados de óleos vegetais ou gorduras se mostra como uma alternativa viável, em função da grande quantidade de matérias primas disponíveis, como por exemplo, o óleo de girassol. O craqueamento e a pirólise catalítica são processos promissores para produção desses biocombustíveis, em função da exigência de pouca tecnologia, bem como a produção de biocombustíveis semelhantes aos combustíveis utilizados hoje em dia. O MCM-41 é um catalisador interessante, entretanto, o mesmo apresenta baixa quantidade de sítios ativos ácidos, sendo necessária sua modificação. O níquel e o lantânio se destacam, devido a agregar maior acidez, propriedades desoxigenantes e seletividade a hidrocarbonetos. Assim este trabalho avaliou a atividade catalítica do material mesoporoso MCM-41 puro e modificado com lantânio, níquel e suas misturas em diferentes razões Si/Metal, no craqueamento e na pirólise rápida do óleo de girassol. O MCM-41 e os materiais modificados foram sintetizados hidrotermicamente, calcinados e caracterizados por TG, DRX, FRX, FTIR, adsorção/dessorção de N₂ e MET. Para avaliar a atividade, foi realizado o craqueamento termocatalítico do óleo de girassol via termogravimetria e pirólise rápida acoplada ao CG/MS. A análise de TG mostrou que todos os materiais apresentam atividade no craqueamento do óleo de girassol. Os materiais da razão Si/Metal 50 modificados lantânio, níquel e níquel lantânio aplicados na pirólise rápida, apresentaram considerável conversão a hidrocarbonetos, 48,68, 56,37 e 49,62% respectivamente, porcentagens que ficaram acima da pirólise térmica. Em relação à seletividade o material modificado com níquel foi mais seletivo a gasolina verde, o catalisador que continha níquel e lantânio foi o que apresentou maior eficiência na produção de diesel verde e o material contendo apenas lantânio foi mais seletivo a frações acima de 20 carbonos. Pode-se concluir que os materiais foram ativos no craqueamento via TG e pirólise rápida, com destaque para os materiais da razão Si/Metal 50, que apresentaram significativas conversões a hidrocarbonetos e elevada seletividade a frações de combustíveis com alto valor agregado.

Palavras Chaves: Óleo de girassol, MCM-41, craqueamento catalítico, pirólise rápida.

ABSTRACT

Due to the environmental and public health problems caused by the burning of fossil fuels, society has intensified work on the development of renewable fuels. The production of biofuels derived from vegetable oils or fats is shown as a viable alternative, due to the large amount of raw materials available, such as sunflower oil. Cracking and catalytic pyrolysis are promising processes for the production of biofuels, due to the requirement of low technology, as well as the production of biofuels similar to the fuels used today. The MCM-41 is an interesting catalyst however, it presents a low amount of acidic active sites, being necessary its modification. The Nickel and lanthanum stand out because of the higher acidity, deoxygenating properties and selectivity to hydrocarbons. The aim of this work, to evaluate the catalytic activity of MCM-41 pure and modified with lanthanum, nickel and its mixtures in different Si / Metal ratios in the cracking and the rapid pyrolysis of sunflower oil. The MCM-41 and the modified materials were hydrothermally synthesized, calcined and characterized by TG, DRX, FRX, FTIR, adsorption / desorption of N₂ and TEM. To evaluate the activity, thermocatalytic cracking of sunflower oil was performed by thermogravimetry and fast pyrolysis coupled to GC / MS. The TG analysis showed that all the materials showed activity in cracking the sunflower oil. The materials of the Si / Metal 50 modified lanthanum, nickel and nickel lanthanum ratio applied in the fast pyrolysis showed considerable conversion to hydrocarbons, 48.68, 56.37 and 49.62% respectively, percentages that remained above thermal pyrolysis. In relation to the selectivity, the nickel-modified material was more selective to green gasoline, the catalyst nickel and lanthanum was the one that presented greater efficiency in the production of green diesel and the material containing only lanthanum was more selective to fractions above 20 carbons. It is possible to conclude that the materials were active in cracking through TG and in rapid pyrolysis, with emphasis on Si / Metal 50 materials, which showed significant conversions to hydrocarbons and high selectivity to fractions of high added value fuels.

Keywords: sunflower oil, MCM-41, catalytic cracking, fast pyrolysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ilustração esquemática da distribuição do tamanho de poro para diferentes materiais porosos-----	23
Figura 2- Materiais mesoporosos pertencente à família M41S-----	24
Figura 3- Modelo de formação das mesofases de cristal líquido pelo aumento na concentração de surfactante-----	25
Figura 4- Mecanismo LCT “liquid-crystal templating” (1) e “silicate anion initiated”(2) propostos para formação do MCM-41-----	25
Figura 5- Mecanismo de formação do MCM-41 proposto por CHEN et al., 1993--	26
Figura 6- Mecanismo cooperativo de formação proposto por STUCKY e colaboradores (à esquerda) e DRX das fases encontradas na etapa de formação (à direita)-----	27
Figura 7- Mecanismo complementado por STUCKY et al., em 1995-----	28
Figura 8- Mecanismos complementados por STUCKY et al (1995) entre a sílica e DAS-----	29
Figura 9- Biocombustíveis e suas rotas de produção-----	40
Figura 10- Representação de uma (a) Plantação de girassol, (b) Semente de girassol e (c) Óleo de girassol-----	43
Figura 11- Mecanismos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarbonilação-----	46
Figura 12- Equações de decomposição dos triglicerídeos saturados-----	47
Figura 13- Mecanismos de decomposição de ácidos graxos insaturados-----	48
Figura 14- Imagem representativa de um craqueamento termocatalítico de Triglicerídeos-----	50
Figura 15- Esquema representativo da rota de síntese do MCM-41-----	57
Figura 16- Rota de síntese adotada para o MCM-41 modificado com lantânio e níquel-----	59
Figura 17 - Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso da MCM-41 antes e após a calcinação. T, é a temperatura; t, o tempo; d(100), a distância interplanar no plano (100), wt, espessura da parede de sílica e “ao” o parâmetro mesoporoso	62
Figura 18- (A) Isoterma de adsorção/dessorção e (B) distribuição de poros para o material mesoporoso MCM- 41-----	64
Figura 19- Curvas TG/DTG do MCM-41 não calcinado e calcinado-----	69

Figura 20- Curvas TG/DTG La-MCM-41 não calcinado em diferentes razões Si/La-----	70
Figura 21- Curvas TG/DTG do Ni-MCM-41, não calcinado em diferentes razões Si/Ni-----	71
Figura 22- Curvas TG/DTG do Ni-La-MCM-41, não calcinado em diferentes razões Si/Ni La-----	72
Figura 23- Difratoograma de raios-X a baixo angulo para MCM-41-----	74
Figura 24- Difratoograma de raios-X a baixo angulo para o MCM-41 e La-MCM-41 nas razões Si/La 25, 50 e 75-----	75
Figura 25- Difratoograma de raios-X a baixo angulo para o MCM-41 e Ni-MCM-41 nas razões Si/Ni 25, 50 e 75-----	76
Figura 26- Difratoograma de raios-X a baixo angulo para o MCM-41 e Ni-La-MCM-41 nas razões Si/NiLa 25, 50 e 75-----	77
Figura 27- Difratoograma de raios-X a alto angulo para o La-MCM-41 nas razões Si/La 25, 50 e 75-----	80
Figura 28- Difratoograma de raios-X a alto angulo para o Ni-MCM-41 nas razões Si/Ni 25, 50 e 75-----	81
Figura 29- Difratoograma de raios-X a alto angulo para o Ni-La-MCM-41 nas razões Si/ Ni La 25, 50 e 75-----	82
Figura 30- Espectros de infravermelho para o MCM-41 e os materiais modificados com lantânio em diferentes razões de Si/La-----	84
Figura 31- Espectros de infravermelho para o MCM-41 e os materiais modificados com níquel em diferentes razões de Si/Ni-----	84
Figura 32- Espectros de infravermelho para o MCM-41 e os materiais modificados com níquel e lantânio em diferentes razões de Si/Ni La-----	85
Figura 33- Isoterma de adsorção para a peneira molecular MCM-41-----	88
Figura 34- Isoterma de adsorção para o MCM-41 e os materiais La-MCM-41 em diferentes razões de Si/La-----	88
Figura 35- Isoterma de adsorção para o MCM-41 e os materiais Ni-MCM-41 em diferentes razões de Si/Ni-----	90
Figura 36- Isoterma de adsorção para o MCM-41 e os materiais Ni-La-MCM-41 em diferentes razões de Si/Ni La-----	91
Figura 37- Imagem de micrografia eletrônica de transmissão para amostra La-	

MCM-41 R50 obtida ao longo do eixo [010]-----	93
Figura 38- Imagem de micrografia eletrônica de transmissão para amostra La-MCM-41 R50, imagem foi obtida ao longo da direção [001]-----	95
Figura 39: Esquema representativo das possíveis formas que os metais estão inseridos nos materiais-----	96
Figura 40- (a) Curvas termogravimétricas referentes aos craqueamentos: térmico, com MCM-41 e com amostras modificadas com lantânio em diferentes razões Si/La, e (b) suas respectivas derivadas (DTG)-----	97
Figura 41- (a) Curvas termogravimétricas referentes ao craqueamentos: térmico, com MCM-41 e com amostras modificadas com níquel em diferentes razões Si/Ni, e (b) suas respectivas derivadas (DTG)-----	101
Figura 42- (a)Curvas termogravimétricas referentes aos craqueamentos: térmico, com MCM-41 e com amostras modificadas com lantânio em diferentes razões Si/Ni La (b) suas respectivas derivadas (DTG)-----	103
Figura 43- Esquema para a conversão de hidrocarbonetos e compostos oxigenados para o MCM-41 e para as amostras modificadas com níquel e lantânio na Razão 50-----	106
Figura 44- Esquema para a seletividade do MCM-41 e para as amostras modificadas com níquel e lantânio R50 as faixas de gasolina, diesel e acima de C20-----	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de referência da composição dos ácidos graxos do óleo de Girassol-----	44
Tabela 2- Valores de referência das Características Físico–Química de óleo de girassol-----	44
Tabela 3- Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. -----	52
Tabela 4 - Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. -----	53
Tabela 5- Nomes das amostras e composição dos géis de síntese em todas as razões-----	57
Tabela 6 - Porcentagem de metais e razão real de Si/Metal, obtidos por FRX-----	68
Tabela 7- Perdas de massa para o MCM-41 e materiais modificados com diferentes razões Si/Metal-----	73
Tabela 8- Parâmetros para o arranjo hexagonal mesoporoso do MCM-41 e para as amostras modificadas com níquel e lantânio nas razões 25, 50 e 75-----	79
Tabela 9- Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições para todos os materiais sintetizados-----	86
Tabela 10- Resultados de área superficial para todas as amostras sintetizadas-----	92
Tabela 11- Perdas de massa referentes aos craqueamentos: térmico, com MCM-41 e com as amostras modificadas com lantânio em diferentes razões Si/Metal----	99
Tabela 12: Valores de conversão na pirólise térmica e catalítica do óleo de girassol-----	104
Tabela 13: Valores obtidos para seletividade a hidrocarbonetos de diferentes faixas de carbono-----	104

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

KNO ₃	Ácido Nítrico
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
DAS	Agente direcionador de estrutura
H ₂ O	Água
ALPO's	Aluminosfosfatos
TG	Análise Termogravimétrica
Br ⁻	Ânion Brometo
OH ⁻	Ânion hidroxila
S _{BET}	Área superficial do sólido calculada pela equação BET.
AZ	Azul de Metila
CTMABr	Brometo de cetil trimetilamônio
C ₁₆ TABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C ₁₄	Cadeia carbônica composta por catorze carbonos
C ₁₆	Cadeia carbônica composta por dezesseis carbonos
C ₁₆ :1	Cadeia carbônica composta por dezesseis carbonos contendo uma instauração
C ₁₈	Cadeia carbônica composta por dezoito carbonos
C ₁₈ :2	Cadeia carbônica composta por dezoito carbonos contendo duas insaturações.
C ₁₈ :3	Cadeia carbônica composta por dezoito carbonos contendo três insaturações.
C ₁₈ :1	Cadeia carbônica composta por dezoito carbonos contendo uma instauração
C ₁₂	Cadeia carbônica composta por doze carbonos
COT	Carbono orgânico total
C ₁₂ TMACl	Cloreto de dodeciltrimetilamônio
C ₁₆ TACl	Cloreto de hexadeciltrimetilamônio
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica

DRX	Difração de raios-X
CO ₂	Dióxido de Carbono
SiO ₂	Dióxido de silício
d(100)	Distância interplanar entre os planos (100)
FRX	Fluorescência de raios-X
GPL	Gás liquefeito de petróleo
—CH ₂ —	Grupo metileno
ha	Hectare
H ₂	Hidrogênio
C ₁₂ TMAOH	Hidróxido de dodeciltrimetilamônio
C ₁₆ TAOH	Hidróxido de hexadeciltrimetilamônio
NaOH	Hidróxido de sódio
FTIR	Infravermelho de transformada de Fourier
LCT	liquidLiquid-crystal templating
La-MCM-41	MCM-41 modificado com Lantânio
Ni-MCM-41	MCM-41 modificado com Níquel
Ni-La-MCM-41	MCM-41 modificado com Níquel e Lantânio
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MCM-41	<i>Mobil Composition Matter of number 41</i> – material mesoporoso a base de silicatos com estrutura hexagonal de poros.
La (NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	Nitrato de lantânio hexahidratado
Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Nitrato de níquel hexahidratado
NiO	Óxido de Níquel (II)
K ₂ O	Óxido de potássio
ppm	Partes por milhão
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
PROALCOOL	Programa do Álcool
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel
M41S1	Sigla referente à família do materiais descobertos por BECK et al., 1992
SAPO's	Silicoaluminofosfatos
(Ni,Fe) ₉ S ₈	Sulfeto de ferro e níquel,
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio

T	Tonelada
La_2O_3	Trióxido de Dilantânio (óxido de lantânio)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO -----	19
2	OBJETIVO -----	21
2.1	Objetivo geral -----	21
2.2	Objetivos específicos -----	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO-----	22
3.1	Peneiras moleculares-----	22
3.2	Família M41S-----	23
3.2.1	MCM-41-----	24
3.2.2	Mecanismos de formação do MCM-41-----	25
3.3	Adição de heteroátomos ao MCM-41-----	29
3.3.1	Lantânio-----	31
3.3.2	Níquel-----	34
3.4	Principais aplicações do MCM-41 modificado-----	37
3.5	Combustíveis fósseis-----	38
3.6	Produção de biocombustíveis-----	39
3.7	Óleos vegetais-----	41
3.8	Craqueamento -----	44
3.8.1	Craqueamento térmico -----	45
3.8.2	Craqueamento termocatalítico-----	49
3.9	Pirólise -----	52
3.9.1	Pirólise rápida -----	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS -----	56
4.1	Materiais empregados nas sínteses dos catalisadores-----	56
4.2	Síntese do material mesoporoso MCM-41-----	56
4.3	Síntese dos materiais mesoporoso MCM-41 modificados com níquel (Ni-MCM-41), lantânio (La-MCM-41) e mistura de Ni/La (Ni-La-MCM-41)----	58
4.4	Calcinação dos catalisadores-----	59
4.5	Técnicas de caracterização realizadas nos materiais sintetizados -----	60
4.5.1	Análise Termogravimétrica (TG/DTG) -----	60
4.5.2	Difração de raios-X-----	60
4.5.3	Fluorescência de raios-X (FRX) -----	62
4.5.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)-----	62

-		
4.5.5	Adsorção e dessorção de Nitrogênio (N ₂)-----	63
4.5.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)-----	64
4.6	Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol -----	65
4.7	Pirólise rápida acoplada à cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (Py-CG/MS)-----	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES-----	67
5.1	Caracterizações dos materiais-----	67
5.1.1	Fluorescência de raios-X -----	67
5.1.2	Análise termogravimétrica (TG/DTG)-----	68
5.1.3	Difração de raios-X-----	74
5.1.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)-----	82
5.1.5	Adsorção/dessorção de Nitrogênio (N ₂)-----	86
5.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)-----	93
5.2	Craqueamento catalítico via termogravimetria (TG)-----	96
5.3	Pirólise rápida acoplada à cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (Py-CG/MS)-----	103
6	CONCLUSÕES-----	108
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	111
8	ANEXOS-----	129

1. INTRODUÇÃO

O mundo globalizado, a expansão da população mundial e as grandes indústrias, nos mais variados seguimentos, tem aumentado de forma significativa o consumo de energia no globo terrestre. Sabe-se que a matriz energética mundial está centrada no consumo de combustíveis fósseis que são considerados não renováveis a médio prazo, devido suas reservas demorarem muito para se recompor (DEMIRBAS, 2008). Em decorrência dos graves problemas ambientais ocasionados pela queima dos combustíveis fósseis e, principalmente, pelo esgotamento das reservas, os pesquisadores são incentivados a encontrar novas alternativas energéticas, a fim de suprir a necessidade da sociedade (ONG E BHATIA, 2010).

Neste contexto, tem crescido, significativamente, a quantidade de trabalhos relacionados à produção de biocombustíveis alternativos (FRÉTY et al., 2011). O Biogás, o etanol e o biodiesel são exemplos destes biocombustíveis (SCHIRMER; GAUER, 2012). O Biodiesel é um dos biocombustíveis mais produzidos, provavelmente, em razão da facilidade e necessidade de pouco aparato tecnológico. No entanto, o referido combustível apresenta desvantagens, como a sua elevada acidez, tornando-o corrosivo, além de ser termicamente e quimicamente instável, o que dificulta o seu uso de forma direta em motores de combustão, sem a adaptação destes (SILVA et al., 2015b.)

Alguns processos vêm sendo empregados para produção de biocombustíveis, com o objetivo de fazer com que os produtos obtidos sejam compatíveis com os motores de combustão. Neste sentido, o craqueamento termocatalítico e a pirólise catalítica se mostram como melhores opções para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e gorduras. Tais processos são considerados vantajosos em virtude da simplicidade, eficácia, baixo custo operacional, tecnologia compatível, e flexibilidade da matéria prima, além da possibilidade dos produtos obtidos serem semelhantes aos combustíveis usados atualmente (JUNMING, et al., 2010; EBRAHIMI; TARIGHI; ANI, 2016)

. No que diz respeito à matéria prima para o craqueamento e pirólise, pode-se utilizar desde serragem de madeira até óleos e gorduras vegetais. No presente trabalho o material de partida escolhido foi óleo de girassol, oleaginosa que apresenta até 52% de rendimento de óleo em suas sementes, sendo a maior parte deste óleo composto de ácidos graxos insaturados. Se implantado, o seu uso no craqueamento e/ou pirólise

catalítica em larga escala, a utilização da oleaginosa pode favorecer o desenvolvimento científico e sócio-econômico da região no entorno de seu cultivo.

Buscando melhorar os processos de obtenção de biocombustíveis, tem aumentado cada vez mais o uso de diversos catalisadores para influenciar na quantidade e no produto final obtido na reação. O uso de catalisadores no craqueamento e/ou pirólise pode resultar em menor exigência de temperatura, maior taxa de conversão e melhor qualidade e/ou quantidade do produto obtido. Entre os catalisadores utilizados estão: óxidos de metais, alumina ativada e peneiras moleculares modificadas com metais e óxidos metálicos.

Os materiais mesoporosos ordenados como o MCM-41 se mostram como materiais promissores para produção de biocombustíveis devido a sua elevada área superficial, bem como a alta acessibilidade a moléculas grandes, como triglicerídeos. Entretanto esses materiais possuem baixa acidez e basicidade, em decorrência de sua composição, sendo necessária sua modificação a fim de aumentar a acidez, ampliando a sua aplicabilidade em reações catalíticas.

Neste sentido, muitos metais e óxidos metálicos vêm sendo empregados afim de conferir maior atividade ao MCM-41 (AKONDI et al., 2014; SINGH, PATEL, 2015). Pesquisas relatam que é possível a incorporação de metais ao MCM-41 durante a síntese hidrotérmica sem distorção significativa da estrutura de poros ordenada. O níquel, lantânio e suas misturas em diferentes frações de Si/metálico foram empregados durante a síntese do MCM-41 para aumentar sua acidez (LI et al, 2012; QIN et al.,2015). Os metais Ni e La foram selecionados mediante a sua, já constatada, seletividade para hidrocarbonetos e as suas propriedades desoxigenantes, que são fundamentais para o craqueamento e/ou pirólise de óleos vegetais, visto que sua composição apresenta quantidade significativa de oxigênio (LUZ et al., 2011; YU et al., 2013).

Portanto, neste trabalho fez-se à síntese direta e caracterização de materiais do tipo MCM-41 e modificado com níquel, lantânio e testou-se a atividade catalítica no craqueamento catalítico e na pirólise rápida para produção de biocombustíveis a partir do óleo de girassol.

A síntese e a aplicação de desses materiais na produção de biocombustíveis utilizando matérias prima baratas, como o girassol, pode resultar em processos baratos, eficazes e eficientes, pois em econômicos e tecnológicos os procedimentos não requerem um grandes aparatos tecnológicos o que os tornam economicamente viável. Tais vantagens reforçam mais ainda a importância do desenvolvimento deste trabalho.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a atividade catalítica do material mesoporoso MCM-41 puro e modificado com lantânio, níquel e suas misturas em diferentes razões Si/Metal, no craqueamento e na pirólise rápida do óleo de girassol.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o material mesoporoso MCM-41 puro;
- Obter o Ni-MCM-41 nas razões Si/Ni 25, 50 e 75;
- Produzir o La-MCM-41 nas razões Si/La 25, 50 e 75;
- Sintetizar o Ni-La-MCM-41 nas razões Si/NiLa 25, 50 e 75;
- Caracterizar os materiais sintetizados por análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Proceder e avaliar o craqueamento termogravimétrico do óleo de girassol com todos os materiais sintetizados;
- Executar e avaliar a pirólise rápida do óleo de girassol com os materiais que obtiveram os melhores resultados no craqueamento termogravimétrico identificando os principais produtos formados;
- Avaliar a seletividade e os principais produtos formados, os seus possíveis usos como biocombustíveis.
- Identificar e classificar os melhores catalisadores para produzir gasolina verde e diesel verde e frações acima de C20.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

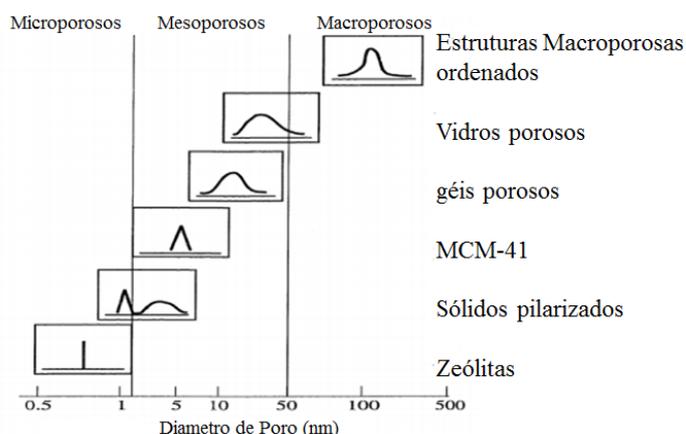
3.1 Peneiras moleculares

As peneiras moleculares são sólidos porosos que, em sua maioria tem como principais características a elevada capacidade de adsorção e troca iônica. O termo peneira molecular foi adotado por McBain em 1932 (MCBAIN, 1932), para designar um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar moléculas em função do seu diâmetro de poros. Em outras palavras, os sólidos atuavam como verdadeiras “peneiras” em nível molecular, sendo capazes de separar materiais em uma mistura, com base nos diferentes tamanhos e formas das moléculas. Desde então, o termo peneiras moleculares foi adotado para descrever e classificar uma série de materiais que possuem porosidade definida e com a capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias (MASCARENHAS et al., 2001, ALOTHMAN, 2012).

Os materiais porosos podem ser encontrados na natureza ou sintetizados em laboratórios e são capazes de apresentar diferentes aplicações, devido às suas características físico-químicas. Seus poros geralmente são formados em reações lentas. Por esse motivo, sua formação abre a possibilidade de controlar as propriedades que se deseja obter no material final. As principais propriedades dos materiais porosos são: resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, diâmetro de poros definido e elevada área superficial (GRANDO, 2014), além da facilidade de síntese com materiais tradicionais ou alternativos (SCHWANKE, 2012).

Os materiais porosos são classificados de acordo com seus diâmetros de poros, sendo divididos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em três categorias: microporosos (poros < 2 nm), mesoporosos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporosos (poros > 50 nm) (IUPAC, 1985). Esquemáticamente, essa classificação pode ser mais bem visualizada na Figura 1. Além da diferença nos seus diâmetros, esses materiais apresentam diferentes características morfológicas e ordenamento de poros (ROUQUEROL et al., 1994; MCCUSKER et al., 2003; BENVENUTTI, MORO, GALLAS, 2009).

Figura 1- Ilustração esquemática da distribuição do tamanho de poro para diferentes materiais porosos.



Fonte: Adaptada de ALOTHMAN, 2012.

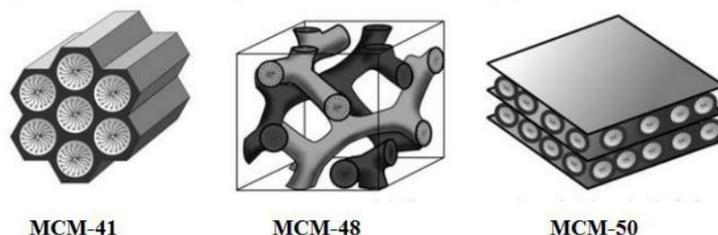
Na classe dos microporosos, as zeólitas se destacam por causa das suas pertinentes propriedades catalíticas em consequência da sua rede cristalina formada por silício e alumínio. Entretanto, suas aplicações são limitadas devido à estreita faixa de diâmetro de poro. Apesar disso, houve interesse em aumentar o tamanho de poros desses materiais, sendo isso o foco de pesquisas até hoje (GÁRCIA et al., 2015). Na década de 60 foi desenvolvida a zeólita Y, nos anos 70 o principal material zeolítico foi a ZSM-5 e na década 80 os principais estudos foram de desenvolvimento dos aluminosfosfatos (ALPO's) e silicoaluminofosfatos (SAPO's) (DAVIS e LOBO, 1992; JONES et al., 1993; GUINET et al., 2004; ALOTHMAN, 2012).

3.2 Família M41S

Na área dos materiais mesoporosos, uma importante classe são os materiais pertencentes à família M41S. Seu desenvolvimento começou no ano de 1992, quando cientistas da Mobil Oil sintetizaram uma nova classe de materiais mesoporosos a base de sílica, utilizando um surfactante catiônico de cadeia longa, como direcionador orgânico de estrutura, na presença de uma fonte de silício, em condições alcalinas. Essa classe de materiais ficou conhecida como M41S e os autores chegaram a obter materiais com diferentes mesoestruturas variando as condições de síntese (BECK et al., 1992). O grande diferencial na síntese desses materiais foi à utilização de surfactantes como agentes direcionadores de estrutura (SCHWANKE e PERGHER, 2012). Os materiais pertencentes a família M41S são: MCM-48, (com estrutura cúbica), MCM-50 (com

estrutura lamelar) e o material mais estudado da família, o MCM-41 com estrutura hexagonal de tubos unidirecionais. As suas estruturas podem ser visualizadas na Figura 2.

Figura 2- Materiais mesoporosos pertencente à família M41S.



Fonte: BECK, et al. 1992

3.2.1 MCM-41

A síntese do MCM-41 é realizada usando surfactante do tipo alquiltrimetilamônio como fonte de silício, em condições básicas, na faixa de temperatura de 50 e 100 °C. Neste sentido, as pesquisas do MCM-41 tiveram maior destaque, em relação aos demais membros da sua família, principalmente, pela sua estabilidade e facilidade de síntese (VARTULI et al., 1994). Esse material possui uma estrutura hexagonal organizada em um sistema unidirecional de poros bem definidos, seu diâmetro varia entre 2,0 e 10 nm, a área específica pode chegar até 1400 m². g⁻¹ e apresenta favorável estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica (SCHWANKE e PERGHER, 2012, LIN E CHENG, 2012). Segundo VARTULI et al., (2008) e CHEN et al., (2009) os poros do MCM-41 são tão regulares quanto os das zeólitas, mas são, consideravelmente, maiores, oferecendo assim uma gama de oportunidades para aplicações em catálise e/ou adsorção.

As sílicas mesoporosas com arranjo ordenado de poros são obtidas através do uso de agentes direcionadores de estrutura (SDA, do inglês Structure Directing Agent), os quais são responsáveis por servir de molde para a matriz inorgânica. Os surfactantes utilizados no processo podem ser iônicos (catiônicos ou aniônicos) ou neutros (copolímeros) (HOFFMANN et al., 2006). No caso do MCM-41 os surfactantes utilizados são os iônicos. Estes têm a característica de ser anfifílicos, ou seja, apresentam em sua estrutura uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica (GAO et al., 2006). Em baixas concentrações, esses tipos de surfactantes não interagem, no entanto, à medida que a sua concentração aumenta no meio reacional as moléculas tendem a

encontrar uma formação mais estável, buscando um equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas, de modo a se organizarem no formato de micelas, na forma de cristais líquidos liotrópicos como mostrado na Figura 3. Vale salientar que a estrutura do material mesoporoso obtida será em consonância com as condições experimentais adotadas (HOFFMANN et al., 2006; SOLER-ILLIA e AZZARONI, 2011).

Figura 3- Modelo de formação das mesofases de cristal líquido pelo aumento na concentração de surfactante.

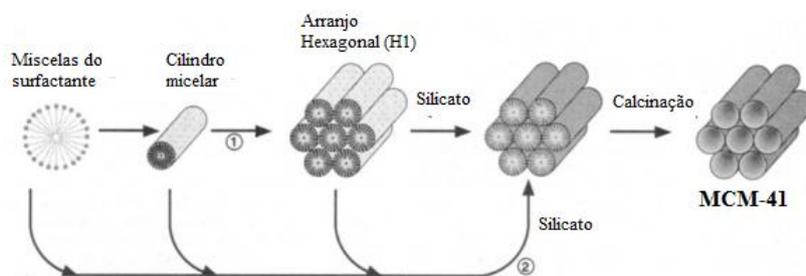


Fonte: GRANDO, 2014

3.2.2 Mecanismos de formação do MCM-41

O primeiro mecanismo de formação para materiais da família M41S foi proposto pelo grupo de pesquisadores da Mobil oil corporation que os sintetizaram. O mecanismo foi denominado “liquid-crystal templating” (LCT) (BECK et al., 1992). Este mecanismo baseia-se na semelhança morfológica destes novos materiais com as fases de cristais líquidos, já reportados na literatura (MITCHELL et al., 1975).

Figura 4 - Mecanismo LCT “liquid-crystal templating” (1) e “silicate anion initiated”(2) propostos para formação do MCM-41.

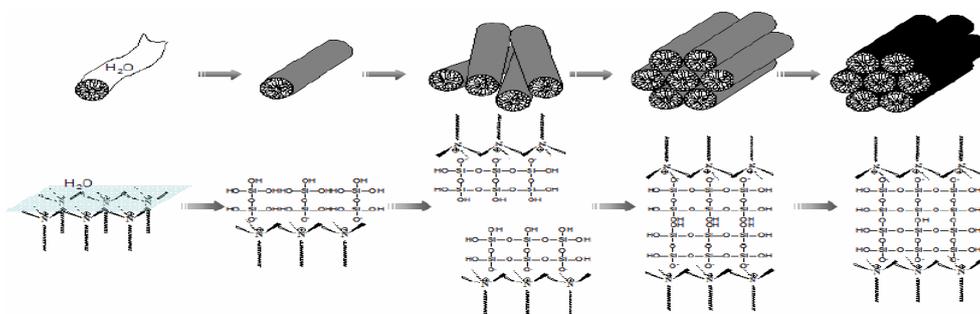


Fonte: Adaptado da literatura. (BECK et al., 1992)

A Figura 4 apresenta as duas possíveis rotas. Na rota 1, as moléculas de surfactante se organizam previamente em um cristal líquido no qual as espécies inorgânicas penetram a região do solvente balanceando as superfícies hidrofílicas das micelas, formando a fase hexagonal H1, que serve de molde para a formação do MCM-41. Alternativamente, os autores, também, propuseram um segundo mecanismo, chamado “silicate anion initiated”, onde as espécies silicato participam junto com o surfactante na formação da estrutura. A segunda rota foi apontada posteriormente pelos inventores e outros pesquisadores (FIROUZI et al., 1997) como sendo a mais provável.

CHEN e colaboradores (1993), analisaram o mecanismo de síntese da MCM-41 por difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de MAS-RMN de ^{29}Si e ^{14}N *in situ*, e chegaram a conclusão que a fase de cristal líquido H1 não está presente durante a formação do material. Com base em seus resultados, os autores postularam que inicialmente as moléculas de surfactante se agregam formando micelas cilíndricas, que por sua vez interagem com os oligômeros de silício. Assim, as micelas de surfactante, por sucessivas condensações, se organizam em uma fase hexagonal, como observado na Figura 5.

Figura 5- Mecanismo de formação do MCM-41 proposto por CHEN et al., 1993.

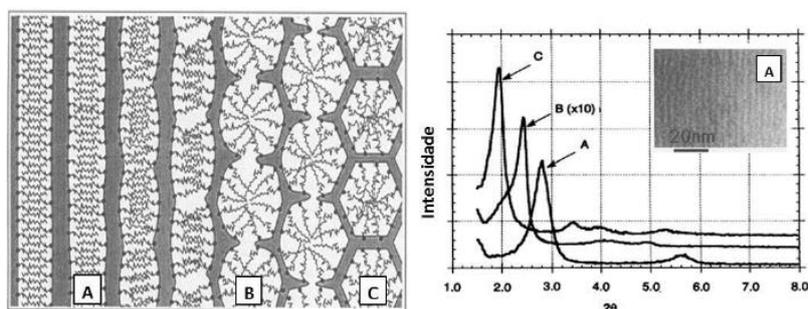


Fonte: CHEN et al., 1993

No mesmo ano, HUO e colaboradores (1993) apontaram um modelo objetivando explicar a morfologia e a formação das mesoestruturas do surfactante-silicato durante o processo de síntese. Neste modelo, o sistema surfactante-silicato inicia em uma fase lamelar e passa para uma mesofase hexagonal, como visto na Figura 6. Quimicamente, os autores afirmam que três fenômenos em conjunto são fundamentais para a formação das mesofases. Os três fenômenos envolvidos são: a) As ligações multidentadas dos oligômeros de sílica; b) A polimerização preferencial dos silicatos na interface surfactante-silicato e c) A densidade de carga correspondente através da interface.

Assim, os pequenos oligômeros de sílica atuam como ligantes multidentados, por apresentarem uma densidade de carga suficientemente alta, permitindo uma configuração lamelar ao surfactante (A). Quando ocorre o crescimento da cadeia de sílica, a densidade de carga dos poliânions é diminuída, aumentando o tamanho da área do grupo cabeça do surfactante (B) e contribuindo para a formação da mesofase hexagonal (C).

Figura 6- Mecanismo cooperativo de formação proposto por HUO e colaboradores (à esquerda) e DRX das fases encontradas na etapa de formação (à direita).



Fonte: (HUO, 1993)

STUCKY et al., (1995), publicaram um trabalho complementando o mecanismo proposto em 1993. Os autores postularam que, dependendo da concentração de surfactante, o precursor orgânico inicial, que pode se comportar como micelas cilíndricas ou esféricas, estão em equilíbrio dinâmico com as moléculas de surfactante simples (A) (ver Figura 7). Instantaneamente, após a adição da fonte de sílica, ocorre a troca iônica das espécies silicato por íons OH^- ou Br^- formando pares iônicos tipo surfactante-silicato (B). Este processo vem atrelado à dissociação dos agregados micelares orgânicos iniciais e a agregação dos pares iônicos em uma nova mesofase. As interações multidentadas dos oligômeros de silício com as moléculas de surfactante (C) podem induzir uma transformação da fase lamelar para mesofase hexagonal, levando em consideração a blindagem da repulsão eletrostática das camadas duplas entre os agregados, como já foi mostrado na Figura 6.

Figura 7- Mecanismo complementado por STUCKY et al., em 1995.



Fonte: (FIROUZI et al., 1995)

HUO e colaboradores (HUO et al., 1994) realizaram um estudo de forma mais rigorosa sobre o possível mecanismo de formação da família M41S, o qual é considerado o mais aceito para a formação destes materiais mesoporosos. No trabalho, foi possível alcançar a fase hexagonal MCM-41 conforme as seguintes condições de síntese:

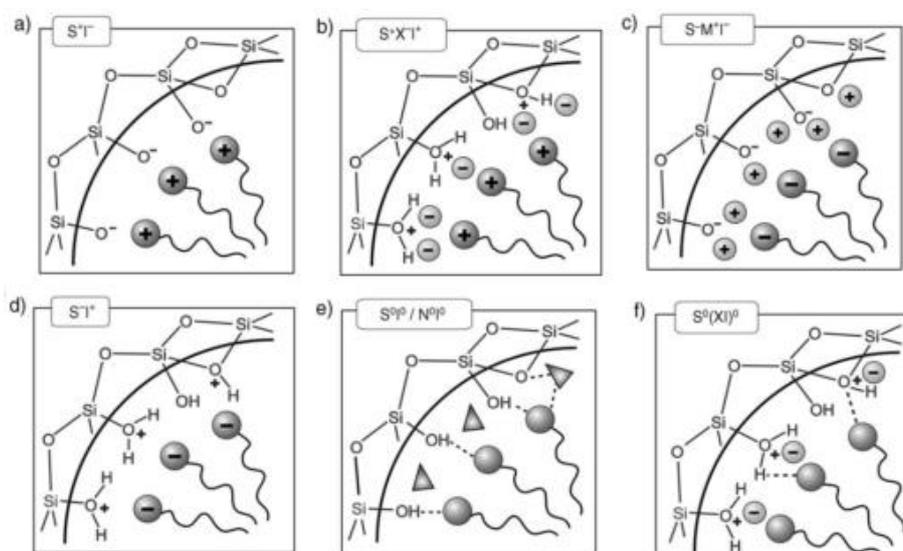
- Usando $C_{16}TABr$, $C_{16}TAOH$ ou $C_{16}TACl$ e trabalhando em concentrações muito abaixo das concentrações de cristal líquido (0,5 – 1 % em peso);
- Utilizando $C_{12}TMAOH$ e $C_{12}TMACl$, surfactantes de cadeia curta que não se agregam em água formando micelas;
- E em temperaturas acima de $70^{\circ}C$, nas quais as micelas cilíndricas são instáveis.

HUO e colaboradores (1994) sugeriram que a adição dos precursores inorgânicos no gel de síntese não é necessária para formação de uma estrutura de cristal líquido, ou micelas cilíndricas, sobre a qual se realiza a nucleação e o crescimento da mesoestrutura inorgânica. Além disso, sugeriram, também, que a adição de espécies inorgânicas em agregados micelares de moléculas orgânicas produz uma reorganização

que dá lugar a novas morfologias que dependem das interações eletrostáticas e estéricas entre as espécies orgânicas e inorgânicas.

No mesmo estudo, foi postulado pelos autores que dependendo do tipo de surfactante (aniônico, catiônico ou neutro) e da espécie inorgânica, podem ocorrer diferentes tipos de interação entre a fase orgânica e inorgânica. Essas interações estão mais bem representadas na Figura 8.

Figura 8- Mecanismos complementados por STUCKY et al., (1995) entre a sílica e DAS.



Fonte: HOFFMANN et al., 2006

Quando utilizados surfactantes iônicos, a interação entre a fase inorgânica e orgânica pode ocorrer tanto em condições ácidas, como básicas, através de duas rotas diretas e indiretas. As interações para esse tipo de surfactante ocorrem de forma puramente eletrostática (HUO et al., 1994).

No caso do MCM-41, como o surfactante é catiônico (S^+), a formação do material ocorre em meio básico e a reação se dá através da rota S^+T (a) mostrado na Figura 8.

3.3 Adição de heteroátomos ao MCM-41

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 é constituída puramente de silício e oxigênio, os quais combinados possuem carga elétrica nula, por esse motivo, apresenta baixa força ácida, sendo necessária a introdução de fases ativas, que apresentem

propriedades ácidas (de Lewis ou Brönsted) ou básicas dependendo do tipo de aplicação desejada (CHEN et al., 2014). Entre as possibilidades para criação de sítios ácidos com o objetivo de melhorar as suas aplicações, estão:

a- Substituição isomórfica de silício por outro metal;

b- Deposição do óxido metálico na superfície e no interior dos poros.

Neste sentido, vários pesquisadores estudam a incorporação de diversos metais, óxidos, aminas, compostos organometálicos, entre outros, com o objetivo de aumentar a atividade do MCM-41, seja através do aumento da acidez ou da basicidade. Nos últimos anos, um grande número de autores têm centrado os estudos na modificação do MCM-41, visando diversificar suas aplicações tanto na área de catálise, como na de adsorção (GARCÍA-SANCHO et al., 2011; HO et al., 2011; SHAO et al., 2012; JHA et al., 2012; KHAN et al., 2013; KILICARSLAN, DOGAN, DOGU, 2013; SHAO et al., 2014; LU et al., 2014; LI, et al., 2015; ZHAO et al., 2015).

Os métodos utilizados para modificações de peneiras moléculas mais utilizados são as incorporações pós-síntese e a síntese direta. Os mais aplicados para modificações pós-síntese são: impregnação por volume incipiente, grafitização pós-síntese e excesso de solvente. Os métodos citados são considerados simples e apresentam notável eficiência de incorporação, entretanto muitos autores mostram que as utilizações destes métodos podem levar a formação de óxidos de metais na superfície externa e interna dos poros, provocando uma diminuição da área superficial e, conseqüentemente o bloqueio dos poros, acarretando na diminuição da atividade catalítica (HOFFMANN et al., 2006). Já na síntese direta, o precursor de metal é adicionado ao gel de síntese, juntamente com os demais componentes. A modificação da peneira molecular por este método possibilita a incorporação do metal no interior das paredes da peneira molecular e leva a formação de sítios ativos no interior dos mesoporosos, visto que o metal é coordenado à rede de silício e oxigênio (ALOTHMAN, 2012).

Muitos metais e óxidos vêm sendo incorporados, recentemente, em vários trabalhos que utilizam o MCM-41, como: alumínio (RAMYA et al., 2012), zircônio (SILVA et al., 2017) ferro (JIANG et al., 2012), cobalto (TANG e HONG, 2016), manganês (SHAO et al., 2014), molibdênio (JANG et al., 2012), platina (JIN, OUYANG, YANG, 2014) e cobre (ZHANG et al., 2010). Os materiais obtidos pelos autores são utilizados em diversos processos catalíticos como, fotocatalise, oxidação e hidrocraqueamento.

3.3.1. Lantânio

O nome lantânio deriva do grego lanthanein (escondido). Este elemento foi descoberto em 1839, por um químico sueco chamado Carl Gustaf Mosander que o reconheceu em impurezas ao aquecer e tratar com ácido nítrico diluído, o nitrato de cério. No entanto, este metal só foi obtido com teor razoável de pureza em 1923. O lantânio, geralmente, é encontrado na forma de minerais como cerita, alanita (ortita), monazita (fosfato de cério, lantânio, prasiódímio, neodímio, com óxido de tório) e bastnazita (fluorcarbonato de metais de terras-raras). Sendo nos dois últimos encontrados as maiores quantidades de lantânio (La), 25 e 38% respectivamente. Os principais depósitos de monazita são encontrados na Índia, Estados Unidos, Brasil, África do Sul e Austrália. Os principais depósitos de bastnazita estão nos Estados Unidos (Califórnia e Novo México). Estima-se que a abundância do lantânio na crosta terrestre seja de 32 ppm, um número considerável para um elemento que pertence ao grupo de terras raras. O lantânio em sua forma metálica apresenta aspecto branco prateado, sendo um elemento maleável, dúctil e mole. Entre as terras raras é considerado o mais reativo, um exemplo disso, é a sua exposição ao ar, levando o metal rapidamente à forma de óxido. O lantânio possui número atômico 57, massa atômica 138,90 u.a., raio atômico 108 pm, raio iônico 122 pm (3^+) e símbolo La. Seus pontos de fusão e ebulição são respectivamente 918 e 3464°C, ele pode apresentar estados de oxidação +3 e raramente +2. Organiza-se em uma estrutura cristalina hexagonal, entretanto ao ser aquecido a 310°C, muda a estrutura para cúbica de face centrada (MSPC, 2015a).

O metal e seus óxidos têm como principais aplicações:

- Ligas com lantânio que agem como esponjas de hidrogênio, absorvendo até 400 vezes o seu próprio volume de hidrogênio gasoso, com reversibilidade do processo;
- Utilização em eletrodos de carbono para produção de luz na indústria cinematográfica;
- Elemento de liga para aços, melhorando a maleabilidade, resistência ao impacto e ductilidade;
- O óxido de lantânio é empregado em catodos de válvulas termiônicas devido à elevada capacidade de emissão de elétrons;
- É utilizado em vidros especiais, no tratamento de água e como catalisador.

O interesse em aplicações do lantânio na área de catálise vem crescendo consideravelmente nos últimos anos em vários grupos de pesquisas. (ZHAN et al., 2008; ALVES, 2010; LUZ, et al., 2010; LUZ, et al., 2011; MARIN-ASTORGA et al., 2012; SUBHAN et al., 2012, YU et al., 2013; ZI et al., 2014; SILVA et al., 2015a; LI et al., 2016; NASCIMENTO, 2016).

ZHAN et al., (2008) sintetizaram materiais mesoporosos do tipo MCM-41 com a incorporação de lantânio e cério na estrutura em condições hidrotérmicas em diferentes razões Si/metálico. Os resultados de difração de raios-X (DRX) mostraram que apesar de pouco organizada a estrutura do MCM-41 foi formada. Os materiais foram testados na oxidação do estireno utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante. Os catalisadores La-MCM-41 apresentaram alta reatividade e essa se mostrou mais acentuada com o aumento da razão Si/La.

LUZ e colaboradores (2011) estudaram o craqueamento térmico e catalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) sobre materiais mesoporosos La-SBA-15. O material apresentou boa atividade desoxigenante para o craqueamento catalítico do óleo, resultando numa redução do teor de oxigênio na fração orgânica coletada acima de 190°C. O principal produto obtido foi uma mistura de hidrocarbonetos semelhante ao diesel mineral, o qual os autores denominam de diesel verde.

SUBHAN et al., (2012) estudaram a incorporação de lantânio ao MCM-41 e sua eficiência na dessulfurização do diesel. O MCM-41 e o material modificado com lantânio apresentaram isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV, que são característicos de materiais mesoporosos, indicando que a estrutura do MCM-41 manteve-se antes e após a incorporação do La. O resultado de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicou a presença dos íons lantânio no La-MCM-41. À medida que se aumentou o teor de lantânio, ocorreu uma leve perda da área superficial e a desorganização da estrutura mesoporosa. Mesmo assim, o material apresentou maior característica de remoção de enxofre tiofênico do diesel, provavelmente, em função da interação de HO-La (OSiAl) com enxofre no tiofeno e seus derivados, quando comparado aos outros materiais utilizados no trabalho.

Já YU et al., (2013) investigaram o potencial de produção de biocombustíveis a partir da pirólise de óleo de soja usando os catalisadores La-Al-MCM-41, Ni-Al-MCM-41 e Fe-Al-MCM-41, todos sintetizados pelo método hidrotérmico. Os autores concluíram que o catalisador contendo níquel apresentou vantagens como o aumento do

rendimento de biocombustível, no entanto, o catalisador contendo lantânio apresentou melhor efeito de desoxigenação. No ano seguinte ZI et al., (2014) sintetizaram o MCM-41 modificado com lantânio via síntese direta e aplicaram o material na oxidação em fase líquida do 2-metilnaftaleno em 2-metil-1,4-naftoquinona. O catalisador exibiu uma conversão ao substrato muito elevada (95,8%) e uma razoável seletividade do produto 69,3% em condições suaves. Os autores testaram o reuso por duas vezes e não houve perda de atividade catalítica.

Em trabalho publicado por SILVA e colaboradores (2015a) o MCM-41, Ce-MCM-41, La-MCM-41 e o Pr-MCM-41 foram sintetizados via síntese direta, por um método não hidrotérmico. O método consiste na dissolução do direcionador orgânico em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), seguido da adição da fonte de sílica e do precursor do metal. Em seguida, a mistura permanece em agitação vigorosa a uma temperatura de 80°C por duas horas. Logo após, o produto é filtrado a quente, lavado e seco à temperatura ambiente. O material foi submetido a uma troca iônica com solução de nitrato de amônio à temperatura ambiente por duas vezes durante 20h. Posteriormente os materiais foram calcinados a 550°C em ar por 4 horas e testados na reação de esterificação de ácido oleico com metanol. Entre os catalisadores testados no estudo, o mais eficiente foi La-MCM-41, proporcionando cerca 37% de conversão em massa. PAN, ZENG, LI (2016), estudaram a degradação eficiente do ácido *para*-clorobenzóico em água por ozonização catalítica com La-Ce-MCM-41. Os resultados mostraram que La³⁺ e Ce³⁺ foram, simultaneamente, incorporadas com sucesso na estrutura da MCM-41, mantendo a estrutura de mesoporosa, além de uma elevada área superficial. O processo de ozonização utilizando o La-Ce-MCM-41 resultou em melhorias significativas na eficiência. Após 15 minutos de reação, a remoção de carbono orgânico total (COT) foi de 92%, em comparação com a ozonização para *p*-clorofenol, ácido *p*-dihidroxibenzeno maleico e ácido oxálico. Os autores atribuem a elevada atividade à sinergia do bimetálico e a rápida degradação dos intermediários acumulados.

Mediante os trabalhos relatados, nota-se que o lantânio, possui uma gama de aplicações, principalmente, quando incorporado em peneiras moleculares mesoporosas, seja na forma suportada, associado com outros metais ou com modificação durante a síntese.

Tendo em vista a ampliação dos conhecimentos sobre a aplicação do lantânio, pode-se investigar a uso do lantânio juntamente com MCM-41 e outros metais como

níquel, em uma variedade de reações. Uma dessas reações é o craqueamento catalítico de óleos vegetais, podendo avaliar o poder desoxigenante e a seletividade para frações na faixa de diesel.

3.3.2. Níquel

O níquel foi descoberto em 1751 pelo químico sueco, Axel Fredrik Cronstedt durante um experimento com um mineral (hoje chamado nicolita), no qual ele esperava obter cobre, entretanto obteve um metal claro que batizou de níquel. O níquel é um metal de transição e apresenta coloração branca prateada. É condutor de eletricidade e calor, é dúctil e maleável (entretanto não pode ser laminado, polido ou forjado facilmente), é resistente à corrosão e só pode ser utilizado como revestimento por eletrodeposição, além de apresentar certo caráter ferromagnético (MSPC, 2015b).

O metal pode ser encontrado em diversos minerais como nicolita (arsenieto de níquel), pentlandita (sulfeto de ferro e níquel, $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$), pirrotita (sulfeto de ferro, que pode ter níquel como impureza). Também, pode ser encontrado na maioria dos meteoritos e sua presença ou não, serve para distinguir o meteorito de um mineral.

Estima-se que sua concentração na crosta terrestre é da ordem de 0,008%. No ano de 2013, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) as maiores reservas pertenciam a Austrália (23,7%), Nova Caledônia (15,8%) e Brasil (13,7%). A produção nacional de minério de níquel no Brasil, em 2013, totalizou 13.006.961 t, distribuída entre os estados de Goiás (73,4%), Bahia (21,8%), Pará (4,1%) e Minas Gerais (0,7%).

O níquel apresenta número atômico 28 e massa atômica 58,69 u.a., raio atômico 125 pm, raio iônico 69 pm e ostenta elevados pontos de ponto de fusão e ebulição, 1455 e 2913°C respectivamente. Na sua forma metálica se organiza em estrutura cristalina na forma cúbica de face centrada e seu estado de oxidação mais comum é +2, podendo apresentar, 0, +1 e +3 em complexos, porém são pouco característicos.

O níquel tem como principais aplicações:

- Produção de aços inoxidáveis e de outras ligas resistentes à corrosão;
- Utilização como componente de ligas para resistências elétricas;
- É usado na eletrodeposição de níquel como eficiente proteção anticorrosiva a peças de aço;
- Granulado, serve como catalisador para a hidrogenação de óleos vegetais;

- Outras aplicações são em moedas, ligas para ímãs permanentes, baterias, tubulações feitas de liga de cobre e níquel empregadas na condução de meios corrosivos como água do mar.

No ramo da catálise e adsorção, o níquel tem sido amplamente utilizado nos últimos anos nas mais variadas aplicações. As propriedades do metal faz com que o mesmo seja utilizado em aplicações como: produção de hidrogênio, reações de oxidação, adsorção de corantes, dimerização, hidropirólise, entre outros. (IKEDA et al., 2008; YANG et al., 2005, ARBAG et al., 2010; LEHMANN et al., 2011 e 2012; MELLIGAN et al., 2012; YU et al., 2013; YANG et al., 2013; LU et al., 2014; SHU, et al., 2015).

Trabalhos na literatura, relatam a modificação do MCM-41 com níquel (ARBAG et al., 2010; LEHMANN et al., 2011; TANAKA et al., 2012; QIU et al., 2013; SHU et al., 2015) e lantânio (MARIN-ASTORGA et al., 2012; SUBHAN et al., 2012; YU et al., 2013; ZI et al., 2014), tanto através da síntese direta, como por modificação pós síntese. Os autores relataram propriedades significativas na área de adsorção e catálise.

YANG e colaboradores (2005) desenvolveram um trabalho no qual prepararam, reproduziram e caracterizaram amostras de Ni-MCM-41 altamente ordenadas com íons de níquel quase atômica e dispersos. Neste trabalho, o níquel foi incorporado por substituição isomórfica do silício na estrutura da sílica MCM-41 (durante a síntese). Os resultados da fisissorção de nitrogênio e difração de raios-X mostraram que a ordem estrutural foi mantida. Em termos de coordenação do níquel na rede, a espectroscopia de absorção de raios-X mostrou que o níquel está presente no Ni-MCM-41 na forma tetraédrica ou tetraédrica distorcida, com ânions de oxigênio circundantes.

Cinco anos mais tarde ARBAG et al., (2010), testou a atividade e o aumento da estabilidade dos catalisadores Ni-MCM-41 por incorporação de ródio (Rh) para a produção do hidrogênio a partir da reforma a seco de metano. O Rh-Ni-MCM-41 foi sintetizado pelo método hidrotérmico e por impregnação pós-síntese. Os autores chegaram à conclusão que a incorporação de ródio ao Ni-MCM-41 pelo processo hidrotérmico melhorou, tanto a atividade, como a estabilidade do catalisador. Em contrapartida, a incorporação do Rh por impregnação causou instabilidades devido à formação de coque.

LEHMANN e colaboradores (2011) prepararam o Ni-MCM-41 por adsorção de equilíbrio pós-síntese e avaliaram sua atividade catalítica na conversão direta de eteno à propeno. Neste mesmo trabalho, estudaram o uso de diferentes sais de precursores de níquel no processo de modificação pós-síntese. Os resultados mostraram que os catalisadores mais ativos para a conversão direta de eteno em propeno em temperaturas acima de 250°C à pressão atmosférica, foram os sintetizados com citrato de níquel e nitrato de níquel. A conversão máxima de eteno a 400°C foi de 36%, e a seletividade à propeno atingiu 45%. No ano seguinte o mesmo grupo de LEHMANN et al., (2012), realizaram a síntese e caracterização físico química do Ni-MCM-41 sintetizado pelo método de troca iônica. Ao analisar o resultado, os autores postularam que o níquel se comporta como silicato de níquel com estrutura de camada. As camadas correspondentes eram constituídas por uma folha de Ni (II) octaédrica entre duas folhas de silicatos (SiO₄) tetraédricas. Com relação à acidez, a dessorção programada de temperatura de amônia apontou dois tipos de sítios ácidos: fraco e moderado.

No mesmo ano MELLIGAN et al., (2012), estudaram a hidropirólise de biomassa utilizando os catalisadores Ni-ZSM-5 e Ni-MCM-41. Os resultados de cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG-MS) mostraram baixas quantidade de compostos fenólicos de maior peso molecular e maiores quantidades dos fenóis mais leves na presença de níquel suportado em ZSM-5 e MCM-41.

YU e colaboradores (2013) pesquisaram o potencial de produção de biocombustíveis de catalisadores Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni ou Fe) a partir da pirólise de óleo de soja. Os resultados de CG-MS e infravermelho de transformada de Fourier mostraram que o catalisador que apresentou a melhor atividade foi o Ni-Al-MCM-41 que produziu 57,9% em massa de biocombustível, com 9,1% e 48,8% de seletividade para gasolina verde e diesel verde respectivamente. No mesmo ano YANG et al., (2013), ancoraram complexos de níquel (II) em MCM-41 modificado com aminas e aplicou na epoxidação de estireno com oxigênio. O catalisador mostrou excelente atividade catalítica como oxidante, obtendo alto teor de estireno de 95,2% convertido e seletividade 66,7% para epóxido.

No ano subsequente, LU et al., (2014) estudaram a catálise sinérgica de nanopartículas de Cu e Ni imobilizadas em MCM-41 para a aplicação na desidrogenação hidrolítica de borano de amônia. O catalisador exibiu excelente atividade catalítica e um baixo valor de energia de ativação, apenas 38 KJ.mol⁻¹ a temperatura ambiente. Os autores atribuem a boa atividade aos fortes efeitos sinérgicos

bimetálicos entre Cu e o Ni. No ano seguinte SHU et al., (2015) estudaram o uso do Ni-MCM-41 como adsorvente para remoção do azul de metileno (AZ). A modificação da peneira molecular ocorreu pós-síntese com diferentes quantidades de níquel. Os resultados indicam que uma capacidade de adsorção de AZ é muito maior no Ni-MCM-41 do que MCM-41 nas condições otimizadas: concentração inicial de AZ de 50 mg/L, 0,02 g de Ni-MCM-41-1% em peso, a 25°C e pH de 6,32. Os parâmetros termodinâmicos sugerem que o processo de adsorção é endotérmico e espontâneo.

Assim como o lantânio, o níquel possui ótimas propriedades e aplicações diversificadas. O uso do níquel associado ao lantânio ainda não foi encontrado na literatura, como por exemplo, o uso das propriedades de ambos os metais no craqueamento catalítico de óleos vegetais para produção de biocombustíveis, objeto de estudo deste trabalho.

3.4 Principais aplicações do MCM-41 modificado

As peneiras moleculares mesoporosas são materiais promissores e possuem uma grande variedade de aplicações em reações. As propriedades destes materiais modificados têm gerado anualmente publicações em diversas áreas da catálise, seja como suportes para catalisadores na adsorção, como adsorventes por suas elevadas áreas superficiais, grandes volumes de poros e distribuição bem definida de tamanho de poros (ARIGA et al., 2007). A capacidade de incorporação de grupos funcionais a superfície desses materiais é dada, principalmente, pela elevada quantidade de grupos silanóis reativos presentes, podendo agir como âncoras no processo de modificação desses materiais (SAKAMOTO et al., 2007). Já a incorporação desses sítios ativos a partir da substituição isomórfica de silício na rede pode melhorar, tanto a adsorção como reações catalíticas.

Na catálise destaca-se a utilização desses materiais em hidrocraqueamento catalítico (LI et al, 2012; QIN et al.,2015); Ozonização catalítica (HUANG et al., 2012b; BING et al.,2013); Reação catalítica (AKONDI et al., 2012; AKONDI et al., 2014); fotodegradação catalítica (ELÍAS et al. 2011); Oxidação catalítica (ZHAN et al., 2008); produção de biodiesel (GARCÍA-SANCHO et al, 2011; SINGH, PATEL, 2015); craqueamento catalítico de óleos vegetais (MELO et al., 2011; RAMYA et al., 2012; LI et al, 2014; EBRAHIMI; TARIGHI; ANI, 2016); dessulfurização adsortiva (SUBHAN et al., 2012; MENG et al., 2013).

Na década atual, a peneira molecular mesoporosa MCM-41 tem sido utilizado largamente como adsorvente na área de remoção de poluentes orgânicos, na área farmacêutica e adsorção de CO₂ e outros gases. Na área de adsorção de poluentes orgânicos, o principal foco tem sido a remoção de substâncias como: corantes e aromáticos, presentes em soluções aquosas (CHEN et al., 2015). Para adsorção do corante azul de metileno já foram utilizados os materiais Ni-MCM-41 (SHU et al., 2015), Mn-MCM-41 (SHAO et al., 2014) e Al-MCM-41 (EFTEKHARI; HABIBI-YANGJEH; SOHRABNEZHAD, 2010) que também foi utilizado na remoção do corante rodamine B.

Na área de fármacos FU et al., (2011) sintetizaram MCM-41 com incorporação de trimetilclorosilano e metiltrimetoxissilano e utilizaram na remoção de fenol e hidroquinona. Já CHEN et al., (2015) usaram o Fe-MCM-41 para remoção de produto farmacêutico chamado norfloxacino.

THI LE, LEE, PARK, (2014); CARVALHO et al., (2015) ancoraram diferentes aminas no MCM-41 e testaram sua eficiência na captura de CO₂. Já BELMABKHOUT et al., (2011) também usando aminas, testaram, simultaneamente, a adsorção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio (H₂S). Enquanto CARRARO et al., (2014) usaram MCM-41 modificado com níquel para adsorção de hidrogênio. Os autores chegaram à conclusão que pequenas quantidades de níquel depositadas no MCM-41 melhoraram a capacidade de armazenamento de hidrogênio.

3.5 Combustíveis fósseis

Estima-se que os combustíveis fósseis surgiram há milhões de anos, em decorrência da deterioração da matéria orgânica que foi sendo comprimida no subsolo e passando por várias modificações físico-químicas. Pode-se afirmar que mais de três quartos do total da energia primária mundial é oriundo de combustíveis fósseis como: petróleo, gás natural e carvão.

Esses combustíveis foram originados, principalmente, da decomposição de matéria orgânica de animais e plantas que viveram há centenas de anos atrás, na época jurássica (RAMAGE, 1997). Entretanto, essas fontes de energia são consideradas limitadas, uma vez que suas reservas demoram muitos anos para recompor, além de não estarem distribuídas de uma forma homogênea a nível geográfico, desta forma são considerados não renováveis. O petróleo e o gás natural estão entre as reservas com

mais energia por unidade de volume. Em função do seu transporte e armazenamento ser relativamente fácil é mais cômoda e economicamente viável a sua utilização (RAMAGE, 1997). No entanto, a queima destes combustíveis provocam sérios efeitos ambientais com consequências, que vão desde o clima até a saúde pública. Outro problema sério é oriundo do uso desenfreado dos combustíveis de origem fóssil e a dependência econômica dos países não produtores de tais combustíveis.

Neste sentido, a poluição atmosférica urbana vem sendo um dos maiores problemas que assolam a sociedade, não só de países industrializados, mas também os que estão em desenvolvimento. Com o aumento das emissões atmosféricas nas últimas décadas, são notáveis os impactos causados pela poluição ao meio ambiente, que é afetado de forma negativa, constantemente com níveis consideráveis, devido às emissões veiculares e industriais (CETESB, 2011).

Devido aos problemas supracitados ocasionados por esses combustíveis, é de fundamental importância a ampliação da matriz energética mundial, implantando o uso de energias renováveis menos poluentes.

Uma dessas vertentes é a produção de biocombustíveis a partir de biomassa, que é considerada uma fonte renovável de energia e seu uso pode contribuir para a qualidade do meio ambiente (RODRIGUES, 2004).

3.6 Produção de biocombustíveis

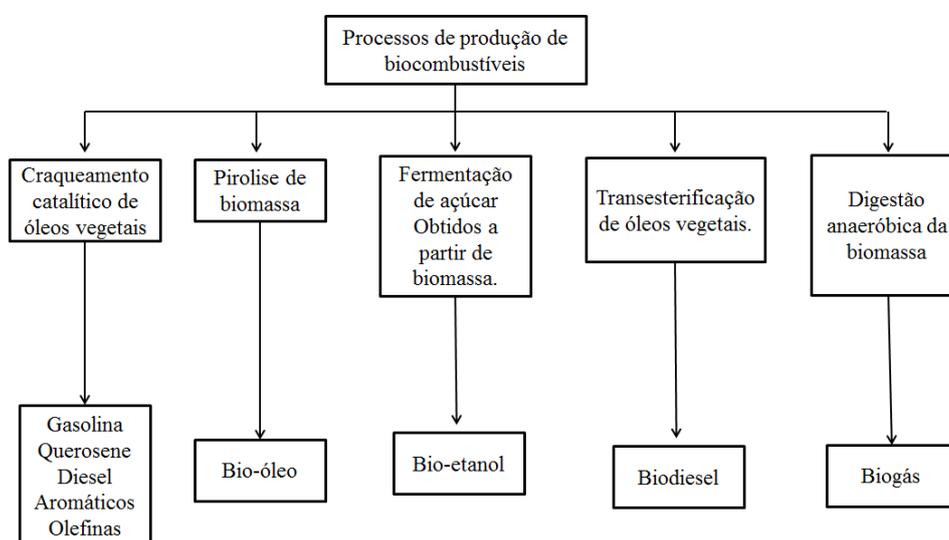
Em consequência dos problemas ambientais e socioeconômicos ocasionados pelo uso de combustíveis de origem fóssil, muitos pesquisadores procuram formas energéticas eficientes, renováveis, de baixo custo e menos poluentes. Deste modo, o incentivo ao desenvolvimento de novas tecnologias energéticas vem sendo intensificado, de forma a suprir a grande demanda ocasionada pelo crescimento da população mundial (SANTOS, 2013). Neste sentido, no Brasil programas como: Programa Nacional de Racionalização do Uso dos Derivados do Petróleo e do Gás Natural, a Lei de Eficiência Energética, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) e o Programa Nacional do Alcool (PROÁLCOOL) (TOLMASQUIM, 2007) foram criados para impulsionar à política energética de forma a criar alternativas no combate aos problemas ambientais, com ênfase na produção de energia através da biomassa (SOUZA, 2015).

A produção de biocombustíveis vem tendo grande ênfase como mostra o grande número de publicações científicas feitas nos últimos anos no Brasil e no mundo (FRÉTY et al., 2011).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define biocombustíveis como derivados de biomassa renovável que podem substituir parcial ou totalmente combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (DEMIRBAS, 2008; SANTOS, 2010a, PINTO, 2014). Os principais biocombustíveis são o etanol, o biodiesel e o biogás. Atualmente, o Brasil tem posição de destaque na utilização do etanol (proveniente da cana-de-açúcar) e do biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais) (SCHIRMER; GAUER, 2012). Conforme dados do site da ANP, cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são provenientes de fontes renováveis, um percentual significativo e em expansão. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis (ANP, 2016).

Os biocombustíveis podem ser produzidos por vários métodos, dependendo dos tipos de matéria prima e produtos finais pretendidos. A Figura 9 apresenta várias rotas para a produção de biocombustíveis.

Figura 9- Biocombustíveis e suas rotas de produção.



Fonte: Adaptado de ONG E BHATIA, 2010.

O biodiesel é produzido pela transesterificação de óleos comestíveis e não comestíveis, com metanol ou etanol na presença de catalisadores (KANSEDO, LEE; BHATIA, 2009a; KANSEDO, LEE; BHATIA, 2009b; JACOBSON et al., 2008; NAKATANI et al., 2009; SILVA et al., 2015b). O Bio-etanol que é amplamente

utilizado no Brasil e nos Estados Unidos, é produzido através da fermentação de açúcar obtido a partir de biomassa (geralmente cana de açúcar ou milho) (LINDE, GALBE, ZACCHI, 2008; TAYEH et al., 2014). Já o Bio-óleo é produzido a partir da pirólise da biomassa e tem diferentes aplicações (ZHANG et al., 2009; YIN, 2012; MAO, 2015).

O craqueamento catalítico é um processo usado para produzir biocombustíveis ricos em diferentes frações de carbono (gasolina, diesel e querosene), a partir de óleos comestíveis e não comestíveis (SHARMA E BAKHSHI, 1991; CHEW E BHATIA, 2008). O biogás é um combustível gasoso produzido da digestão anaeróbica da biomassa e/ou da biodegradabilidade de resíduos orgânicos (SANTOS 2013; JIANG et al., 2014).

3.7 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são substâncias oriundas geralmente do fruto de plantas. A diferença entre o óleo e a gordura é feita com base nas suas propriedades físicas. À temperatura ambiente, os óleos sempre estão no estado líquido, já as gorduras estão no estado sólido. O grau de insaturação e ponto de fusão são as propriedades que influenciam diretamente no seu estado físico (KNOTHE, 2005; SOLOMONS, GRAHAM 2006; SANTOS, 2013).

Os óleos vegetais são formados principalmente por triglicerídeos, resultante da ligação de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol, e em sua composição, podem ter outros constituintes em menor quantidade como: monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e ácidos graxos livres (SANTOS, 2010a; MORAES et al., 2011; PINTO, 2014).

Os óleos vegetais são formados por uma mistura de ácidos graxos. Esses ácidos carboxílicos podem conter de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular, podendo ser saturados ou insaturados. Dentre os ácidos graxos saturados encontrados na maioria dos óleos e gorduras se destacam: o láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18). Os ácidos saturados possuem pontos de fusão relativamente elevados. Tais pontos de fusão são elevados à medida que se aumenta a massa molecular, isso em decorrência da facilidade no empacotamento das moléculas proporcionadas pelas fortes atrações de van der Waals (VISENTAINER, J.V; FRANCO, 2006).

Os ácidos graxos insaturados são encontrados livres ou na forma de triglicerídeos e podem apresentar uma (monoinsaturado) ou mais duplas ligações (poliinsaturado) entre os carbonos. Eles são encontrados em maior quantidade que os saturados nas oleaginosas, particularmente nas plantas superiores. Os ácidos graxos insaturados diferem entre si quanto ao número de átomos de carbono, duplas ligações, localização das insaturações e configuração (cis ou trans) (LIMA, 2009; SANTOS, 2010).

Segundo SANTOS (2013), na maioria dos ácidos monoinsaturados, a dupla ligação está localizada entre os carbonos 9 e 10. Nos ácidos poliinsaturados, geralmente a primeira dupla ligação aparece no carbono 10 e as demais insaturações estão na extremidade não carboxilada da cadeia hydrogenada, separados por um grupo metileno ($-\text{CH}_2-$). A simetria favorecida para os ácidos graxos insaturados é a forma cis, especialmente nos óleos. A insaturação impõe uma curva rígida à cadeia de carbono, interferindo diretamente no empacotamento das moléculas, ocasionando a redução da atração de van der Waals. Como consequência esses ácidos tem pontos de fusão mais baixos. Os ácidos graxos insaturados mais comuns encontrados em óleos vegetais são o oleico (C18:1), ácido palmitoleico (C16:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (ALLINGER et al., 1978; SANTOS, 2010a; PINTO, 2014).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de oleaginosas, provavelmente, em decorrência do seu grande potencial agrícola e da numerosa diversidade de oleaginosas. A maior parte dessas é considerada promissora para a produção de biocombustíveis, sendo que estes podem ser produzidos em diferentes regiões do país e com óleos de diferentes oleaginosas que são dependentes da forma de cultivo, clima, solo e zoneamento existente (PINTO, 2014; SOUSA 2015).

Neste sentido, o girassol (*helianthus annuus*) (Figura 10) se mostra promissor na produção de biocombustíveis, por possuir uma cultura de ampla capacidade de adaptação às diversas condições climáticas (incluindo a seca), baixa incidência de insetos e doenças, além de proporcionar benefícios às culturas subsequentes (EMBRAPA 2016). Outro fator que vêm conquistando muitos produtores é o fato da planta ser totalmente aproveitada, desde as sementes, até as flores e os ramos. Segundo MOSER (2009), o girassol vem sendo utilizado, principalmente, para extração de óleo, salientando que o resíduo pós-extração é uma torta rica em proteínas usada na produção de ração animal.

Figura 10- Representação de uma (a) plantação de girassol, (b) Semente de girassol e (c) Óleo de girassol.



Fonte: a) www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol (2016) (b) [revistavivasaude.uol.com.br /guia/semente-de-girassol-ajuda-no-combate-a-tpm/1452/#](http://revistavivasaude.uol.com.br/guia/semente-de-girassol-ajuda-no-combate-a-tpm/1452/#) (2016) (c) dietaenutricao.com.br/oleo-de-girassol-o-grande-protetor-das-celulas-organismo/(2016)

Em relação à produtividade de girassol, a média mundial é de cerca de 1.300 kg/ha. No Brasil, mesmo com a expansão desordenada da cultura, falta de zoneamento agroclimático e fitossanitário, além de pouca assistência técnica, a produtividade média gira em torno de 1.500 kg/ha, aproximadamente 15% acima da média mundial. Contudo, em condições de campo e em regiões com mais tradição de cultivo, as produtividades médias alcançam 2.000 kg/ha quase o dobro da média mundial. Considerando que o girassol é uma cultura de segunda safra no Brasil, baseado nas produtividades alcançadas, estima-se que o país poderá vir a ser um dos protagonistas na cultura, não só em produtividade, como também em área cultivada (EMBRAPA, 2016).

Os ácidos graxos que compõe o óleo de girassol e a sua caracterização físico química de referência encontram-se nas Tabelas 1 e 2 respectivamente (CAMPESTRE, 2016).

Tabela 1- Valores de referência da composição dos ácidos graxos do óleo de girassol.

Ácidos graxos	Valores de referência (%)
Ácido Mirístico (C14:0)	< 0,5
Ácido Palmítico (C16:0)	3,0 - 10,0
Ácido Palmitoleico (C16:1)	< 1,0
Ácido Estearico (C18:0)	1,0 - 10,0
Ácido Oleico (C18:1)	14,0 - 35,0
Ácido Linoleico (C18:2)	55,0 - 75,0
Ácido Linolênico (C18:3)	< 0,3
Outros	< 3,0

Fonte: Valores de Referência: RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA.

Tabela 2- Valores de referência das características físico química do óleo de girassol.

Propriedades	Valores de referência
Massa Específica a 20°C (g/c m ³)	0,915 - 0,920
Índice de Refração 40°C	1,467 - 1,469
Índice de Iodo (g I ₂ / 100g)	110 – 143
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	188 – 194
Matéria Insaponificável (%)	< 1,5%
Acidez (g ácido oleico/100g)	< 0,3
Índice de Peróxido (meq/ Kg)	< 10,0

Fonte: Valores de Referência: RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA.

3.8 Craqueamento

O craqueamento de triglicerídeos é considerado um método alternativo de produção de biocombustível a partir das matérias primas renováveis. Esse método é uma opção promissora para as indústrias de hidrocessamento de petróleo, visto a semelhança do processo ao do refino de petróleo convencional (JUNMING, et al., 2010). Entre as principais vantagens de se utilizar o craqueamento, estão a compatibilidade com a infraestrutura disponível e com os motores padrões de combustível, flexibilidade de matéria-prima e a similaridade dos produtos finais com a

composição do diesel e gasolina (JUNMING, et al., 2010). Essas vantagens são muito significativas, quando comparadas com a produção de biodiesel via transesterificação, por exemplo.

O processo de craqueamento consiste na quebra das moléculas de cadeia longa (óleos vegetais e petróleo, dentre outros) a altas temperaturas (podendo ou não ter uso de catalisadores) resultando em uma mistura de compostos oxigenados e hidrocarbonetos com propriedades muito semelhantes à gasolina e o diesel de petróleo, sendo possível sua utilização direta em motores a diesel (combustão interna com ignição por compressão) (OLIVEIRA, 2006).

O craqueamento de óleos vegetais já era usado em meados do século XX. Mas seu uso foi impulsionado durante a segunda guerra mundial em virtude da escassez de combustíveis fósseis (LI, et al., 2009). Desde então, muitos trabalhos vem sendo desenvolvidos na área de produção de biocombustíveis via craqueamento, seja pela rota térmica ou catalítica. Tanto o craqueamento catalítico, quanto a pirólise utilizando peneiras moleculares, tem se mostrado bastantes promissores devido à seletividade a produtos de valor agregado (LUZ JR, et al., 2011 RAMYA et al., 2012; LI et al., 2014; EBRAHIMI; TARIGHI; ANI, 2016).

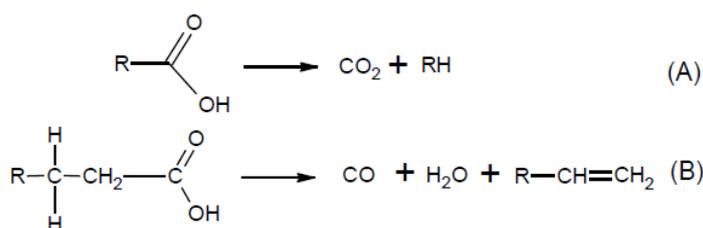
3.8.1 Craqueamento térmico

Pesquisas têm sido relatadas sobre a produção de biocombustíveis via craqueamento térmico de triglicerídeos. O método é caracterizado por uma temperatura de aproximadamente 500°C no reator, baixo tempo de residência e alta taxa de aquecimento (XU et al., 2013). O craqueamento térmico utiliza apenas altas temperaturas para realizar a quebra das ligações, o que é considerado uma inconveniência. Outra desvantagem do processo é a obtenção de uma maior quantidade de compostos oxigenados (ácido) no produto final (SUAREZ, 2007). O craqueamento térmico de um óleo ou gordura apresenta várias reações durante o processo. Devido este expressivo número de reações, a descrição das etapas do processo são, relativamente, complexas e vários autores desenvolveram estudos com o objetivo de compreender os mecanismos e reações que ocorrem no craqueamento (SADRAMELI; GREEN, 2007; PRADO; ANTONIOSI FILHO, 2009; LUO et al., 2010; ZÁMOSTNÝ; BĚLOHLAV; ŠMIDRKAL, 2012).

CHANG e WAN, 1947 mostram de forma detalhada, que a reação de craqueamento de óleos vegetais ocorre em duas etapas distintas e consecutivas. Segundo QUIRINO (2006), na primeira etapa ocorre a formação de ácidos carboxílicos a partir da quebra de ligações C–O entre a parte ligada ao glicerol e o restante da cadeia do óleo ou gordura. Essa primeira etapa é chamada de craqueamento primário. Na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos inicialmente.

Isto pode ser feito por duas rotas diferentes: via descarboxilação e via descarbonilação, conforme se mostra na Figura 11. É importante destacar que dependendo do mecanismo, os produtos obtidos são diferentes: a descarboxilação fornece o dióxido de carbono e alcanos e a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxido de carbono (SUAREZ et al., 2007).

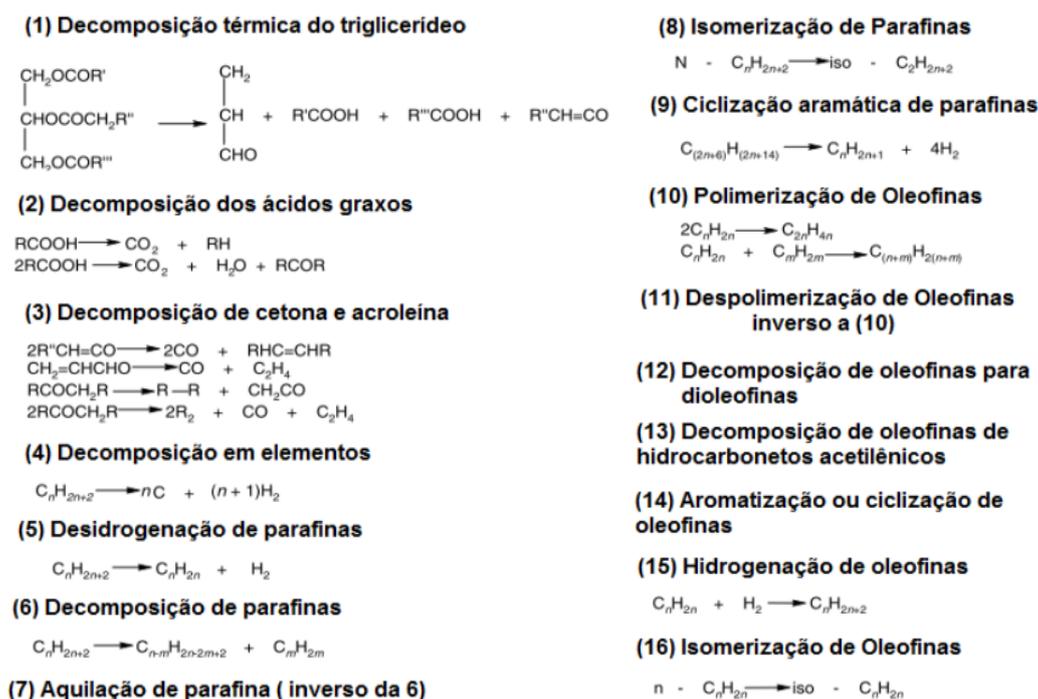
Figura 11- Mecanismos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarbonilação.



Fonte: SANTOS, 2015

O mecanismo envolvendo craqueamento térmico de triglicerídeos saturados foi estudado, detalhadamente, por CHANG E WAN (1947). A reação de rompimento das ligações dos triglicerídeos saturados inclui 16 reações diferentes, como mostrado na Figura 12. Acredita-se que a maior parte dos ácidos, acroleína e cetonas são formadas na Eq.(1), sendo rapidamente decompostos de acordo com as equações (2) e (3), já as equações (6) e (11) são as, principais, responsáveis pela formação de hidrocarbonetos que constituem os combustíveis líquidos, em particular a fração de gasolina.

Figura 12- Mecanismos de decomposição dos triglicerídeos saturados.

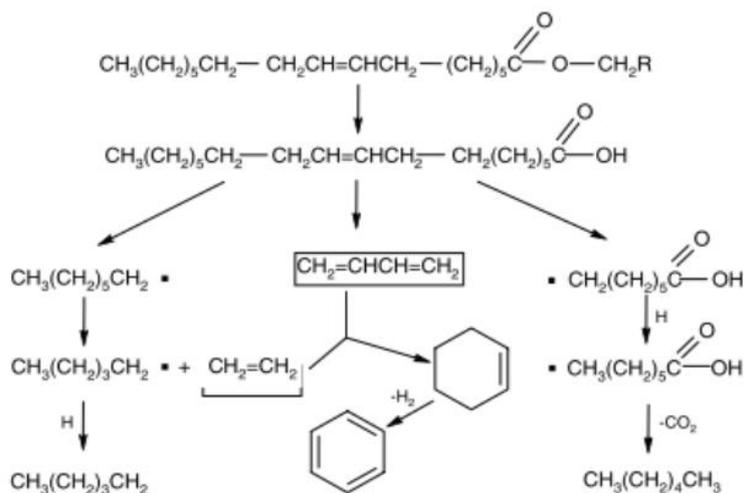


Fonte: Adaptado de MAHER E BRESSLER, 2007 e SANTOS, 2013.

SCHWAB et al., (1988) estudaram a degradação térmica de óleos vegetais que possuem ácidos graxos insaturados e relataram o mecanismo de degradação de tais triglicerídeos (Ver Figura 13). De forma geral, a decomposição térmica destas estruturas prossegue por um mecanismo radicalar ou de íons carbônicos livres, sendo que a formação de alcanos e alcenos pode ser atribuída à formação de um radical RCOO^\cdot através da clivagem de triglicerídeos, seguida de descarboxilação. Em consequência, os sítios insaturados aumentam a clivagem da ligação dupla $\text{C}=\text{C}$, sendo esta uma reação dominante. A formação de compostos aromáticos é suportada por adição de etileno de um dieno conjugado. Já os ácidos carboxílicos são provavelmente formados pela clivagem do grupo glicerol, resultando, também, na formação de acroleína.

De forma geral, a dificuldade para formular um mecanismo reacional para o craqueamento térmico, ocorre devido ao fato dos óleos vegetais apresentarem uma mistura complexa de triglicerídeos saturados e insaturados, entretanto, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos a fim de analisar os, principais, produtos formados no craqueamento térmico de óleos vegetais em diferentes temperaturas.

Figura 13- Mecanismos de decomposição de ácidos graxos insaturados.



Fonte: Adaptado de SCHWAB et al., 1988 e SANTOS, 2013

SANTOS et al., (2010b) realizaram o craqueamento térmico de resíduos gordos industriais (resíduos de soja, sebo bovino e resíduos da indústria de aves). Os experimentos foram realizados na ausência de catalisadores a temperaturas variando de 350 a 400°C. Os resultados obtidos mostraram que em todos os casos, foram adquiridas misturas orgânicas de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Estas misturas foram destiladas e as frações semelhantes a diesel foram isoladas e caracterizadas por CG-FID, CG-MS e FT-IR, mostrando a formação de olefinas, parafinas e alguns compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos e ésteres. Cinco anos mais tarde, TUDORACHI, MUSTATA (2015) avaliaram o comportamento térmico e a análise dos gases evoluídos na degradação térmica de alguns óleos vegetais em atmosfera de nitrogênio, por meio de análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia FT-IR e MS entre 30 e 600°C. A análise térmica revelou que o processo de degradação desses óleos ocorreu em muitos passos, devido às diferentes estruturas químicas dos ácidos graxos. Com base nos dados obtidos a partir dos espectros de FT-IR e MS, os principais produtos gasosos resultantes da degradação térmica foram água, dióxido de carbono, hidrocarbonetos alifáticos, saturados e insaturados e também alguns compostos hidroxílicos, carbônicos e carboxílicos. No ano seguinte FIMBERGER, SWOBODA, REICHHOLD (2016), realizaram o craqueamento térmico do óleo de canola em uma planta piloto de funcionamento contínuo. No estudo, os autores testaram a influência de diferentes temperaturas de craqueamento (450 a 580°C). Foram analisadas as composições do gás (C1-C4) e da gasolina (hidrocarbonetos saturados, olefinas,

aromáticos). Os autores também testaram a influência do teor de oxigênio dos produtos líquidos em relação temperatura de craqueamento de 450 e 580°C. Os experimentos mostraram que a distribuição do produto é fortemente influenciada pela temperatura de craqueamento. Com o aumento da temperatura de craqueamento, a produção de gás, gasolina e óxidos de carbono aumentaram, enquanto a quantidade de resíduos e coque diminuiu.

De maneira geral, o craqueamento térmico é bastante simples por fazer uso somente da temperatura para que a quebra das ligações ocorra, sendo sua principal desvantagem a produção de compostos oxigenados, que deixam o produto final bastante ácido. Devido à alta reatividade dos grupos oxigenados, um dos principais problemas das frações coletadas no craqueamento térmico é a instabilidade. Portanto, torna-se necessário o estudo da desoxigenação do bio-óleo (DEMIRBAS, 2011). Uma das maneiras de se obter produtos menos oxigenados é a utilização de catalisadores que alterem o mecanismo da reação e o direcionem para a obtenção de produtos menos oxigenados, se possível em maior quantidade e/ou seletividade dos produtos desejados.

3.8.2 Craqueamento catalítico

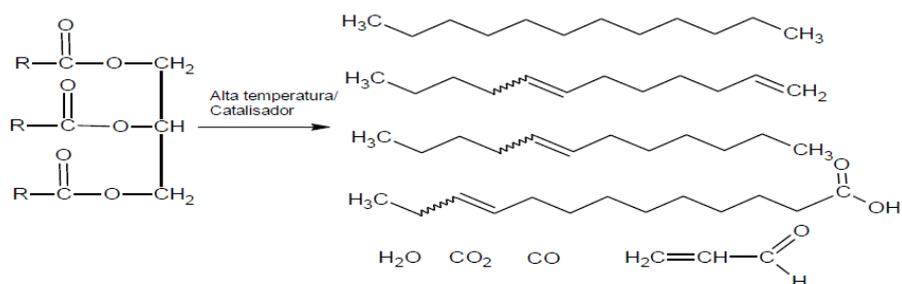
Diferentes técnicas de melhoramento do bio-óleo foram desenvolvidas, incluindo hidrodessoxigenação, craqueamento catalítico, esterificação, emulsificação, e reforma a vapor (WANG et al., 2014). A presença de catalisadores na reação de craqueamento pode favorecer determinadas reações e assim alterar a composição dos produtos finais, já que a presença destes pode facilitar ou dificultar determinadas etapas do processo. Nesse sentido, estudos (BOTAS et al., 2012; YU et al., 2013; TWAIQ; NASSER; ONAIZI, 2014; ABBASOV et al., 2016) são desenvolvidos com o intuito de aumentar a conversão e o rendimento do produto líquido e melhorar as propriedades dos produtos. Segundo GÓMEZ et al., (2013), o processo de desoxigenação melhora a qualidade do biocombustível, através do aumento de propriedades como poder calorífico, estabilidade química e térmica, assim como redução da viscosidade e corrosividade devido à diminuição da acidez.

O catalisador atua na reação de craqueamento de óleos vegetais desoxigenando os produtos finais. A sua presença reduz a energia necessária para a quebra de ligações que envolvem grupos C-OH e C=O nas moléculas de óleo ou gordura, propiciando a

formação de mais hidrocarbonetos (LHAMAS, 2013). Por isso, muitos catalisadores têm sido desenvolvidos e estudados para este fim.

A Figura 14 apresenta um esquema geral da reação de craqueamento catalítico de triglicerídeos.

Figura 14- Imagem representativa de um craqueamento termocatalítico de triglicerídeos.



Fonte: LHAMAS, 2013; CORRÊA, 2015

Assim, diversos catalisadores estão sendo utilizados na reação de craqueamento catalítico com o intuito de diminuir a acidez dos produtos e aumentar a seletividade de produtos mais almejados, como por exemplo, o diesel e a gasolina. Com esse objetivo, muitos materiais foram testados nos últimos anos, como: Zeólitas (BOTAS et al., 2012; MELLIGAN et al., 2012; ABBASOV et al., 2016; LI et al., 2016), materiais mesoporosos modificados, (MELLIGAN et al., 2012; YU et al., 2013; LI et al., 2013 e 2014; TWAIQ; NASSER; ONAIZI, 2014; TANG; HONG et al., 2016) aluminofosfatos (OLIVEIRA, 2011), materiais hierarquizados (GARCÍA et al., 2015), argilas (PRADO, et al., 2009), dentre outros.

Dentre as zeólitas, a mais utilizada em craqueamento catalítico é a ZSM-5, na forma normal ou protonada H-ZSM-5, visto que sua elevada acidez e seletividade tendem a direcionar a produção de hidrocarbonetos leves, cíclicos, alifáticos e aromáticos, diminuindo a quantidade de resíduos formados e aumentando o rendimento de compostos aromáticos de valor agregado como xileno, benzeno, tolueno (BOTAS et al., 2012).

MELLIGAN et al., (2012) realizaram a pirólise do pinho escocês utilizando ZSM-5, Ni-ZSM-5, MCM-41 e Ni-MCM-41, a pirólise foi realizada, tanto em atmosfera inerte de hélio (He), como em atmosfera altamente redutora de hidrogênio (H₂). Na atmosfera de H₂ foram obtidas alterações significativas nas composições. A

mais notável foi o aumento nas frações de hidrocarbonetos. Observaram-se quantidades mais baixas dos compostos fenólicos de maior peso molecular e maiores dos fenóis mais leves na presença de Ni suportado em ZSM-5 e MCM-41. Este efeito foi mais evidente para a concentração de 10% de níquel, quando comparado com a fração de 2,5%. De modo geral, os resultados demonstraram melhorias significativas na composição dos vapores, porém, constatou-se a diminuição das quantidades de produtos condensáveis.

Nos últimos anos, os pesquisadores tem estudado o uso de zeólitas hierarquizadas no craqueamento de óleos vegetais. GARCÍA et al., (2015) usaram um processo de dessilicação por meio de tratamentos alcalinos para gerar mesoporos na zeólita Y e a aplicaram no craqueamento de biomassa (serragem de pinho) em um reator de leito fixo a 550°C. Os autores concluíram que as zeólitas modificadas foram eficazes na desoxigenação do bio-óleo, bem como na produção de hidrocarbonetos, tendo-se destaque a seletividade para olefinas (mais de 35% em peso) e menor seletividade para aromáticos (menos de 60% em peso) na gasolina. A seletividade para as olefinas entre C4 e gasolina foi potencializada mediante o aumento da mesoporosidade, evitando a formação de coque em grande quantidade. Os autores também observaram uma melhoria na difusão de moléculas volumosas no bio-óleos, tais como éteres fenólicos.

Conforme citado, as peneiras moleculares mesoporosas modificadas, também vem sendo utilizadas, tanto na catálise ácida, como na básica. Na área da catálise ácida alguns trabalhos relatam o uso de MCM-41 modificado com alguns metais como o alumínio no processo de craqueamento catalítico (TWAIQ; NASSER; ONAIZI, 2014). YU et al., (2013) testaram o potencial de catalisadores bi metálicos M-Al-MCM-41 (M = La, Ni e Fe) na produção de biocombustíveis a partir da pirólise de óleo de soja. Os autores concluíram que o catalisador modificado com níquel apresentou maior rendimento em biocombustível, no entanto, o de lantânio apresentou melhor efeito desoxidativo. Já CORIOLANO et al., (2015) aplicaram o Al-MCM-41 em diferentes porcentagens de alumínio no craqueamento da fração pesada de petróleo. O resultado de TG/DTG mostrou que os materiais apresentaram atividade catalítica efetiva no craqueamento do óleo pesado em concentração superior a 5% em massa de alumínio. O resultado foi confirmado pelo modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall, que mostrou que a energia de ativação diminuiu de 103 kJ mol⁻¹ (craqueamento térmico) para 70 kJ mol⁻¹ (com 20% em massa de catalisador). Recentemente EBRAHIMI, TARIGHI e ANI, (2016) investigaram o efeito da mistura de 90% de zeólita Y e 10% de MCM-41(E-

CAT) no craqueamento catalítico da fração pesada de petróleo. Os produtos obtidos incluem olefinas leves, gás liquefeito de petróleo (GPL), gasolina, gás seco e coque. A conversão mais elevada foi para gasolina.

O uso de peneiras moleculares básicas, também é relatado na literatura. LI et al., (2013) prepararam catalisadores básicos, utilizando peneiras moleculares mesoporosas K_2O/Ba (Ca ou Mg) MCM-41 em condições hidrotérmicas e posteriormente impregnaram via excesso de solvente, diferentes quantidades de K_2O utilizando o KNO_3 como precursor, seguido de calcinação. Os materiais obtidos foram: Si-MCM-41, Ca-MCM-41, Mg-MCM-41, Ba-MCM-41, K_2O/Ca -MCM-41, K_2O/Mg -MCM-41, K_2O/Ba -MCM-41. Todos eles foram aplicados no craqueamento do óleo da semente de borracha. Os resultados mostraram que a pirólise gerou biocombustíveis com composição química semelhante ao combustível à base de petróleo, além de um baixo índice de acidez. O catalisador pôde ser reutilizado seis vezes sem desativação dos sítios básicos. Em trabalho realizado pelo mesmo grupo no ano seguinte (LI et al., 2014), sintetizaram peneiras moleculares mesoporosas do tipo Mg-MCM-41 de forma hidrotérmica e impregnaram K_2O via excesso de solvente, usando como precursor nitrato de Potássio (KNO_3), seguido de calcinação. O catalisador nomeado K_2O/Mg -MCM-41 foi aplicado no craqueamento catalítico do óleo de soja. O bio-óleo obtido no craqueamento apresentou baixa acidez e se mostrou com propriedades semelhantes aos combustíveis obtidos a partir do petróleo. A basicidade do K_2O/Mg -MCM-41 foi elevada com o aumento da concentração de óxido de potássio ao suporte. Os autores dizem que o catalisador pode ser facilmente separado da mistura e ser reutilizado pelo menos seis vezes.

3.9 Pirólise

A pirólise é um processo no qual a decomposição térmica ocorre na ausência de oxigênio. A pirólise é a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. O processo de pirólise da biomassa produz gás, líquido e sólido. O gás apresenta em sua composição CO , CO_2 e frações leves de hidrocarbonetos. O líquido de cor geralmente escura é denominado de bio-óleo e o sólido de carvão vegetal. A qualidade dos produtos obtidos e rendimentos são diretamente influenciados pelas condições operacionais empregadas. A pirólise pode apresentar diferentes denominações, dependendo das condições utilizadas no processo. No procedimento de pirólise lenta, (ou carbonização),

são empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência, favorecendo a produção de carvão vegetal. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases. Temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecem a produção de líquidos (bio-óleo). Na Tabela 3 são mostrados alguns exemplos do perfil de rendimentos dos produtos para diferentes condições de processo da pirólise (BRIDGWATER, 2012).

Tabela 3- Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise

Processo	Condições operacionais	Sólido (%p/p)	Líquido (%p/p)	Gás (%p/p)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa aprox. 400°C Tempo de residência - horas/dias	35	30	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada aprox. 500°C Tempo de residência dos vapores baixo aprox. 1s	12	75	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada aprox. 800°C Tempo de residência dos vapores	10	5	85

Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2012.

Na Tabela 4 são expostos alguns tipos de pirólise com suas respectivas condições operacionais típicas.

Tabela 4- Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise.

Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
Pirólise lenta (Carbonização)	h/dias	300-500	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	5-30 min	400-600	Baixa	Bio-óleo, Carvão e gases
Pirólise rápida	0,5 – 5 s	400-650	Alta	Bio-óleo
Pirólise flash				
- Líquidos	< 1 s	400-650	Alta	Bio-óleo
Ultra-rápida	< 0,5 s	1000	Muito alta	Químicos e gás comb.

Fonte: Adaptado de MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006 e HUBER; IBORRA; CORMA, 2006

3.9.1 Pirólise rápida

A pirólise rápida é considerada um dos métodos mais promissores para a conversão energética da biomassa em energia. O produto da pirólise rápida (bio-óleo) é um combustível de energia intermediária, que pode ser melhorado para hidrocarbonetos na faixa do diesel e da gasolina (STRAHAN; MULLEN; BOATENG, 2011).

Na pirólise rápida, a biomassa é decomposta, rapidamente, gerando, principalmente, vapores e aerossóis e um pouco de carvão e gás. Após o resfriamento e condensação, um líquido castanho escuro homogêneo é formado e possui um poder calorífico correspondente a metade do óleo combustível convencional (BRIDGWATER, 2012).

A tecnologia de pirólise rápida é empregada, mundialmente, em grande escala para produção de líquidos (bio-óleos), essa tecnologia é objetivo de estudo de grandes pesquisadores em biocombustíveis (LU, MA e MIYAKOSHI, 2014; PAPARI, HAWBOLDT, 2015; ARAÚJO et al., 2017).

Vários reatores são utilizados no processo de pirólise rápida, dentre eles, temos o reator de fluxo arrastado, reator de forno a vácuo, reator de vórtice, reator rotativo, reator de leito fluidizado borbulhante, etc., muitos pesquisadores têm contribuído no campo da pirólise usando um desses reatores (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008; ASOMANING, MUSSONE, BRESSLER 2014; FRÉTY et al., 2014; GARCÍA et al., 2015; ABBASOV et al., 2016).

Atualmente a técnica da pirólise rápida associada à cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Py-CG/MS), também, tem sido muito utilizada, pois, proporciona um refinamento na identificação dos compostos orgânicos formados durante a reação, complementando informações obtidas pelas técnicas espectroscópicas, como infravermelho.

ARAÚJO et al., (2017) estudaram a pirólise térmica e catalítica de óleo de girassol usando Al-MCM-41 utilizando um pirolisador associado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (Py-CG/MS). No processo, foram obtidas duas frações líquidas a partir da pirólise térmica e termocatalítica do óleo de girassol: a primeira foi nomeada de bio-óleo, que apresentou um mistura de hidrocarbonetos semelhante ao diesel mineral, e a segunda, que foi nomeada fração ácida, pois é composta, principalmente, por componentes oxigenados ácidos. Verificou-se por cromatografia gasosa (CG/MS) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) que a proporção de ácidos obtida no bio-óleo pela pirólise térmica é maior que a proporção de ácidos na fração de bio-óleo termocatalítica, o que indica que ocorreu a desoxigenação dos produtos. Assim, os autores concluíram que a amostra do bio-óleo obtido pelo processo termo catalítico apresentou resultados mais próximos do diesel, indicando que os sítios ácidos encontrados em catalisadores Al-MCM-41 foram eficazes para a pirólise de óleo.

De maneira geral, a pirólise se mostra como uma alternativa promissora na produção de biocombustíveis e o uso desta, associado a outras técnicas instrumentais como a cromatografia e a espectrometria de massa para identificar os produtos formados, pode tornar o processo mais eficiente, rápido e refinado.

A revisão bibliográfica indica que muita coisa sobre modificações de catalisadores mesoporosos vêm sendo feita, assim como sua aplicação no processo de craqueamento termocatalítico e pirólise de óleos vegetais para produção de biocombustíveis. Entretanto, ainda tem muito o que fazer e estudar na modificação de materiais mesoporosos com aplicação no craqueamento e pirólise de óleo vegetal, o que reforça a importância deste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais empregados nas sínteses dos catalisadores

A peneira molecular MCM-41 e os materiais modificados com lantânio e níquel foram sintetizados utilizando os seguintes reagentes:

- Fonte de silício: Sílica gel 60 (VETEC, 98%);
- Fonte de níquel: Nitrato de níquel hexahidratado (VETEC 97%);
- Fonte de Lantânio: Nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Cromoline 99%);
- Direcionador: Brometo de cetil trimetilamônio (CTMABr), VETEC 99%);
- Meio básico: Hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma-Aldrich >98%);
- Solvente: Água deionizada.

As sínteses foram realizadas utilizando autoclaves de teflon, de 50 mL, revestido de aço inoxidável.

4.2 Síntese do MCM-41

O método de síntese do MCM-41 foi proposto por ARAÚJO et al., (2005). A mesma foi realizada utilizando dióxido de silício (SiO_2) como fonte de silício, hidróxido de sódio (NaOH) como agente mineralizante e a água deionizada como solvente da síntese. Os reagentes foram empregados na proporção de 1,0 CTMABr. 2,0 NaOH. 4,0 SiO_2 . 200,0 H_2O .

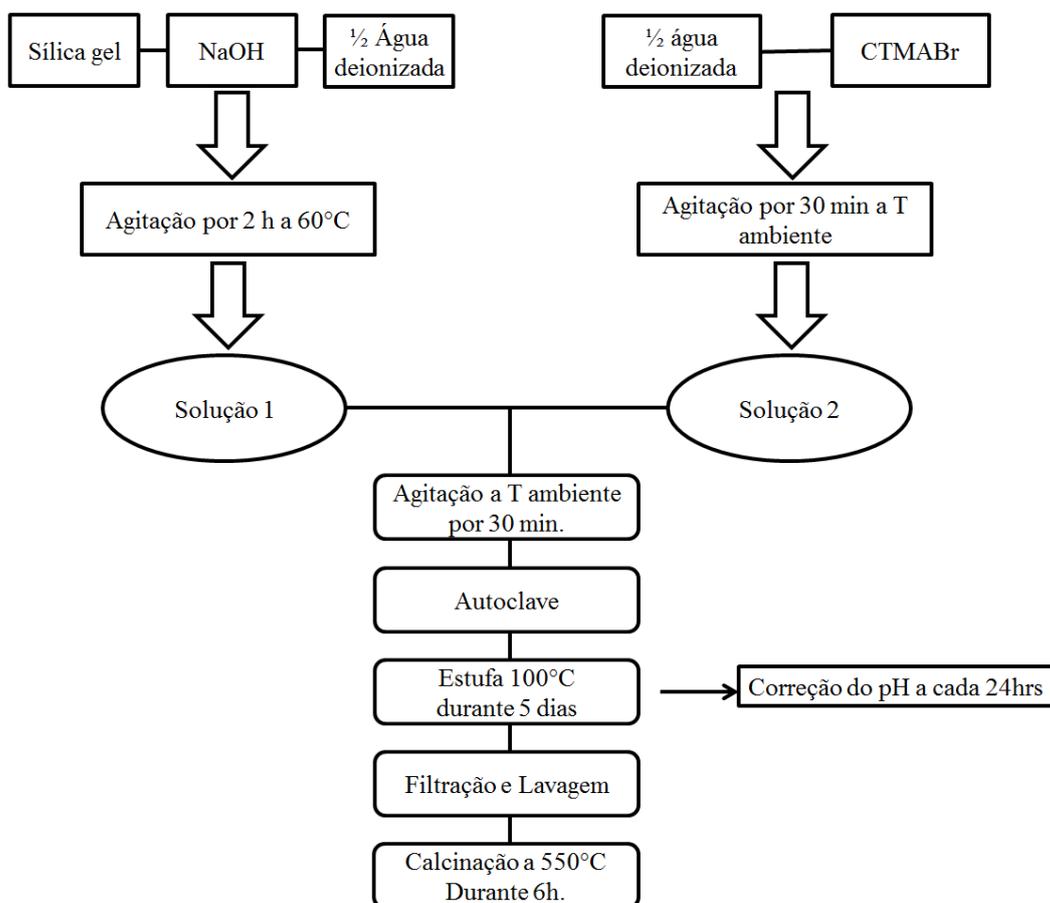
Inicialmente, a síntese se processa com o uso de duas soluções preparadas separadamente:

- Solução 1: preparada com a fonte de sílica, hidróxido de sódio e a metade da água deionizada a ser utilizada na síntese. A mistura permanece sob agitação magnética por 2 horas a temperatura de 60°C.

- Solução 2 : preparada utilizando a outra metade da água deionizada e o brometo de cetil trimetilamônio, após o preparo a mistura foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos em temperatura ambiente.

Decorrido o tempo necessário, a solução 2 foi adicionada a solução 1, e a mistura resultante permaneceu em agitação por mais 30 minutos em temperatura ambiente. Em seguida o gel de síntese obtido foi transferido para um recipiente de teflon e inserido em uma autoclave de aço inoxidável, fechada e levada à estufa a uma temperatura de 100°C durante 5 dias . Nesse período, se realizou correções no pH do gel de síntese a cada 24 horas, com uma solução de ácido acético a 30%, deixando o mesmo com o pH entre 9,0 - 10,0, afim de favorecer a condensação dos grupos silanóis. Vale salientar que a correção foi realizada com o material ainda quente, e logo após a correção a autoclave foi fechada e colocada novamente na estufa. Ao final da síntese, o material obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada e uma solução a 2% em volume de ácido clorídrico em etanol, tal procedimento foi empregado para a retirada parcial do direcionador orgânico e evitar a formação de espuma no processo de filtração. Após a lavagem, o material foi seco em estufa a 100°C durante 4 horas e submetido à calcinação (ARAÚJO et al., 2005). A Figura 15 esquematiza a rota utilizada na síntese do MCM-41.

Figura 15- Esquema representativo da rota de síntese do MCM-41.



Fonte: Autoria própria

4.3 Síntese do MCM-41 modificado com níquel (Ni-MCM-41) e lantânio (La-MCM-41) e mistura de Ni e La (Ni-La-MCM-41)

A síntese dos materiais modificados com lantânio e níquel, foram realizadas in situ. O procedimento adotado foi semelhante ao da síntese do MCM-41 (ARAÚJO et al., 2005), mostrado no item 4.2 com modificações para a inserção dos metais no material. Para isso, acrescentou-se à solução 1 a fonte de cada metal, de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 1CTMABr: 2NaOH: 4SiO₂: 200H₂O: X M(NO₃)_y 6 H₂O, (onde “M” é o metal utilizado; “X”: indica o coeficiente estequiométrico em relação à razão Si/Metal empregada e “y”: pode ser 3 ou 2 dependendo do nitrato usado como fonte do metal). As sínteses foram realizadas com os metais puros, e com os 2 metais juntos.

As razões silício/metálico adotadas foram: 25 50 e 75. As amostras foram nomeadas conforme o metal e a razão empregada. Os cálculos para a determinação das razões se encontram no anexo 1. A composição molar empregada em cada síntese e os nomes de cada amostra podem ser melhor visualizados na tabela 5.

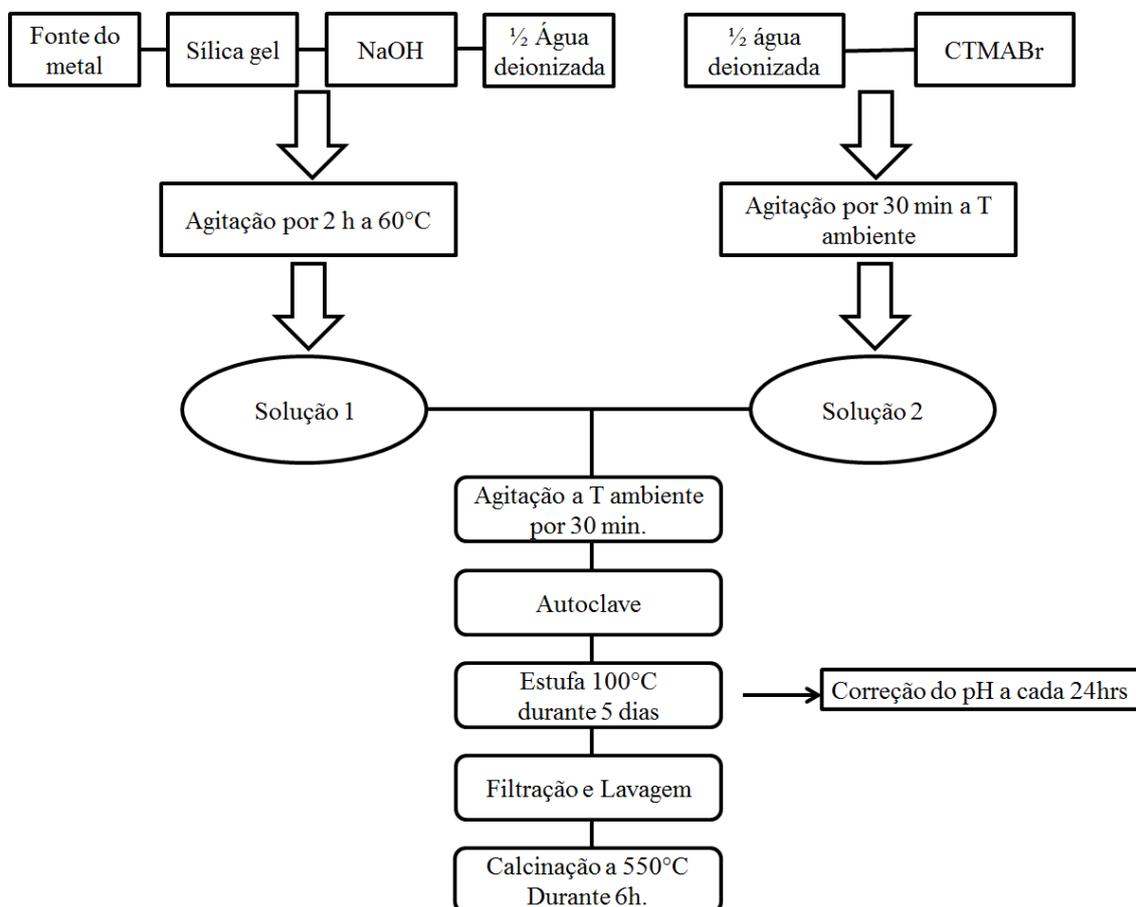
Tabela 5- Nomes das amostras e composição dos géis de síntese.

Amostras	Composição do gel de síntese
MCM-41	1 CTMABr: 2 NaOH: 4 SiO ₂ : 200H ₂ O.
La-MCM-41-R25	1 CTMABr: 2NaOH: 4SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,04 La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O.
Ni-MCM-41- R25	1 CTMABr: 2NaOH: 4 SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,04 Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O.
Ni-La-MCM-41- R25	1 CTMABr: 2NaOH: 4 SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,04 Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0,04 La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O.
La-MCM-41-R50	1 CTMABr: 2NaOH: 4SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,02 La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O.
Ni-MCM-41-R50	1 CTMABr: 2NaOH: 4SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,02 Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O.
Ni-La-MCM-41- R50	1 CTMABr: 2NaOH: 4SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,02 Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0,02 La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O.
La-MCM-41-R75	1 CTMABr: 2NaOH: 4SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,0133 La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O.
Ni-MCM-41-R75	1 CTMABr: 2NaOH: 4SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,0133 Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O.
Ni-La-MCM-41- R75	1 CTMABr: 2NaOH: 4SiO ₂ : 200H ₂ O: 0,0133 Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O: 0,02 La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O.

Fonte: autoria própria.

A Figura 16 representa de forma esquemática o procedimento experimental adotado para a síntese do MCM-41 modificado com lantânio e níquel.

Figura 16- rota de síntese adotada para o MCM-41 modificado com lantânio e níquel.



Fonte: Autoria própria

4.4 Calcinação dos catalisadores

A temperatura de calcinação das amostras escolhidas foi 550°C, com base nas análises termogravimétricas (ver Figura 19) para garantir a remoção de todo o direcionador orgânico. Todas as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana e submetidas à razão de aquecimento de 10°C/min até atingir a temperatura de 550°C, sendo então mantidas nesta temperatura durante 6 horas em atmosfera estática sem o uso de gás de arraste.

4.5 Técnicas de caracterização realizadas nos materiais sintetizados

As medidas de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), adsorção/dessorção de nitrogênio (BET) foram realizadas no laboratório de análises ópticas e magnéticas (LAMOP), as medidas de termogravimetria e o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol foram realizadas no laboratório de catálise ambiente e materiais (LACAM) ambos na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). As medidas de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a pirólise rápida foram realizados no laboratório de catálise e petroquímica (LCP) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Já a medida de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás.

4.5.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Todos os materiais sintetizados não calcinados foram submetidos à análise termogravimétrica, com o intuito de escolher a temperatura de calcinação e observar possíveis alterações em decorrência da incorporação dos metais nas razões Si/Metal adotadas.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança da Netzsch, modelo STA 449 Júpiter. As análises foram realizadas com aproximadamente 5 mg de material em cadinho de alumina, sendo submetido a aquecimento de 30 a 900°C, em uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 60 mL.min⁻¹.

4.5.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi empregada para confirmação da formação da estrutura hexagonal típica da peneira molecular MCM-41, obtenção das distâncias interplanares (d) e cálculo dos parâmetros de rede (a_0) das amostras.

Os difratogramas das amostras foram obtidos no equipamento Rigaku modelo Mini Flex II utilizando radiações de CuK α ($\lambda = 0,154056$ nm), em uma voltagem de 30 kV e corrente de tubo de 30 mA. A análise foi realizada pelo método do pó na faixa de 1 a 10° em 2 θ , utilizando a fenda com abertura 0,15°, o feixe foi defasado em relação a

amostra com velocidade de 1° min^{-1} e passo de $0,02^\circ$. Já as medidas em alto ângulo, foram realizadas na faixa de 2θ de 10 a 90° , usando a mesma fenda para baixo ângulo, velocidade de 1° min^{-1} e passo de $0,02^\circ$.

A partir das distâncias interplanares (d) no plano (100), obtidas nos difratogramas de raios-X, foram determinados os parâmetros de rede (a_0) de cada amostra. O método consiste na determinação da distância referente a este plano, conforme a Lei de Bragg (Ver equação 1).

$$\lambda \text{ CuK}\alpha = 2d(100) \cdot \text{sen } \theta \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

$\lambda \text{ CuK}\alpha$: comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (Cullity, 1956);

$d(hkl)$ = distância interplanar relativa ao plano (100).

Com os cálculos das distâncias interplanares, pode-se calcular o parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura, através da Equação 2. (BECK et al., 1992).

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 2})$$

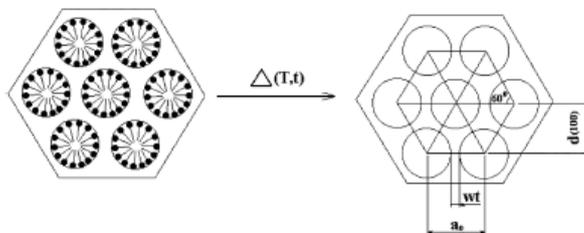
Onde:

$d(hkl)$ = distância interplanar média relativa do plano (100);

a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa.

A Figura 17 explica com base em uma estrutura hexagonal a distância interplanar no plano, a espessura da parede de sílica e o parâmetro mesoporoso.

Figura 17 - Diagrama esquemático do arranjo mesoporoso da MCM-41 antes e após a calcinação. T, temperatura; t, tempo; $d(100)$, distância interplanar no plano (100); wt, espessura da parede de sílica e a_0 , parâmetro mesoporoso.



Fonte: Adaptado de HUO; MARGOLESE; STUCKY, 1996.

4.5.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas em um equipamento Shimadzu EDX 7000 com fonte de raios-X de ródio (40 kV). Os espectros foram coletados no software do equipamento e a semi quantificação dos elementos silício, lantânio e níquel foram realizadas pela comparação com os espectros padrões disponíveis do software do aparelho. A análise foi realizada com aproximadamente 0,25 g de amostra, essa massa foi disposta no porta amostra, e em seguida inserido no equipamento para a medição.

4.5.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Todas as amostras depois de calcinadas foram submetidas à espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a fim de identificar as possíveis alterações nas frequências e intensidades de vibração, atribuídas aos grupos Si-O-Si e Si-O-H bem como os grupos funcionais formados pela incorporação dos metais ao MCM-41.

Os espectros de absorvância foram obtidos na região do infravermelho médio de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu modelo IR Affinity-1. Para análise, as amostras foram preparadas usando KBr sólido como agente dispersante (1% m/m), homogeneizadas em um almofariz e em seguida, prensados, hidraulicamente, por três

minutos para obtenção das pastilhas que foram colocadas no equipamento para obtenção dos espectros.

4.5.5 Adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂)

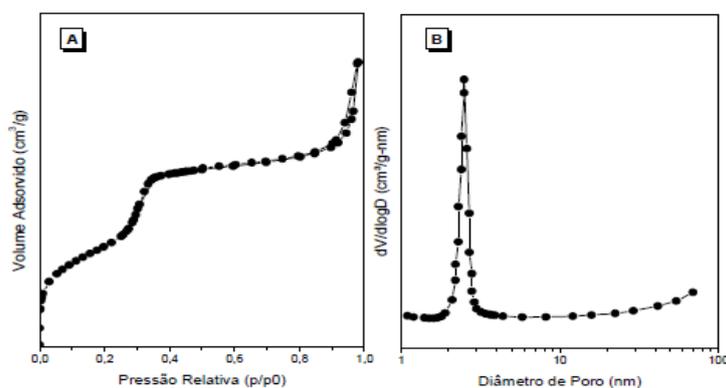
A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio a temperatura constante de 77 K permite determinar as propriedades texturais dos materiais mesoporosos. O tratamento adequado da isoterma de adsorção/dessorção permite calcular parâmetros como: área superficial, volume de mesoporos, distribuição de mesoporos e espessura da parede.

As isotermas de adsorção/dessorção de todas as amostras foram obtidas em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Antes de cada análise, os materiais foram, previamente, degaseificadas, por 10 horas a 300°C a vácuo. Esse tratamento visa remover a umidade e outros compostos adsorvidos na superfície dos materiais. Após a degaseificação, as amostras foram submetidas à adsorção de nitrogênio a 77 K para obtenção das isotermas, as quais foram realizadas na faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,0001 e 0,99.

O cálculo de área específica de todas as amostras foi realizado seguindo o método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). A aplicação da equação BET foi realizada na faixa de pressão parcial (p/p_0) de 0,05 a 0,20.

Para estimar o diâmetro médio e a distribuição dos poros, utilizou-se o modelo matemático B.J.H (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) para a isoterma de dessorção. Para melhor entendimento, a Figura 18 representa uma isoterma típica do MCM-41 e a distribuição do diâmetro de poros pelo método B.J.H.

Figura 18- (A) Isoterma de adsorção/dessorção e (B) distribuição de poros para o material mesoporoso MCM- 41.



Fonte: CALDEIRA, 2013

O volume total de poros foi calculado a partir da quantidade total de vapor adsorvido a uma pressão relativa muito próxima a 1.0, levando em consideração que todos os poros estão preenchidos com o adsorbato a esta pressão. O volume de nitrogênio líquido contido nos poros pode ser calculado mediante o volume adsorvido (V_{ads}) usando a Equação 3:

$$V_{liq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

P_a = pressão atmosférica

V_{ads} = volume adsorvido

T = Temperatura

V_m = Volume molar do adsorbato líquido (34,7 cm³/mol para N₂).

4.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com o objetivo de visualizar as nanoestruturas do material, bem como obter informações em relação à morfologia. Para isto, a amostra foi dispersa em etanol, usando o ultrassom de baixa frequência. Em seguida, a amostra foi gotejada em uma tela de cobre recoberta com carbono. Após a secagem em temperatura ambiente, a amostra foi inserida no

microscópio da Jeol, modelo JEM-2100 CM-200 (200 KV) com equipado com EDS, Thermo scientific, para obtenção das imagens.

4.6 Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol

Os craqueamentos via termogravimetria foram realizados com o intuito de verificar a atividade dos catalisadores sintetizados. O craqueamento termocatalítico foi realizado pesando cerca de 5 mg de óleo de girassol em um cadinho de alumina, em seguida acrescentou-se 10% em massa de catalisador com base na massa de óleo. Após a pesagem, o cadinho com a amostra foi submetido a uma faixa de temperatura entre 30 a 800°C, em uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de 60 ml.min⁻¹ de nitrogênio. O craqueamento térmico seguiu o mesmo procedimento descrito para o termocatalítico, porém, sem a adição do catalisador. Os craqueamentos foram realizados em uma termobalança Netzsch, modelo STA 449 Júpiter.

4.7. Pirólise rápida acoplada à cromatografia gasosa com espectrômetro de massa

A pirólise térmica e termocatalítica do óleo de girassol foram realizadas em um pirolisador modelo PY-2020iS Control da Frontier LAB, acoplado a um GC/MS modelo QP 2010 da Shimadzu. Para a pirólise, as amostras foram acondicionadas em um cadinho de aço inoxidável (Ecocup SF) com volume de 50 µL.

As análises foram realizadas sob atmosfera de gás hélio com vazão de 3,0 mL/min, temperatura do pirolisador a 500°C, razão de split de 200:1 e temperatura da interface pirolisador-GC de 250°C (temperatura do injetor).

Os produtos da pirólise foram separados em uma coluna cromatográfica capilar RTX-1 PONA (100% dimetilpolisiloxano) com 30 metros de comprimento, diâmetro de 0,25 mm e espessura da fase estacionária de 0,25 µm. A pressão da coluna foi mantida em 116,7 kPa, com fluxo de 2,20 mL/min e velocidade linear de 53,2 cm/s. O forno cromatográfico foi programado da seguinte forma: temperatura de 30°C por 5 min, seguida de aquecimento até 320°C com razão de aquecimento de 10°C/min. O tempo de programação do forno foi de 37 min. A temperatura de interface CG/MS foi mantida em 250°C. A faixa de detecção no espectrômetro de massa foi mantida entre 20 a 600 m/z; o intervalo de varredura foi de 0,50 s, e a velocidade de varredura de 1250 uma/s.

Identificaram-se os diversos constituintes presentes nos produtos das pirólises do óleo de girassol através do banco de dados da biblioteca NIST (National Institute of Standards of Technology) do software acoplado ao sistema de análise CG/MS.

A quantidade de cada composto identificado é expressa em porcentagem pelo software. A tabulação dos dados foi realizada em porcentagem e a divisão dos compostos gerados na pirólise foi nomeada em: hidrocarbonetos, compostos oxigenados e outros. Com base nas quantidades de hidrocarbonetos obtidos foi realizada a porcentagem de seletividade para cada faixa de carbonos. Foi adotada a seguinte divisão: C5 a C11 (gasolina), C12 e C19(Diesel) e a fração acima de C20, visto que não foi identificada presença de gases (entre C1e C4), em função da coluna cromatográfica utilizada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações físico químicas dos materiais sintetizados e suas aplicações no craqueamento catalítico e na pirólise rápida do óleo de girassol.

5.1 Caracterizações dos materiais

5.1.1 Fluorescência de raios-X

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada com o objetivo de verificar a presença dos metais no MCM-41, bem como calcular a razão Si/Metal experimental, de forma a avaliar a eficiência da incorporação dos metais. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Para as amostras de La-MCM-41, pôde-se observar que a alteração da proporção não promoveu grandes mudanças na razão Si/La real obtida por FRX, visto que todas as razões ficaram próximas uma da outra. Tal fato sugere que nas condições de síntese adotada, o MCM-41 só conseguiu comportar aproximadamente 2% de lantânio em sua estrutura, levando a obtenção dos resultados semelhantes de razões reais próximas de 48 e não as de 25, 50 e 75% esperadas.

As amostras sintetizadas apenas com níquel apresentaram razões Si/Ni diferentes, sendo que as razões 25 e 75 apresentaram resultados muito distantes e maiores que as teóricas. Em contrapartida, o Ni-MCM-41 R50, apresentou maior quantidade de níquel e razão experimental mais próxima da teórica, embora, ainda bem acima desta. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que a razão Si/Ni adotada, diferentemente das razões de Si/La, influenciaram de forma direta a inserção do metal no MCM-41, sendo que a razão real ficou muito longe da teórica. Um fato que merece destaque é que a inserção de lantânio é, na média, maior que a de níquel. Esse fato, provavelmente, está relacionado ao tamanho do átomo de Ni, que pode ter apresentado maior dificuldade para se inserir nos materiais, principalmente nos materiais com razão Si/Ni 25 e 75.

Para os materiais Ni-La-MCM-41, foram detectados a presença dos dois metais pelo FRX. Com base nos resultados, nota-se que ocorre um aumento na porcentagem de metais quando ambos são inseridos simultaneamente na síntese. O resultado sugere que o aumento da quantidade de lantânio e níquel se dá em função do maior raio iônico (122

pm) do lantânio em relação ao níquel, que tem menor raio iônico (69 pm) favorecendo a abertura de espaço para uma maior incorporação de ambos os metais (LIU et al., 2009; QIN et al., 2015).

Tabela 6- Porcentagem de metais e razão real de Si/Metal, obtidos por FRX.

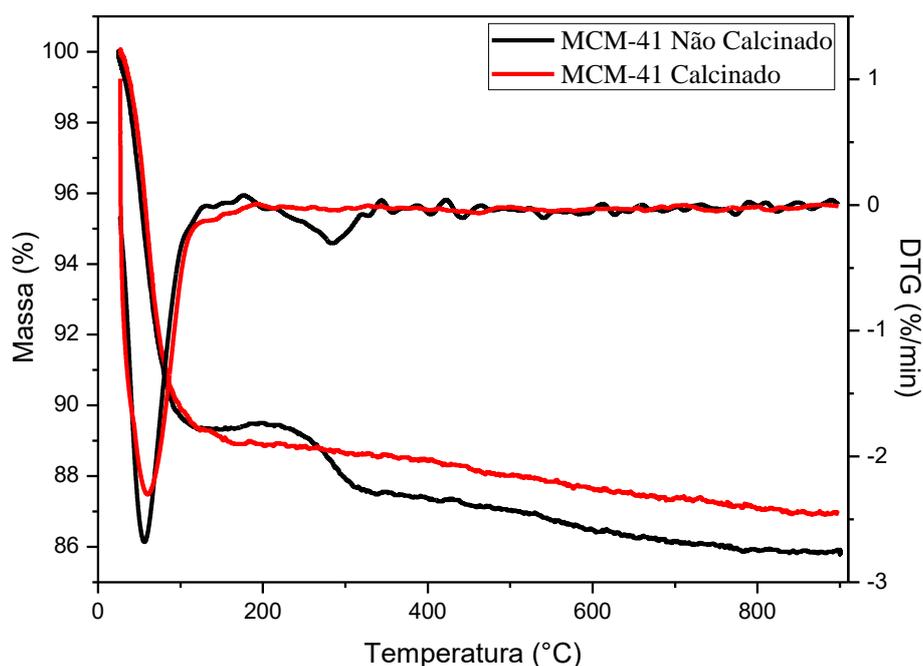
Amostras	Si (%)	La (%)	Ni (%)	% Ni + La	Razão real Si/Metal (m/m)
La-MCM-41 R25	97.93	2.07	-	-	47
La-MCM-41 R50	97.97	2.03	-	-	48
La-MCM-41 R75	97.94	2.06	-	-	47
Ni-MCM-41 R25	99.20	-	0.80	-	124
Ni-MCM-41 R50	98.73	-	1.27	-	77
Ni-MCM-41 R75	99.14	-	0.86	-	113
Ni-La-MCM-41 R25	92.19	5.58	2.23	7,81	12
Ni-La-MCM-41 R50	96.82	1.93	1.25	3,18	30
Ni-La-MCM-41 R75	96.83	2.26	0.91	3,17	31

Os resultados de FRX mostraram que entre todos os materiais, a R50 foi a razão que apresentou mais eficiência na inserção do metal. A baixa quantidade de metal detectada pelo FRX em alguns catalisadores com razões menores Si/Metal, pode estar relacionado a problemas de lixiviação no processo de síntese (lavagem após o envelhecimento), no entanto, é necessário fazer testes de lixiviação (SINGH, S., PATEL, 2015) para entender realmente o que está acontecendo.

5.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Na Figura 19 são apresentadas as curvas termogravimétricas referentes ao MCM-41 não calcinado e calcinado. Com base na curva, para o MCM-41 não calcinado (em preto) existem três perdas de massa. A primeira perda entre 25 – 176°C (1° pico) é referente à dessorção da água fisicamente adsorvida no material. O segundo evento na faixa de 176 – 343°C (2° pico) está relacionado com a decomposição do surfactante (CTMABr).

Figura 19- Curvas TG/DTG do MCM-41 não calcinado e calcinado.



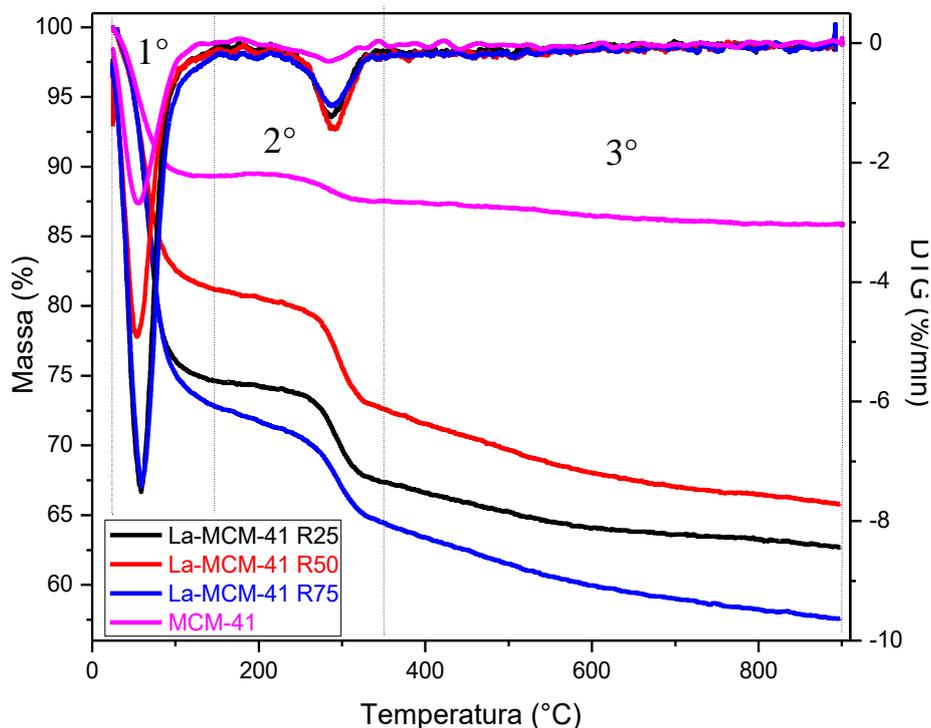
Já os eventos que ocorrem acima de 343°C estão relacionados à desidroxilação de grupos silanóis presentes no MCM-41 (SCHWANKE et al., 2016). Baseado na análise de TG, a temperatura escolhida para a calcinação do MCM-41 foi 550°C, essa foi estabelecida para garantir a total remoção do surfactante do interior dos poros do material.

Ao observar a curva termogravimétrica após a calcinação, foi observado que o direcionador orgânico usado para formar a estrutura hexagonal do catalisador foi completamente eliminado, pois não foi constatado nenhum evento térmico na região entre 176 – 343°C. Isso evidencia que a temperatura de calcinação pré-definida se mostrou eficiente na remoção do surfactante. Verificou-se a presença de mais de 10% de água fisissorvida nos materiais, o que ocorre devido à higroscopicidade do MCM-41, que faz o material reter muita umidade (BARBOSA et al., 2011).

Os dados termogravimétricos relativos aos materiais modificados com lantânio em diferentes razões são apresentados na Figura 20 e na Tabela 7. Com base nos dados, observamos que o comportamento para esses materiais é semelhante ao MCM-41 não calcinado, visto que apresentam os mesmos eventos de perda de massa. No primeiro evento, relativo à água fisicamente adsorvida, percebemos que a inserção do metal durante a síntese promoveu um aumento de mais de 10% na primeira perda de massa quando comparado ao MCM-41. Tal fato pode estar relacionado à forma como o metal

está ligado ao material, que pode ter contribuído para uma maior higroscopicidade dos materiais resultantes ocasionando uma maior perda de massa. No segundo evento de perda de massa, nota-se que a temperatura inicial para todas as amostras foi superior comparado ao MCM-41, esse resultado sugere que ocorreu maior interação entre o direcionador orgânico e o metal, ocasionando esse aumento da temperatura inicial. Em relação à porcentagem de perda de massa para o evento em questão, notou-se que todas as razões apresentaram perda de massa semelhante entre si. Esse resultado está em consonância com a razão estequiométrica adotada, visto que as quantidades de direcionador que compõem o gel de síntese são bem próximas (Ver Anexo 1) No terceiro evento, notou-se a ocorrência do aumento na porcentagem de perda massa para os materiais modificados com lantânio quando comparado ao MCM-41, esse comportamento sugere que o lantânio favoreceu maior formação de grupos silanóis no material, acarretando em maior perda de massa.

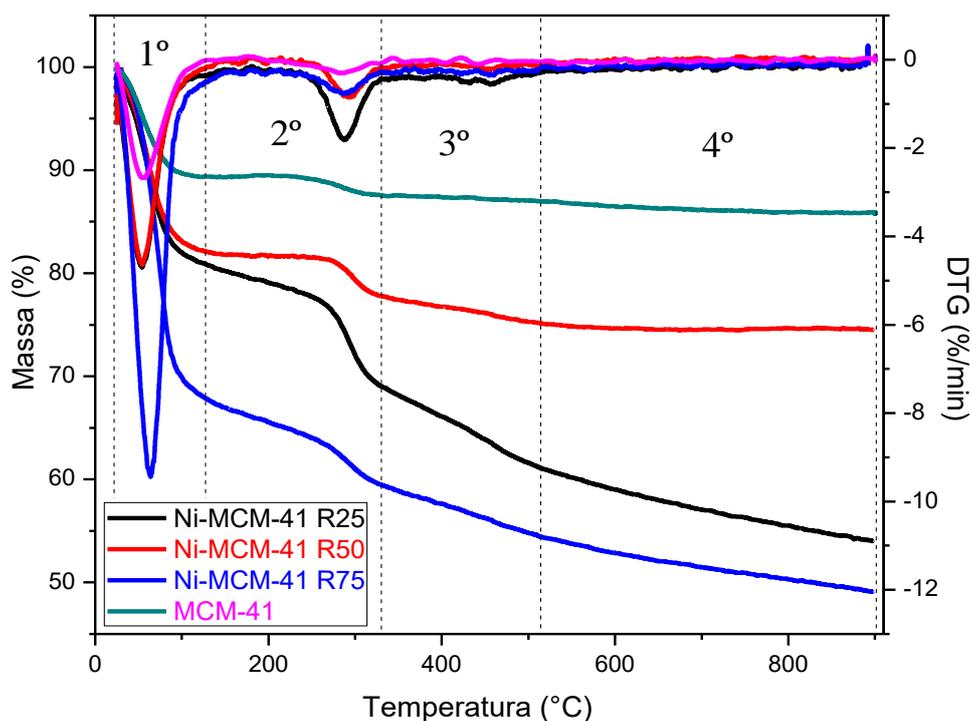
Figura 20- Curvas TG/DTG do MCM-41 e La-MCM-41 não calcinados em diferentes razões Si/La.



Os dados termogravimétricos relativos aos materiais modificados com níquel em diferentes razões são apresentados na Figura 21 e na Tabela 7. Com base nos resultados observa-se que os materiais apresentaram 4 perdas de massa. A primeira está

relacionada à água fisissorvida e a segunda com a volatilização do direcionador orgânico presente no MCM-41. Os materiais modificados com níquel apresentaram uma perda a mais, que não foi observada para os materiais modificados com lantânio. Tal perda pode estar relacionada a uma maior interação química entre o direcionador orgânico e o níquel, contribuindo para que o CTMABr degrade-se em duas faixas de temperaturas diferentes (eventos 2 e 3) (SOUZA, 2011). A quarta perda pode estar relacionada à condensação de grupos silanóis. Os dados de perdas de massas indicam que os materiais com as razões 25 e 75, apresentaram maior quantidade de grupos silanóis presentes em sua estrutura, quando comparado com material que apresenta razão 50.

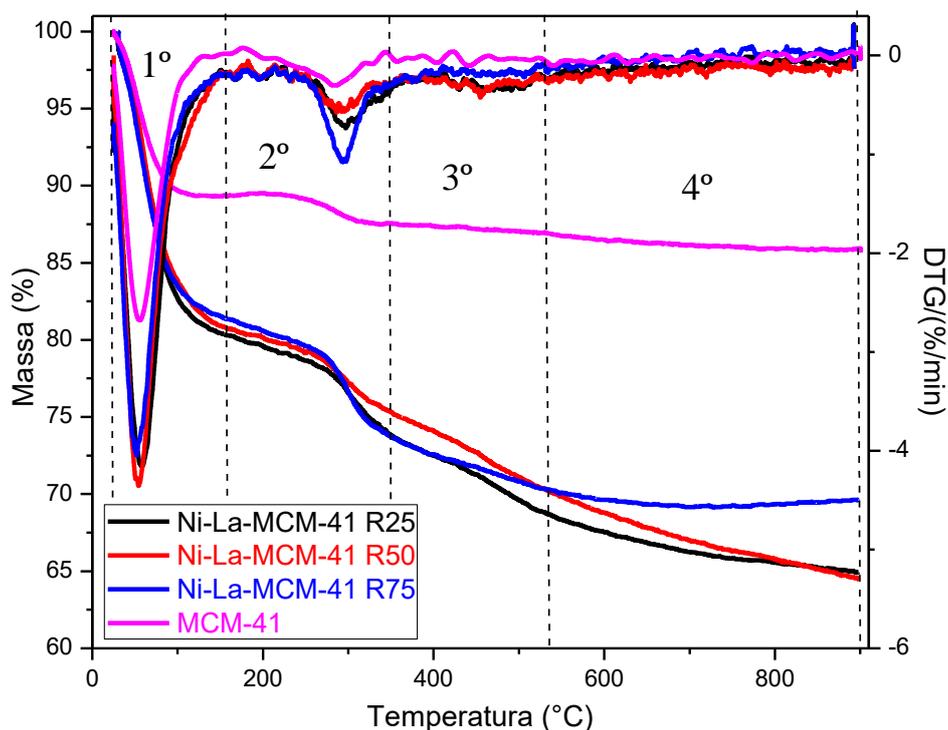
Figura 21- Curvas TG/DTG do MCM-41 e Ni-MCM-41, não calcinado em diferentes razões Si/Ni.



Os dados termogravimétricos relativos aos materiais modificados com níquel e lantânio simultaneamente em diferentes razões são apresentados na Figura 22 e na tabela 7. Os resultados para esses materiais apresentaram quatro perdas de massa que tem discussão semelhante aos materiais sintetizados com os metais Ni individualmente. Os materiais apresentaram quantidades semelhantes de água fisicamente adsorvida, indicando que o aumento da razão Si/Metal não influenciou diretamente na retenção de umidade. Os eventos 2° e 3° são atribuídos à saída de direcionador, assim como nos

materiais sintetizados apenas com níquel, os modificados com os dois metais apresentaram volatilização/decomposição do direcionador orgânico em duas faixas de temperatura em função da inserção do níquel durante a síntese, resultado semelhante foi encontrado por SOUZA et al., (2011). Para todos os materiais a porcentagem de perda de massa foi maior no 2º evento, quando comparado com o terceiro, indicando que a maior parte do direcionador aproximadamente 98%, se volatiliza em temperaturas menores.

Figura 22- Curvas TG/DTG do MCM-41 e Ni-La-MCM-41, não calcinado em diferentes razões Si/Ni.



De maneira geral, pode-se afirmar que a temperatura de calcinação de 550°C na qual os materiais foram calcinados foi suficiente para a remoção completa do direcionador orgânico da estrutura, visto que acima dessa temperatura não foi observado eventos de perda de massa referente ao direcionador.

Conforme mostrado na Tabela 7 às massas residuais de todos os catalisadores modificados, foram menores quando comparado com MCM-41, essa massa resultante foi menor em função da maior quantidade de umidade (primeiro evento) presente nos materiais modificados e a maior volatilização do CTMABr conforme pode-se visualizar na Tabela 7. Tais fatores contribuíram para que a massa residual fosse menor após a análise.

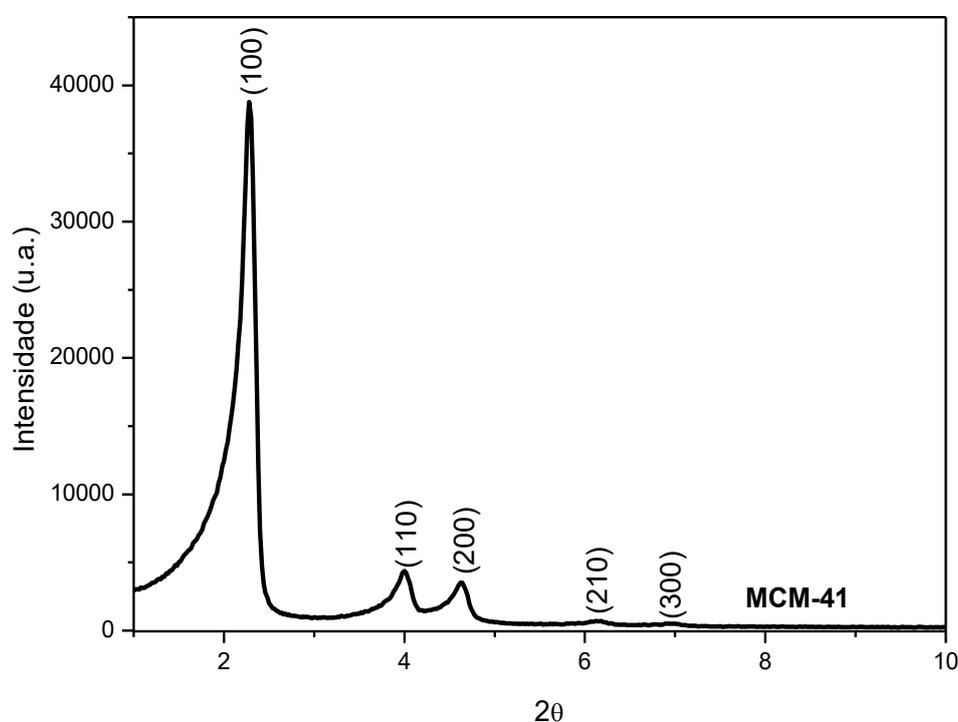
Tabela 7- Perdas de massa para o MCM-41 e materiais modificados com diferentes razões Si/Metal não calcinados.

Amostras	Razão Si/Metal	Eventos	Faixa de temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Massa residual (%)
MCM-41	-	1°	30 – 126	10,7	85,8
		2°	126 – 341	1,9	
		3°	341 – 900	1,6	
La-MCM-41	25	1°	30 – 155	25,5	62,7
		2°	155 – 347	7,1	
		3°	347 – 900	4,7	
	50	1°	30 – 155	18,9	65,8
		2°	155 – 334	8,2	
		3°	334 – 900	7,1	
Ni-MCM-41	25	1°	30 – 149	19,8	54,0
		2°	149 – 340	11,7	
		3°	340 – 469	5,8	
		4°	469 – 900	8,7	
	50	1°	30 – 146	18,2	74,5
		2°	146 – 334	4,1	
3°		334 – 462	1,9		
4°		462 – 900	1,3		
Ni-La-MCM-41	25	1°	30 – 153	33,2	49,1
		2°	153 – 337	7,6	
		3°	337 – 464	3,5	
		4°	464 – 900	6,6	
	50	1°	30 – 154	19,7	64,9
		2°	154 – 373	7,2	
		3°	373 – 452	1,9	
		4°	452 – 900	6,3	
Ni-La-MCM-41	50	1°	30 – 155	19,2	64,5
		2°	155 – 367	6,0	
		3°	363 – 450	2,1	
		4°	450 – 900	8,2	
	75	1°	30 – 154	18,7	69,5
		2°	154 – 372	8,3	
		3°	372 – 454	1,5	
		4°	454 – 900	2,0	

5.1.3 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X para o MCM-41 é mostrado na Figura 23 e apresentou 3 picos intensos e 2 picos com menor intensidade. Os picos identificados são característicos da estrutura hexagonal mesoporosa ordenada de tubos unidirecionais, como descrita por BECK, et al., (1992). Os picos de difração (100), (110), (200), (210), (300) e a elevada intensidade para pico 100 indicam que a estrutura do MCM-41 está muito bem organizada.

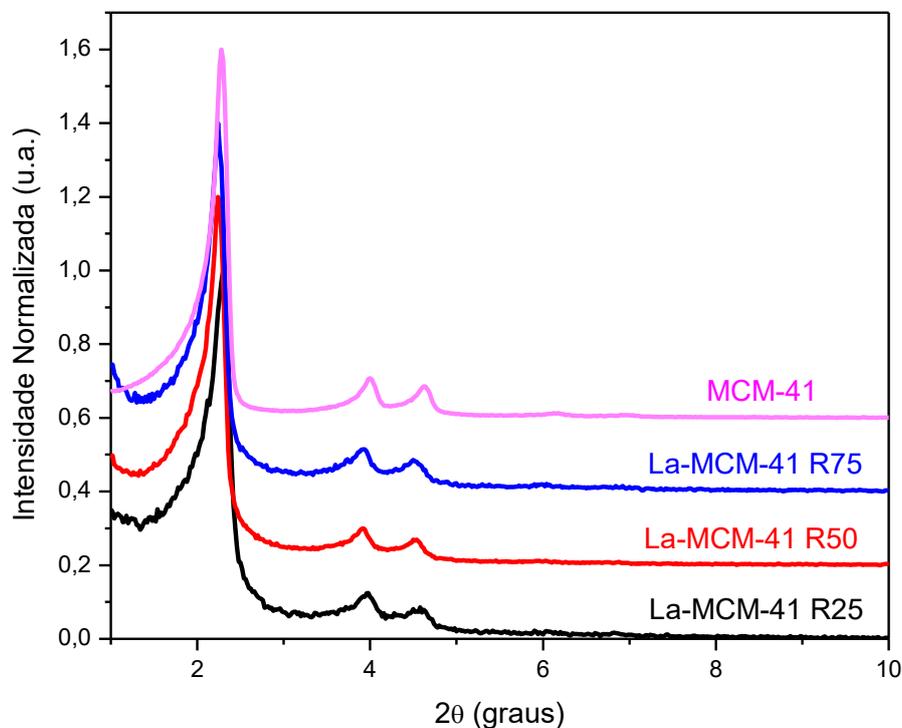
Figura 23- Difratograma de raios-X a baixo ângulo para o MCM-41 calcinado.



Os difratogramas de raios-X para as amostras modificadas com lantânio são mostrados na Figura 24. Com base na medida percebeu-se que os La-MCM-41, apresentam os picos característicos da estrutura hexagonal. Esse resultado sugere que a inserção do La, não alterou de forma significativa a estrutura típica do MCM-41, visto que são observados os picos de difração referentes aos índices de Miller (100) (110) e (200) para todas as amostras modificadas. Esses resultados estão em consonância com trabalhos publicados por KUANG et al., (2001); SOUZA et al., (2011) e SUBHAN et al., (2012), que também sintetizaram La-MCM-41. O comportamento dos difratogramas para as amostras modificadas com lantânio são praticamente iguais, tal resultado corrobora com a razão Si/La obtida por FRX (ver Tabela 6). Os dados das distâncias

interplanares e o parâmetro mesoposo (a_0) confirmam os resultados discutidos, pois não houve grandes variações deste parâmetro, conforme disposto na Tabela 8.

Figura 24 - Difratoograma de raios-X a baixo ângulo para o MCM-41 e La-MCM-41 nas razões Si/La 25, 50 e 75 calcinados.

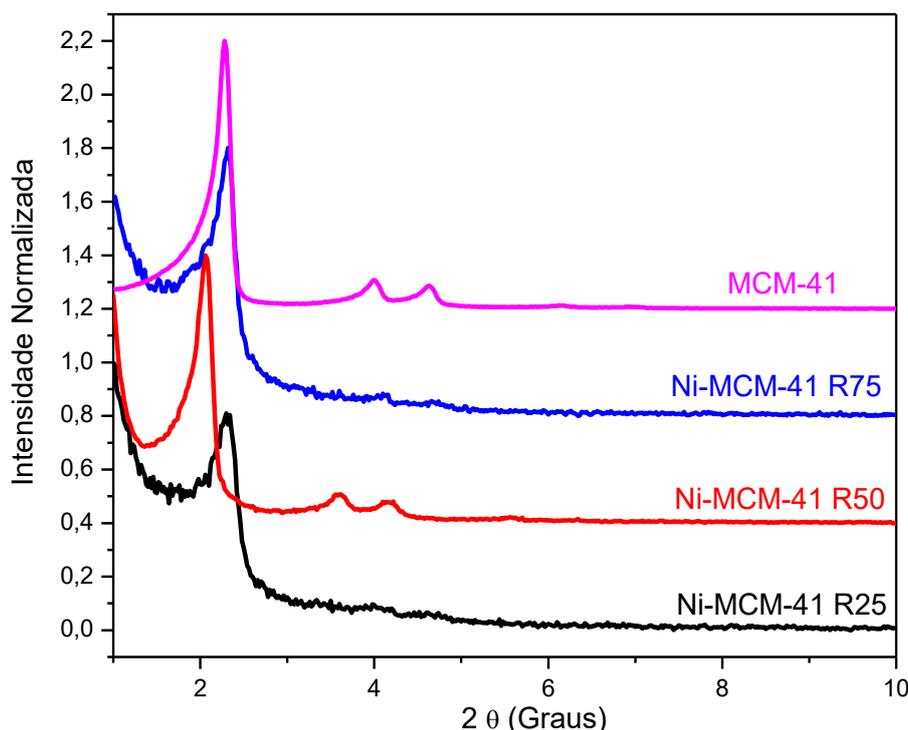


Os difratogramas de raios-X para as amostras modificadas com níquel são mostrados na Figura 25 e os dados de distância interplanar e parâmetro mesoporoso encontram-se na Tabela 8.

A variação da razão Si/Ni provocou mudanças no comportamento do DRX quando comparado ao MCM-41. Pôde-se observar que os materiais com razão 25 e 75 mostraram maior similaridade ao DRX do MCM-41, exceto a diminuição da intensidade dos picos 110 e 200. Esse resultado indica que pode ter ocorrido uma desorganização da estrutura para estes materiais, porém, a estrutura hexagonal foi mantida, como indicado pela presença do pico 100. Para o Ni-MCM-41 R50, notamos um leve deslocamento para os picos 100, 110 e 200, para esquerda, o que ocasionou um aumento na distância interplanar e, conseqüentemente, no parâmetro mesoporoso, conforme observado na Tabela 8. Esse deslocamento é induzido pelo maior tamanho do átomo de níquel (Ni^{2+} Raio iônico, 69 pm) em relação aos átomos de silício (Raio do íon Si^{4+} , 26 pm), tal fato normalmente é atribuído à incorporação de átomos de Ni em estruturas de sílica de acordo com a literatura (LIU et al., 2009; QIN et al., 2015).

Os resultados DRX obtidos para amostras Ni-MCM-41 corroboram com o resultado detectado no FRX (Tabela 6), no qual a maior porcentagem de níquel foi obtida para a amostra Ni-MCM-41 R50 (1,27%) seguida das demais amostras que apresentam cerca de 0,8% de níquel. Assim, a maior quantidade de Ni para a amostra Ni-MCM-41 R50, provavelmente, causou a distorção na rede e levou ao deslocamento observado no DRX.

Figura 25- Difratoograma de raios-X a baixo ângulo para o MCM-41 e Ni-MCM-41 nas razões Si/Ni 25, 50 e 75 calcinados.

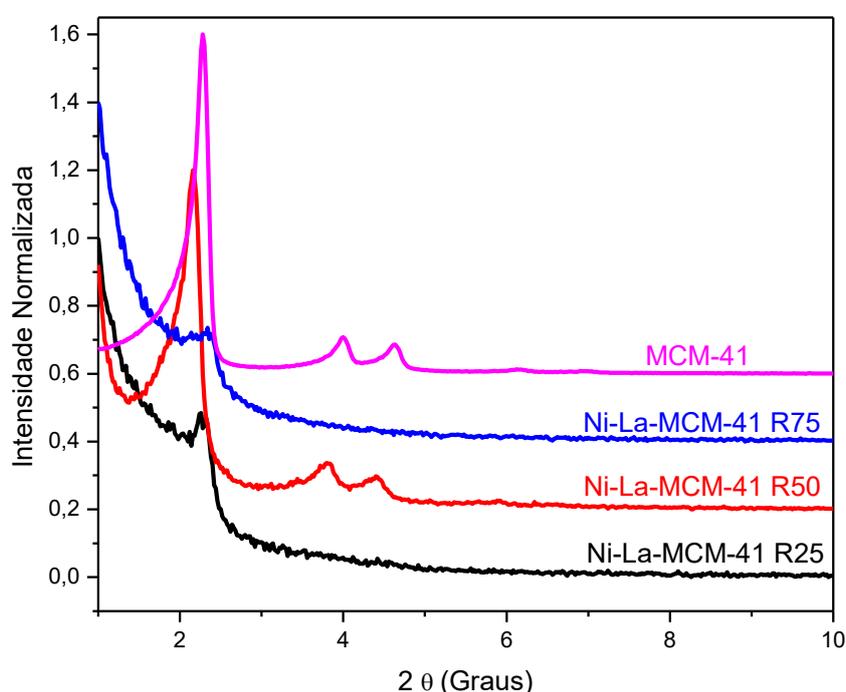


Os difratogramas de raios-X para as amostras modificadas simultaneamente com lantânio e níquel são mostrados na Figura 26 e os dados de distância interplanar e parâmetro mesoporoso encontram-se na Tabela 8.

O Ni-La-MCM-41 nas razões R25 e R75 foram os materiais que apresentaram a maior desorganização na estrutura, isso fica claro, devido ao quase desaparecimento total do pico 100. Tal fato pode estar relacionado com a quantidade de metal detectada pelo FRX, visto que para estas amostras, foram inseridas quantidades bem maiores de metais. Como consequência a estrutura se mostrou muito mais desorganizada em relação ao MCM-41, este comportamento também foi observado por SUBHAN et al., (2012) trabalhando com La-MCM-41 e LIU et al., (2009) e QIN et al., (2015) com Ni-MCM-41 em razões de Si/Ni e Si/La parecidas.

O Ni-La-MCM-41 R50 apresentou comportamento semelhante ao material Ni-MCM-41 R50, em relação ao deslocamento dos picos. Em função da amostra, conter os dois metais, o níquel presente contribuiu para o deslocamento dos picos 100, 110 e 200 para a esquerda em consequência do maior raio iônico em relação ao silício. Tal fato também ocasionou a alteração na distância interplanar e a modificação do parâmetro de rede, porém em menor intensidade. Isso se deu, provavelmente, em função da presença do lantânio no material, que pode ter contribuído para uma menor distorção da rede.

Figura 26- Difratoograma de raios-X a baixo ângulo para o MCM-41 e Ni-La-MCM-41 nas razões Si/NiLa 25, 50 e 75 calcinados.



Em resumo, o DRX indica que os materiais modificados com lantânio não sofreram grandes alterações mediante a alteração da razão Si/La em comparação com o MCM-41. Já a inserção de maior quantidade de níquel no Ni-MCM-41 R50 causou deslocamento nos picos 100, 110 e 200, indicando uma possível substituição isomórfica de átomos de silício por Ni na rede silícica e ou deposição desse metal no material. No Ni-La-MCM-41 R25 e 75 os resultados indicaram que a quantidade de metais inseridos levou a quase destruição da estrutura dos materiais.

Com os resultados de DRX, calculamos os valores dos parâmetros de rede para o arranjo hexagonal do MCM-41 e dos materiais modificados com lantânio e níquel, os resultados são apresentados na Tabela 8.

Os resultados do parâmetro de rede para os catalisadores La-MCM-41 mostram-se bem próximos entre si, o que já era esperado, visto que a quantidade de metal detectada por FRX foram bem próximas entre as amostras, porém quando comparados com os do MCM-41, uma leve modificação pode ser detectada, podendo estar relacionada com a substituição de átomo de Si por átomos de La na rede e/ou a desorganização dos materiais.

Os catalisadores modificados apenas com níquel (Ni-MCM-41) apresentaram valores de parâmetro de rede diferentes, visto que a posição do pico (100) mudou conforme a razão Si/Ni. Para as amostras R25 e R75 os valores ficaram muito próximos do MCM-41, em função do posicionamento do pico 100. Esse resultado sugere que a menor quantidade de níquel detectada por FRX, pode não ter causado grandes modificações na estrutura destes materiais. Já para amostra Ni-MCM R50 ocorreu um aumento do parâmetro mesoporoso, o que pode indicar a presença do níquel na rede do material como discutido anteriormente.

O parâmetro mesoporoso para as amostras modificadas com lantânio e níquel durante a síntese (Ni-La-MCM-41) não foi calculado para as razões 25 e 75, devido à, praticamente, destruição do pico 100, visto que a inserção dos dois metais, durante a síntese, causou maior desorganização do material. O aumento do a_0 , para amostra Ni-La-MCM-41 R50 é explicado pelo mesmo motivo do aumento para amostra Ni-MCM-41 R50.

Tabela 8 - Parâmetros para o arranjo hexagonal mesoporoso do MCM-41 e amostras modificadas com níquel e lantânio nas razões 25, 50 e 75 calcinados.

Amostras	Índice (hkl)	2 θ	d ₍₁₀₀₎ (nm)	a ₀ (nm)
MCM-41	100	2,28	3,87	4,47
La-MCM-41 R25	100	2,30	3,84	4,43
La-MCM-41 R50	100	2,24	3,94	4,55
La-MCM-41 R75	100	2,24	3,94	4,55
Ni-MCM-41 R25	100	2,30	3,84	4,43
Ni-MCM-41 R50	100	2,06	4,29	4,95
Ni-MCM-41 R75	100	2,32	3,81	4,40
Ni-La-MCM-41 R25	-	-	-	-
Ni-La-MCM-41 R50	100	2,16	4,09	4,72
Ni-La-MCM-41 R75	-	-	-	-

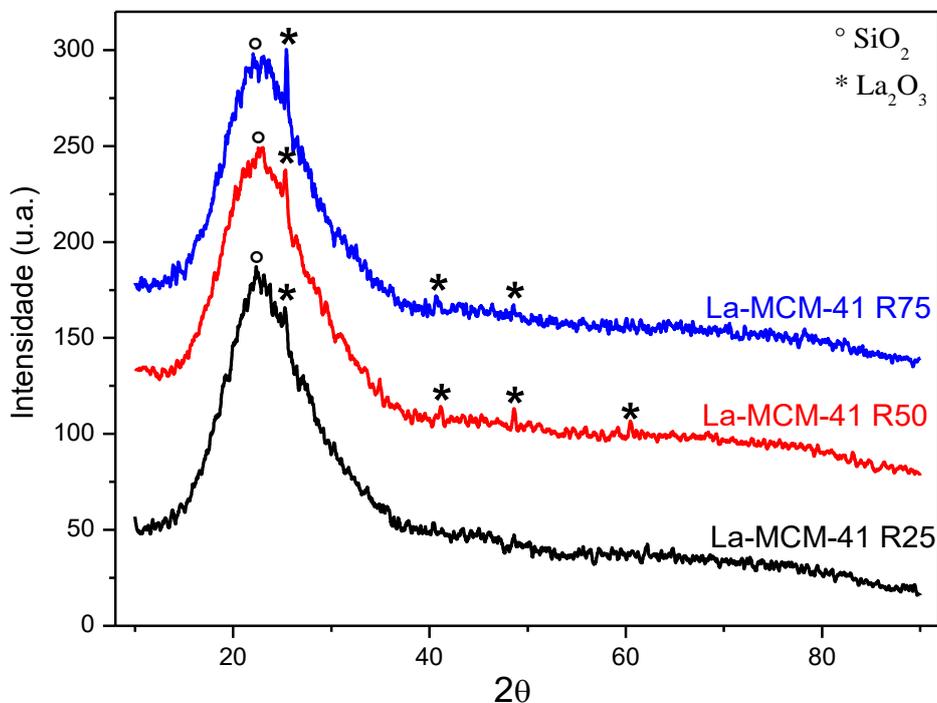
Para uma análise mais aprofundada do comportamento dos metais na estrutura do MCM-41, realizou-se a difração de raios-X a alto ângulo para identificar possíveis fases cristalinas provenientes da oxidação dos metais o que indicaria a presença dos metais depositados no interior desses materiais.

Na Figura 27 é mostrado o difratograma de raios-X a alto ângulo para as amostras calcinadas modificadas com lantânio em diferentes razões.

O pico indicado por ($^{\circ}$) é referente à fase amorfa de sílica. Os picos indicados por (*) indicam a presença de óxido de lantânio (La₂O₃). Os picos foram indexados como a fase hexagonal pura (P3⁻m1 (164), ID: 05-0602 International Center for Diffraction Data) de La₂O₃ com constantes de rede a = 3.397 Å e C = 6,129 Å. (HU et al., 2007; SUBHAN et al., 2012). A pequena intensidade dos picos pode estar relacionada com a grande quantidade de óxido de silício em relação ao óxido de lantânio, tal fato pode ter mascarado os picos, fazendo que a intensidade fosse menor. Deve-se ressaltar que essa baixa intensidade pode ser devido ao caráter prevalentemente amorfo da amostra, o que pode ter mascarado a intensidade dos picos cristalinos. A leve modificação do parâmetro de rede e a identificação de fases relativas ao óxido de lantânio sugerem que o lantânio pode estar presente nos materiais de diferentes formas

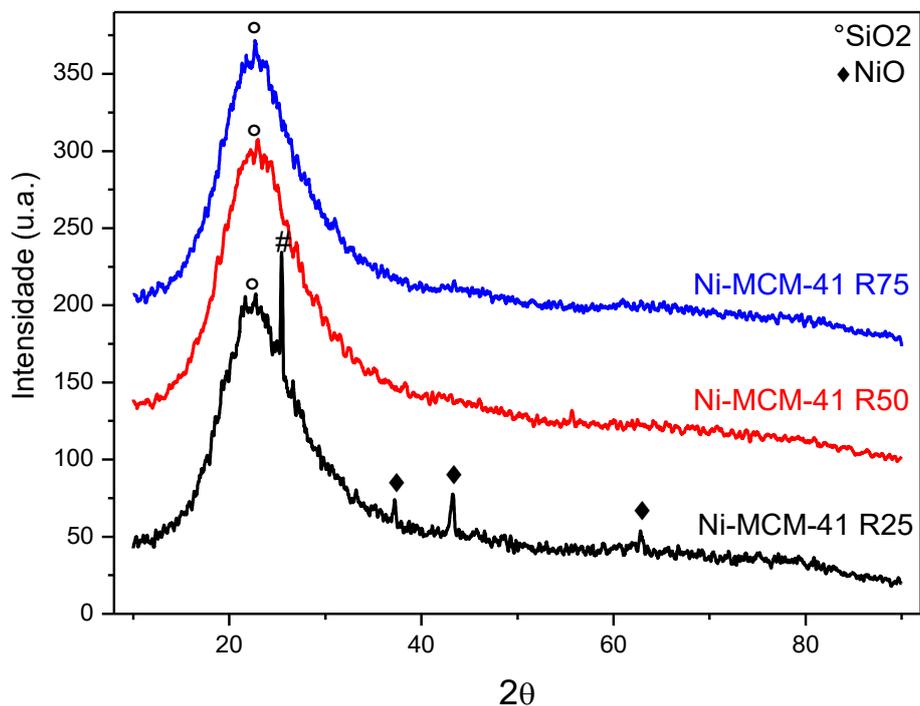
(na rede e na superfície externa e interna), esse comportamento, também, foi observado por ZHAN et al., (2008).

Figura 27- Difratoograma de raios-X em alto ângulo para o La-MCM-41 calcinado nas razões Si/La 25, 50 e 75.



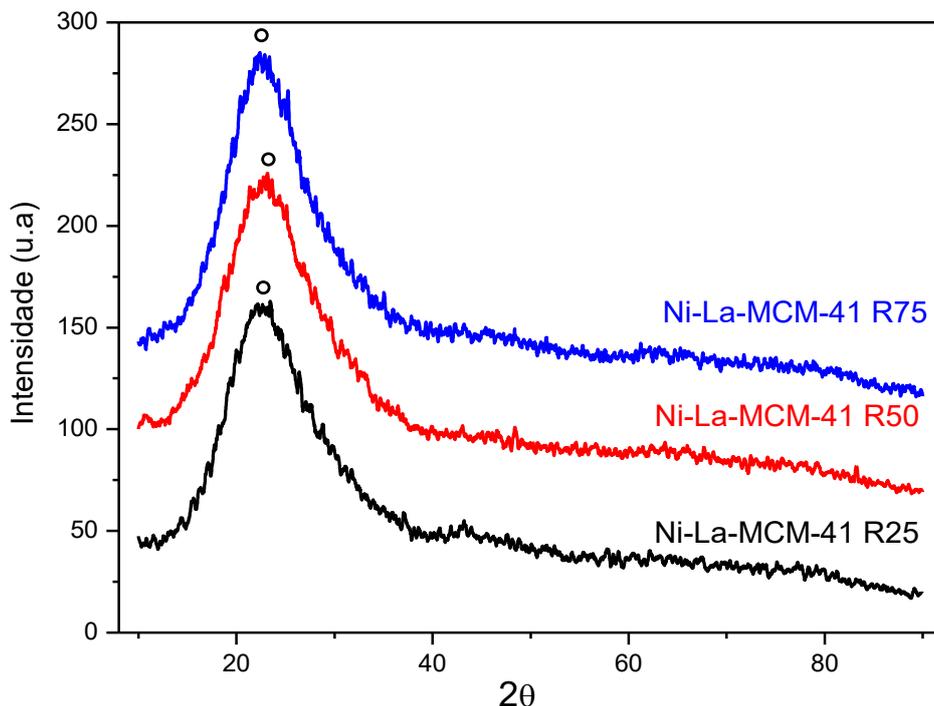
Para as amostras modificadas apenas com níquel, na faixa de ângulo de 10 a 90° foram observados os picos referentes ao óxido de níquel (NiO) indicado por (♦) e a fase referente sílica amorfa indicado por (°). O pico próximo a 25,44° representado por (#), não foi identificado. Os picos referentes ao óxido de níquel foram identificados conforme a biblioteca *International Center for Diffractional Data (JCPDS)* (Registro JCPDS: 9009687). Na amostra Ni-MCM-41 R25 foram observados picos (2θ) em 37,25°; 43,29° e 62,88°. A presença dos picos do óxido de níquel na difração a alto ângulo é um indicativo de que parte do metal foi inserido na rede do MCM-41 e outra parte ficou disperso na área externa ou interna dos tubos que formam os poros do MCM-41 após a calcinação (LIU et al., 2009). Esse resultado corrobora com o resultado do parâmetro de rede, visto que não houve mudança significativa para esta amostra.

Figura 28- Difratoograma de raios-X a alto ângulo para o Ni-MCM-41 calcinado nas razões Si/Ni 25, 50 e 75.



Para os materiais Ni-La-MCM-41 (ver Figura 29) não foi identificado picos referentes aos óxidos de lantânio ou níquel, isso pode estar relacionado com o caráter amorfo da sílica, que pode ter contribuída para o mascaramento dos picos referente a possíveis óxidos formados, já que os resultados de FRX mostraram maiores quantidades de metais nessas amostras.

Figura 29- Difratoograma de raios-X a alto ângulo para o Ni-La-MCM-41 calcinado nas razões Si/ Ni La 25, 50 e 75.



Os DRX a alto e baixo ângulo juntamente com os dados da distância interplanar e parâmetro mesoporoso, indicaram que dependendo da razão Si/M e dos metais utilizados na modificação do MCM-41, os materiais podem apresentar diferentes comportamentos mediante as técnicas utilizadas até aqui. Podê-se perceber que os sais precursores de níquel e lantânio estão se transformados em óxidos durante a calcinação podendo estar depositados, tanto no interior dos poros, como na área externa dos tubos conforme foi sugerido no DRX a alto ângulo. Vale salientar que a localização dos óxidos metálicos, pode influenciar diretamente nas propriedades texturais e morfológicas de cada material, bem como na sua atividade catalítica.

5.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

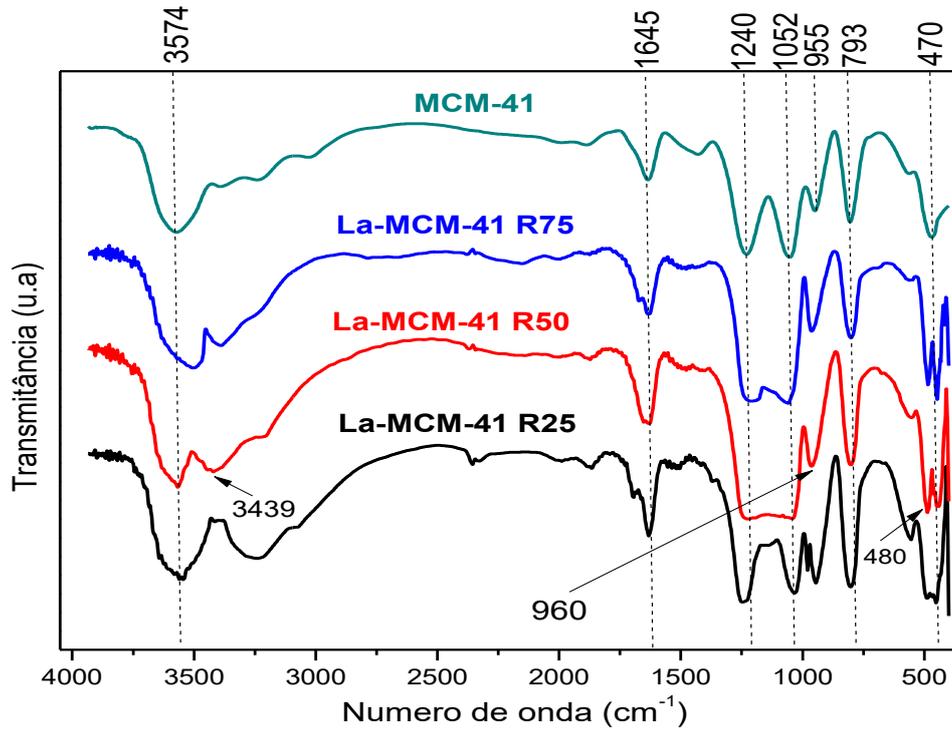
Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram realizados no intervalo de 400-4000 cm^{-1} para o MCM-41 e os materiais modificados com níquel e lantânio. A medida foi realizada com o objetivo de identificar as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura das peneiras moleculares do MCM-41 e dos materiais modificados com níquel e lantânio.

Os espectros obtidos para todas as amostras modificadas com lantânio são apresentados na Figura 30 e as atribuições para cada vibração e estiramento está apresentado na Tabela 9.

Os materiais contendo lantânio apresentaram as bandas características para as fases de silício e oxigênio, bem como vibrações em 480 cm^{-1} , 960 cm^{-1} e em 3439 cm^{-1} . Segundo ALVES (2010), a presença de heteroátomos inseridos na estrutura da MCM-41 pode ser evidenciada pela banda próximo a 963 cm^{-1} no espectro. SUBHAN et al., (2012) ao sintetizarem La-MCM-41 observaram uma vibração fraca próximo a 963 cm^{-1} , os autores dizem que esta vibração pode estar relacionada a presença de lantânio na rede do MCM-41 levando a vibrações assimétricas de estiramento de Si-O, Si-O-La. Eles atribuíram à banda próxima de 3437 cm^{-1} , a vibração La-OH, visto que o lantânio pode interagir com grupos Si-OH na superfície. A banda próxima de 480 cm^{-1} , provavelmente, está relacionada à presença do lantânio no material, visto que essa banda não é observada para o MCM-41. Esse mesmo pico aparece nos trabalhos de SUBHAN et al., (2012) e NASCIMENTO (2016) em amostras contendo La, no entanto não foi identificado nestes trabalhos a que vibração se deve o pico.

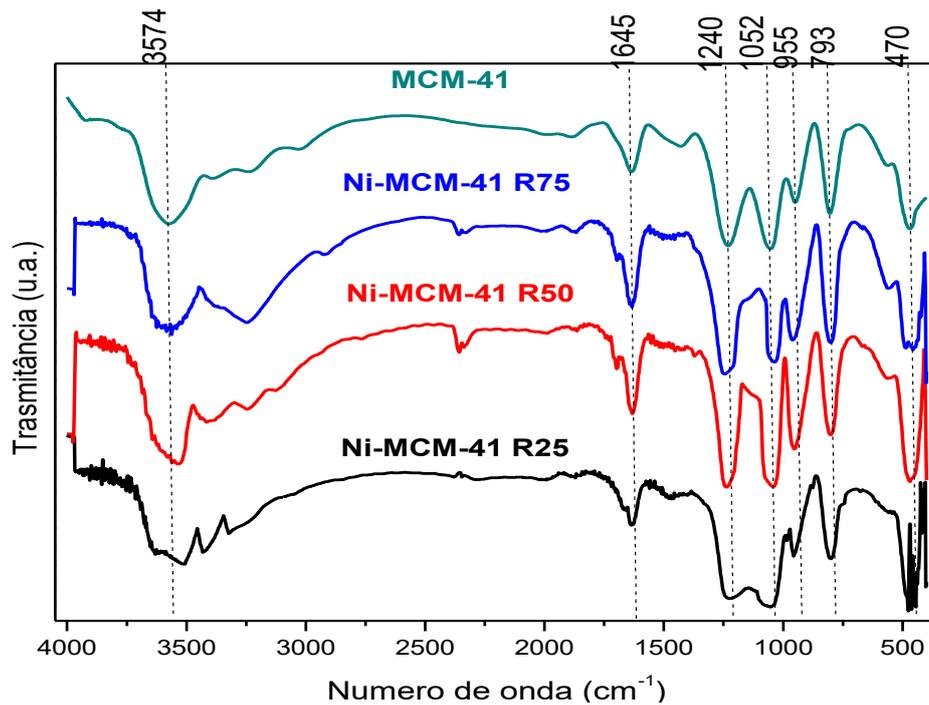
Os resultados indicam que o lantânio detectado pela técnica de FRX, pode estar tanto na forma de óxido depositado nas superfícies, conforme mostrando no DRX a alto ângulo, como na rede indicado pelas vibrações do FTIR. Entretanto, as técnicas utilizadas neste trabalho não permitem afirmar, quanto do metal está na forma de óxido depositado na superfície e quanto está na rede substituindo átomos de silício, por que as mesmas não são quantitativas.

Figura 30- Espectros de infravermelho para o MCM-41 e para os materiais modificados com lantânio em diferentes razões de Si/La.



Os espectros para os materiais modificados com níquel em diferentes razões durante a síntese são apresentados na Figura 31.

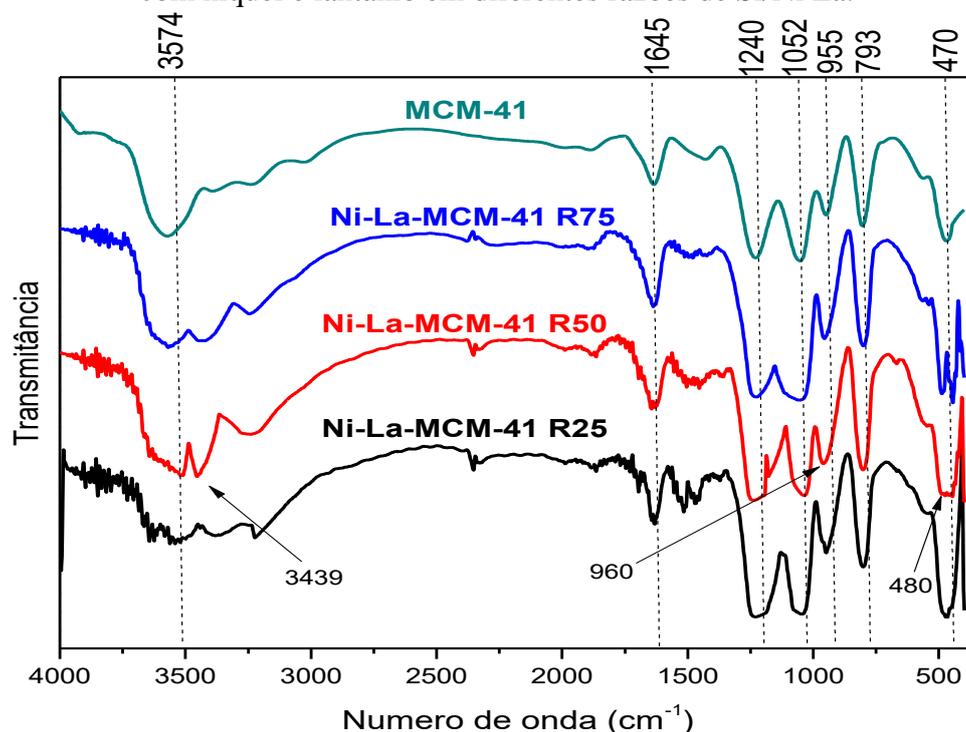
Figura 31- Espectros de infravermelho para o MCM-41 e para os materiais modificados com níquel em diferentes razões de Si/Ni.



Segundo WANG, et al., (2013) um fator que pode indicar a presença de níquel na rede de sílica é a diminuição da intensidade dos picos de vibração próximos a 960, 804 e 467 cm^{-1} . As bandas citadas são observadas em todos os espectros de FTIR, entretanto não se detectou à diminuição da intensidade, isso se deu, provavelmente, por problemas de homogeneização da amostra na preparação da pastilha e, principalmente, devido ao fato da análise não ter sido realizada de forma quantitativa.

Os espectros de infravermelho para as amostras Ni-La-MCM-41 são mostradas na Figura 32.

Figura 32- Espectros de infravermelho para o MCM-41 e para os materiais modificados com níquel e lantânio em diferentes razões de Si/Ni La.



As amostras sintetizadas com a presença dos dois metais simultaneamente apresentaram basicamente os mesmos picos que as amostras com os metais individuais, incluindo os picos que caracterizam a inserção, tanto de lantânio, como de níquel, ou seja, as bandas em 480 cm^{-1} , 960 cm^{-1} 3439 cm^{-1} .

Tabela 9- Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições para todos os materiais sintetizados.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
3574	Estiramento dos grupos hidroxilas, ou seja, do O–H dos grupos Si – OH
3439	Vibração de grupos La-OH; Si-OH
1645	Vibração referente a interação da água com a superfície
1240	Estiramento assimétrico da ligação Si-O
1052	Vibrações nos tetraedros de sílica (Si-O-Si)
960	Vibrações assimétricas de estiramento de Si-O, Si-O-La
955	Vibração da ligação Si – OH ou Si – O ⁻
793	Estiramento simétrico da ligação Si-O
480	Vibração não atribuída.
470	Estiramento assimétrico da ligação Si-O ⁻

As atribuições das bandas visualizadas estão em consonância com trabalhos desenvolvidos por pesquisadores que também sintetizaram materiais com os metais utilizados neste trabalho (ALVES, 2010; SUBHAN et al., 2012; QIN, 2015; NASCIMENTO, 2016).

5.1.5 Adsorção/dessorção de Nitrogênio (N₂)

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada com o intuito de avaliar as propriedades texturais, tanto do MCM-41, quanto dos materiais modificados com níquel e lantânio durante a síntese. Na Figura 33 é apresentada a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o MCM-41.

Para o MCM-41, a baixas pressões ocorre um aumento do volume adsorvido referente aos sítios energéticos presentes no material e em pressões relativas próximas de 0,1 ocorre a formação da monocamada de N₂. Neste ponto, a área específica é calculada pela equação de BET. Sobre a monocamada, vão se desenvolvendo multicamadas até a ocorrência de um aumento repentino íngreme da quantidade de nitrogênio adsorvido (pressão relativa próxima de 0.28), devido à condensação capilar, sendo essa região chamada de zona de condensação capilar, na qual os poros ficam

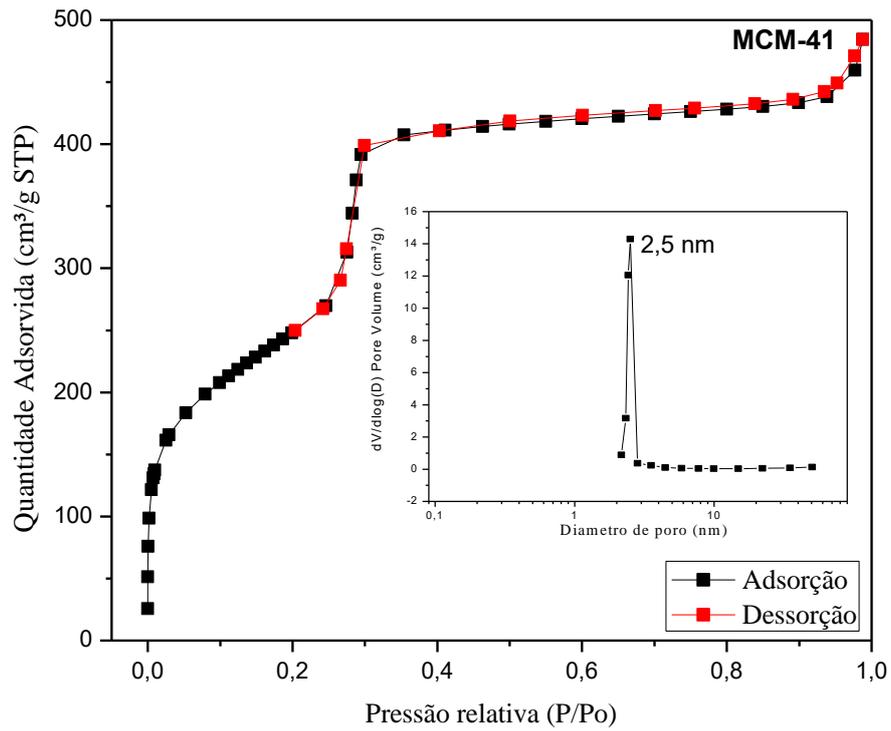
totalmente preenchidos. Os volumes adsorvidos a altas pressões relativas (acima de 0.9) são o resultado do preenchimento de poros maiores e espaços interparticulares na estrutura de sílica.

Segundo a IUPAC (THOMMES et al., 2015) o material mesoporoso do tipo MCM-41 apresenta isoterma do tipo IV e histerese do tipo H1. A isoterma de adsorção obtida para o MCM-41 foi tipo IV(b), e não apresentou histerese. Isso ocorre devido à estreita faixa de diâmetro de poros (cerca de 2 a 2,8 nm) presente no material, o que torna a isoterma de adsorção completamente reversível como foi reportado no ano de 2015 pela IUPAC (THOMMES et al., 2015).

A maioria das isotermas obtidas para o MCM-41 apresentam histerese do tipo H1 (Subhan et al, 2012; SCHWANKE et al., 2016), entretanto a isoterma IV(b) obtido no trabalho para o MCM-41 puro, também é relatada na literatura para materiais com distribuição de poros estreita (LEHMANN et al., 2012 e THOMMES et al., 2015).

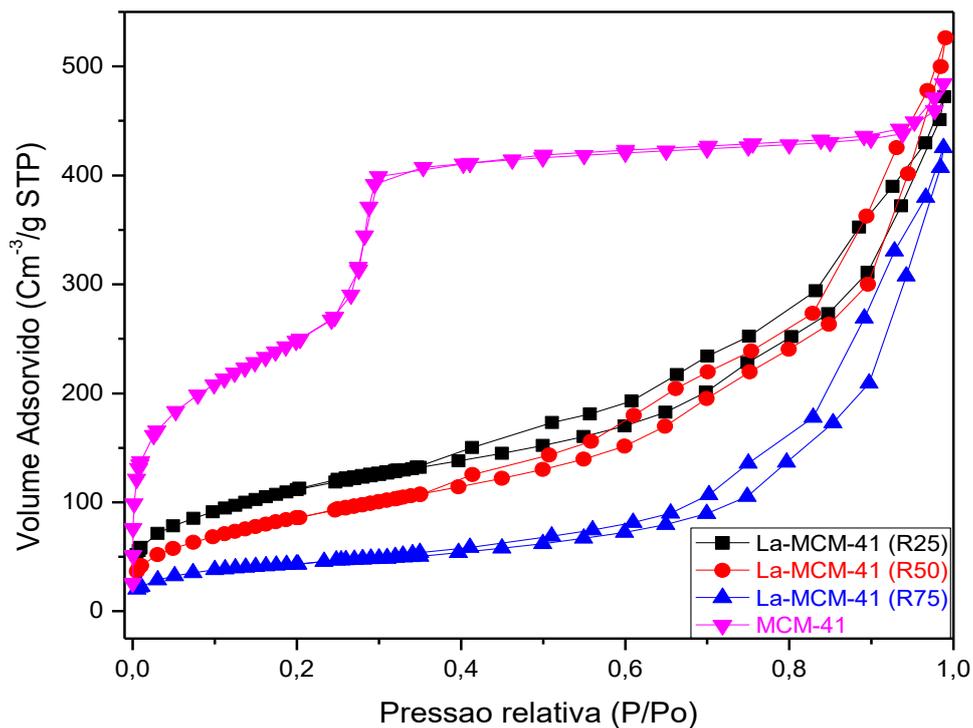
Com base na isoterma de adsorção nota-se que a condensação capilar ocorre entre 0,24 – 0,30 faixa estreita de pressão, na qual ocorre o aumento brusco da quantidade adsorvida indicando que a distribuição de poros é uniforme em todo o material. Esse resultado é confirmado pela estreita distribuição de poro, que está entre 2 e 2.8 nm com valor médio de 2,5 nm para o MCM-41 puro. Esse resultado já era esperado, visto que as isotermas de tipo IV(b) sem a presença de histerese são obtidas apenas para materiais com poros estreitos (THOMMES et al., 2015). Este material apresentou área específica de cerca $905 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e considerável volume de poro ($0.707 \text{ cm}^3/\text{g}$). Esse resultado de área específica e volume total de poros são semelhantes aos trabalhos encontrados na literatura (SCHWANKE, 2012; SCHWANKE et al., 2016).

Figura 33- Isoterma de adsorção para a peneira molecular MCM-41.



As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os materiais modificados com níquel e lantânio são apresentados nas Figuras 34, 35 e 36.

Figura 34- Isoterma de adsorção para o MCM-41 e para os materiais La-MCM-41 em diferentes razões de Si/La.



De modo geral, ao analisar as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K notou-se que a incorporação dos metais durante a síntese do MCM-41 mudou totalmente o perfil da isoterma de adsorção para todas as amostras, quando comparado ao MCM-41, isso fica evidenciado pelo pouco volume adsorvido a baixas pressões (próximo de 120 cm³ /g), esta baixa adsorção, provavelmente, ocorre pelo fato dos poros estarem totalmente ou parcialmente obstruídos pelos óxidos metálicos formados, o que é coerente com o tamanho dos poros e com os resultados de DRX e FRX que indicam a presença de óxidos depositados na estrutura. Neste sentido, não é observada nenhuma relação entre a adsorção de nitrogênio e as razões de Si/Metal usadas, indicando que o metal está inserido no material aleatoriamente (na rede e nos espaços), sem que o aumento da razão implique num aumento de adsorção. Isso pode ser interpretado como sendo resultado de dois fenômenos concorrentes: 1- a inserção do metal na rede deforma a estrutura e aumenta os espaços disponíveis para deposição. 2- a deposição do metal no interior dos poros ocupa espaço e diminui a adsorção. Como os fenômenos são concorrentes e não se pode determinar qual prevalece em função da razão usada, tem-se uma aleatoriedade geral nos resultados das amostras modificadas.

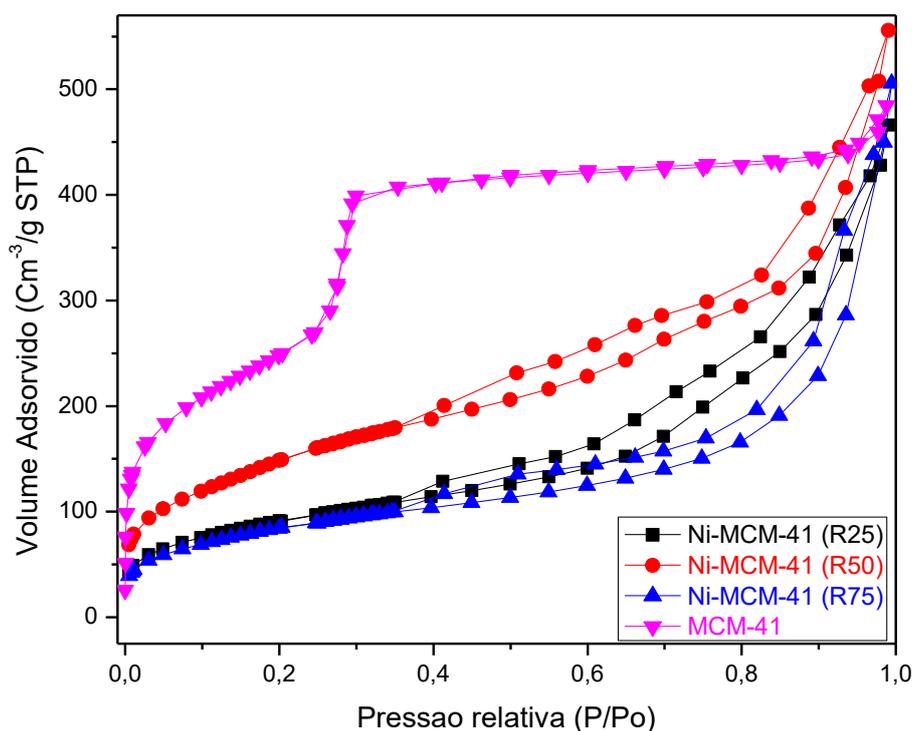
Confirmando essa suposição, também não é observada a zona de condensação capilar indicando o preenchimento dos poros. Esse resultado sugere que quantidade de nitrogênio adsorvido foi tão pequena que não se nota o aumento brusco de volume adsorvido. Esse comportamento, provavelmente, ocorreu devido à presença dos óxidos metálicos na superfície externa dos tubos do MCM-41, o que contribuiu para diminuição do volume adsorvido. Neste caso, a maior parte do volume de nitrogênio foi adsorvido em pressões relativamente maiores, no qual ocorre o preenchimento de poros de tamanhos maiores e dos espaços interparticulares resultantes da desorganização da estrutura dos materiais modificados.

As isotermas de adsorção para os materiais modificados apenas com lantânio são mostradas na Figura 34. Percebe-se que as isotermas apresentam volumes de adsorção diferentes na área referente aos mesoporos em função das diferentes razões de Si/La adotadas, apesar da quantidade de metal detectado por FRX ser praticamente a mesma (cerca de 2%) em todos os materiais com lantânio. As isotermas sugerem que o óxido de lantânio, pode estar disperso, tanto na superfície dos materiais, como obstruindo de forma parcial os poros e seu interior, resultando em diferentes volumes adsorvidos na região de mesoporoso da isoterma. Em contrapartida, a obstrução dos

poros não resultou em alterações significativas no parâmetro mesoporoso, nem no difratograma de raios-X a baixo ângulo, pois o comportamento do difratograma foi semelhante ao do MCM-41, em todas as razões Si/La como mostrado na Figura 25.

As isotermas de adsorção para os materiais modificados apenas com níquel são mostradas na Figura 35. Percebemos que as isotermas apresentaram diferentes volumes de adsorções na região de mesoporos. Os materiais R25 e R75 apresentaram menores volumes adsorvidos, tal comportamento corrobora com os DRX a baixo ângulo, visto que os materiais em questão apresentaram maior desorganização quando comparado com o MCM-41 e Ni-MCM-41 R50. Em contrapartida, o Ni-MCM-41 R50 apresentou maior volume adsorvido na mesma região, essa característica provavelmente se deu em função da melhor organização estrutural nesse material mostrado no DRX a baixo ângulo.

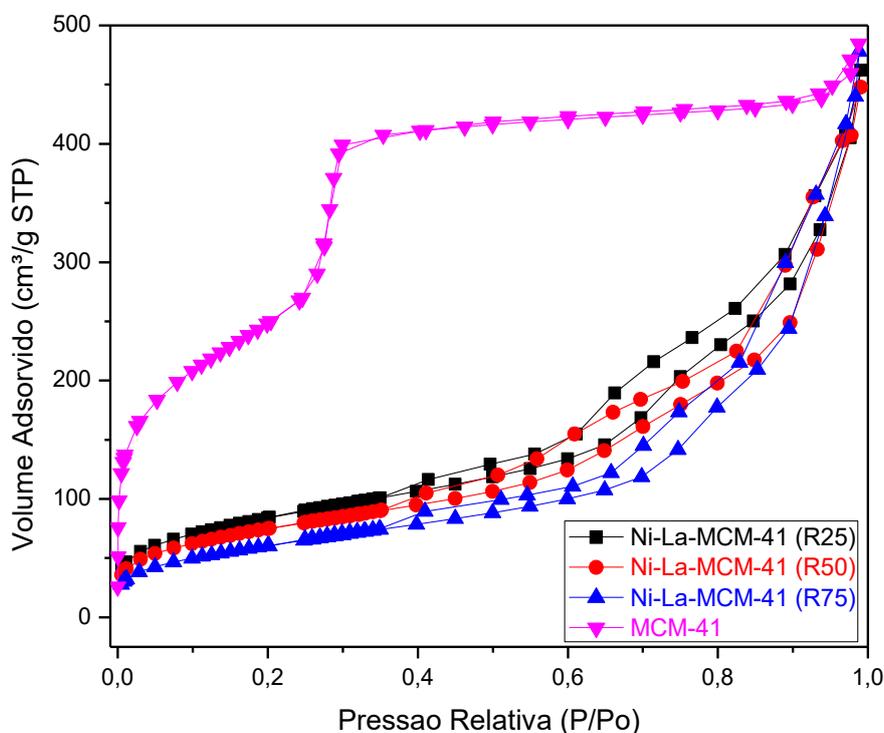
Figura 35- Isoterma de adsorção para o MCM-41 e para os materiais Ni-MCM-41 em diferentes razões de Si/Ni.



As isotermas de adsorção para os materiais modificados com níquel e lantânio são mostradas na Figura 36. As isotermas de adsorção para os materiais Ni-La-MCM-41 apresentaram comportamentos semelhantes, incluindo o Ni-La-MCM-41 R50, que apresentou melhor organização em relação aos demais materiais. Esse fato,

provavelmente, está relacionado a presença dos dois fenômenos concorrentes já discutidos para o caso das amostras com Ni inserido.

Figura 36- Isoterma de adsorção para o MCM-41 e para os materiais Ni-La-MCM-41 em diferentes razões de Si/Ni La.



Os resultados de área específica para todas as amostras são apresentados na tabela 10. Ao analisar os resultados notou-se que em algumas amostras, as áreas caíram mais da metade quando comparado ao MCM-41, isso está diretamente ligada à quantidade de moléculas de nitrogênio adsorvidas na região da formação da monocamada no qual é calculada área específica (S_{BET}). A pequena quantidade de moléculas de N_2 adsorvidas está relacionada com bloqueio ou deposição dos óxidos metálicos na superfície interna e externa dos materiais que contribuíram para a queda na área específica (LIU et al., 2009; SUBHAN et al., 2012; WANG et al., 2013).

As amostras modificadas com lantânio apresentaram diferentes áreas específicas, apesar da mesma quantidade de lantânio detectada pelo FRX. A diferença nas áreas, provavelmente, está relacionado com a localização do óxido de lantânio na peneira molecular, que pode ter contribuído para a queda da S_{BET} de forma significativa em todas as amostras.

Os materiais modificados com níquel apresentaram diferentes áreas específicas, conforme mostrado na tabela 10. Os materiais com razões Si/Ni 25 e 75, apresentaram áreas específicas, muito próximas uma da outra, esses resultados corroboram com os resultados de FRX e com o DRX a baixo ângulo, visto que os difratogramas para essas amostras se mostram bem semelhantes, assim como a porcentagem de metal inserida e a razão Si/Ni. O Ni-MCM-41 R50, foi o material que apresentou maior área entre os materiais modificados, esse comportamento, provavelmente, se deu em função da entrada de níquel na rede do MCM-41, indicado pelo aumento da porcentagem de níquel, deslocamento para esquerda no DRX do pico 100 a baixo ângulo e pelo aumento do parâmetro mesoporoso (LIU et al., 2009; QIN et al., 2015).

Tabela 10- Resultados de áreas específicas para o MCM-41 e para os materiais modificados com níquel e lantânio em diferentes razões.

Amostra	Razão Si/Metal	S_{BET} (m² g⁻¹)
MCM-41	-	905
La-MCM-41	25	420
	50	332
	75	155
Ni-MCM-41	25	340
	50	573
	75	317
Ni-La-MCM-41	25	310
	50	279
	75	225

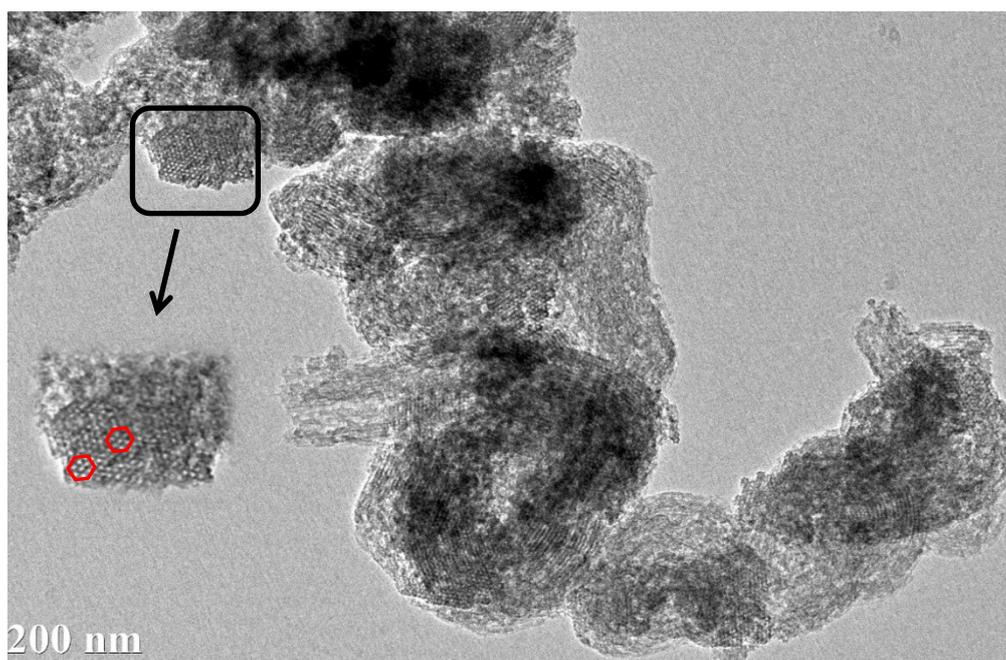
Os materiais modificados com níquel e lantânio apresentaram áreas distintas, porém, todas as áreas foram baixas conforme mostrado na Tabela 10, esses resultados estão relacionados com a deposição dos óxidos de lantânio e níquel do interior dos poros e na área externa dos materiais. O aumento do parâmetro mesoporoso indica que houve a incorporação do níquel na rede do Ni-La-MCM-41R50, entretanto, a sua área específica foi baixa, fato que não ocorreu para Ni-MCM-41 R50. Isso, provavelmente,

está relacionado à incorporação de La que não podendo se ligar a rede se depositou no interior do material. Esses resultados corroboram com as demais caracterizações descritas anteriormente.

5.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada de forma representativa, somente com a amostra La-MCM-41 R50 em função do custo e da indisponibilidade do aparelho na UERN e pelo fato de ter sido feita apenas para confirmar os resultados já indicados nas outras caracterizações. A análise foi realizada com o objetivo de entender melhor os resultados obtidos na adsorção/dessorção de N_2 , que indicariam que os poros estariam preenchidos ou obstruídos.

Figura 37- Imagem de micrografia eletrônica de transmissão para amostra La-MCM-41 R50 obtida ao longo do eixo [010].

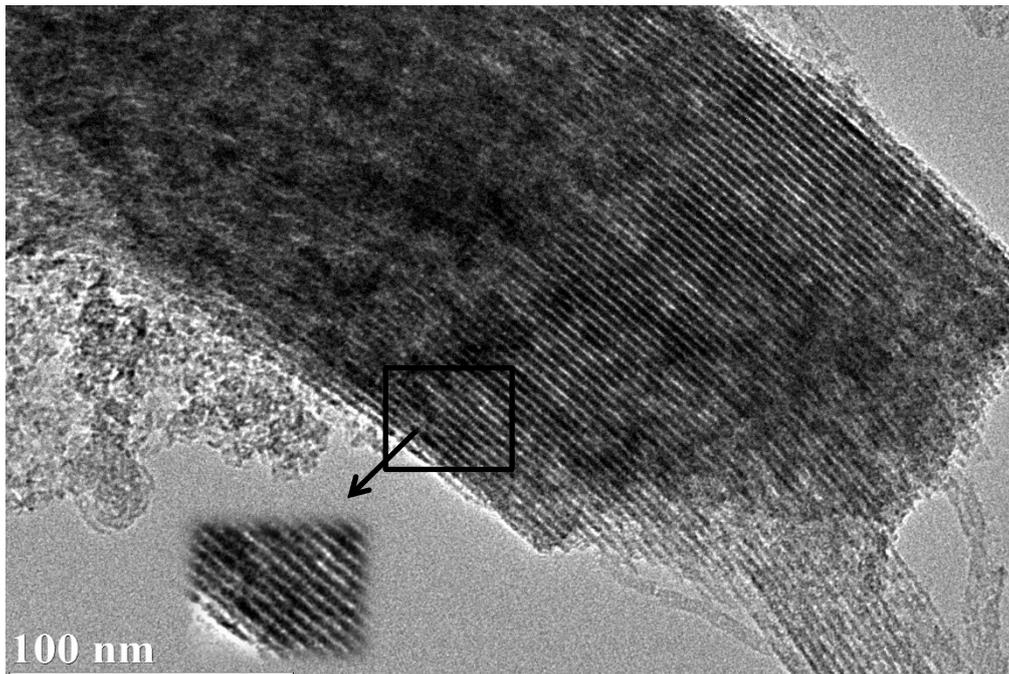


Ao analisar a micrografia disposta na Figura 37, percebe-se que de forma geral, o material se encontra com grande parte de seus poros obstruídos, provavelmente pelo óxido de lantânio formado. Na micrografia percebe-se que a entrada dos poros e a superfície interna dos tubos estão parcialmente obstruídas pelo óxido de lantânio, tal fato dificulta a visualização do arranjo hexagonal de tubos unidirecionais característicos da estrutura do MCM-41. Esse resultado corrobora com as isotermas de

adsorção/dessorção de N₂, visto que a quantidade de nitrogênio adsorvida diminuiu muito em relação ao MCM-41 não modificado. Apesar da obstrução parcial dos poros, foi possível observar a formação de alguns hexágonos provenientes de poros (SCHWANKE et al., 2016) não obstruídos pelo óxido de lantânio, conforme é mostrado no detalhe na Figura 37, tais imagens são semelhantes às encontradas por SUBHAN et al., (2012) e SILVA et al., (2015a).

Na Figura 38 observa-se nitidamente a extensão dos tubos do La-MCM-41R50, entretanto, alguns tubos não são contínuos, isso indica que o óxido de lantânio está tanto na área externa dos tubos quanto na área interna, entupindo os canais, explicando assim o comportamento das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. Segundo SILVA et al., (2015a) a introdução de terras raras na rede MCM-41 é um processo difícil, como consequência, os materiais resultantes possuem menor grau de organização e menor área superficial. Esse comportamento é resultado da grande diferença nos raios iônicos dos átomos de silício (Si⁴⁺ = 26 pm) e lantânio (La³⁺ = 122 pm). Os átomos de terras raras são mais volumosos e têm dificuldade em se ajustar nas posições da rede tetraédrica típica de MCM-41, formada por tetraedros SiO₂ (SILVA et al., 2015a). Essas discussões se confirmam com os resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas e justifica a formação do óxido de lantânio, já que o lantânio não conseguindo entrar na rede, se deposita nas superfícies do material e diminui as áreas superficiais.

Figura 38- Imagem de micrografia eletrônica de transmissão para amostra La-MCM-41 R50, imagem foi obtida ao longo da direção [001].

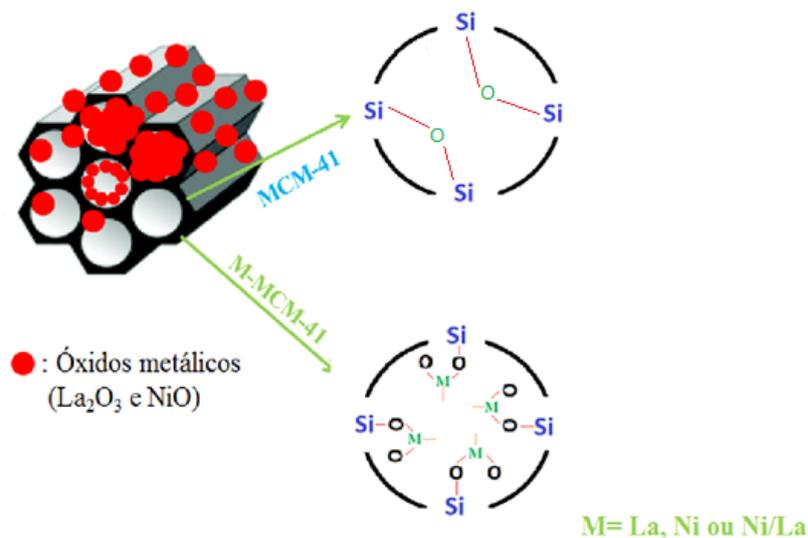


As caracterizações realizadas neste trabalho sugerem que os materiais modificados com níquel e lantânio foram sintetizados com sucesso e indicaram que o lantânio nos materiais La-MCM-41 está disposto no material de diferentes formas, seja na rede substituindo átomos de Si (indicado pelo leve aumento do parâmetro mesoporoso e pelas vibrações no FTIR), ou superfície externa e interna na forma de óxido de lantânio de acordo com DRX a alto ângulo e MET.

As amostras modificadas apenas com níquel apresentaram comportamento distinto. As análises físico-químicas indicaram que a pequena quantidade de metal detectada por FRX nas amostras Ni-MCM-41 R25 e 75, provavelmente, está disposta, principalmente, na superfície externa e interna dos tubos do material, conforme indicado pela diminuição da área superficial e a identificação das fases relativas ao óxido de níquel na amostra R25 no DRX a alto ângulo.

Em resumo, a Figura 39 mostra esquematicamente, como devem estar inseridos no material os metais usados.

Figura 39- Esquema representativo das possíveis formas que os metais estão inseridos nos materiais.



Fonte: Autoria Própria

Os resultados mais promissores foram obtidos para amostra Ni-MCM-41 R50, esse comportamento, provavelmente, está relacionado a uma maior substituição isomórfica de átomos de silício por níquel, conforme indicado pelo aumento do parâmetro mesoporoso, pela maior área superficial e maior volume adsorvido na isoterma.

As amostras Ni-La-MCM-41 R25 e 75 tiveram suas estruturas quase destruídas de acordo as caracterizações. Em contrapartida, a amostra Ni-La-MCM-41 R50 apresentou comportamento semelhante ao Ni-MCM-41 R50.

Vale salientar que diferentes propriedades físico-químicas podem influenciar diretamente no craqueamento do óleo de girassol, bem como na desoxigenação, conversão a hidrocarbonetos e a seletividade dos produtos resultante da pirólise rápida.

5.2. Craqueamento catalítico via termogravimetria (TG)

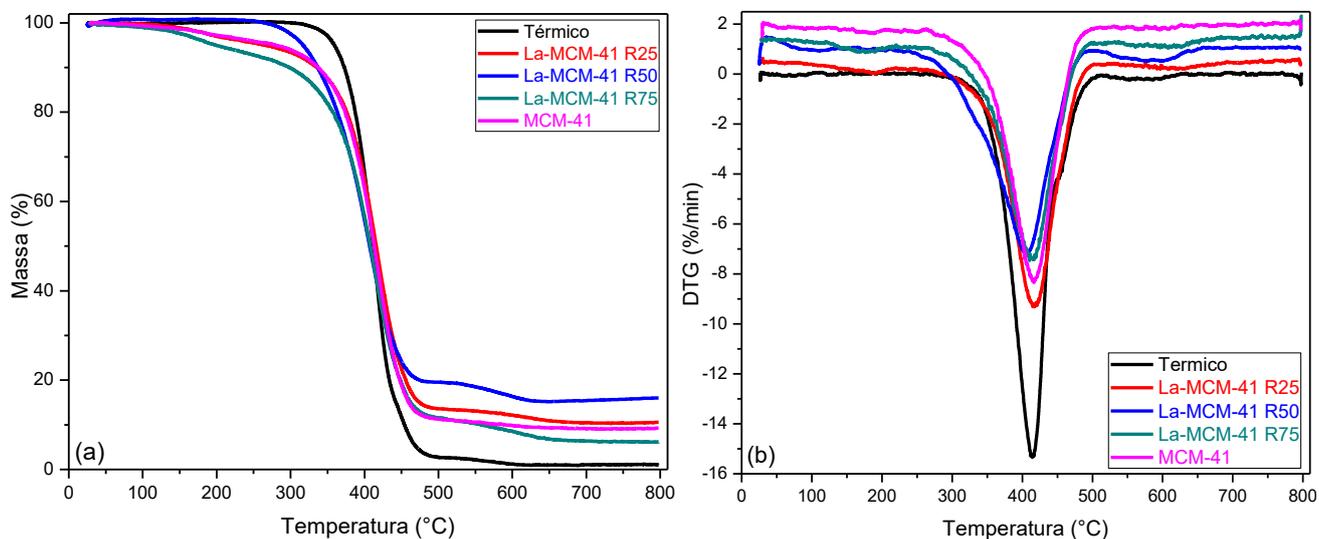
Todas as amostras sintetizadas foram usadas no craqueamento catalítico do óleo de girassol utilizando a termogravimetria. As amostras foram testadas com o intuito de avaliar suas respectivas atividades catalíticas no processo. As curvas termogravimétricas para o craqueamento térmico com o MCM-41 e os materiais modificados com níquel e lantânio são apresentadas nas Figuras 40, 41 e 42 e suas respectivas perdas de massa são mostradas na Tabela 11.

A curva termogravimétrica referente ao craqueamento térmico está colocada em todas as figuras de forma que se possam comparar os resultados obtidos nela com os craqueamentos catalíticos.

Baseados nas curvas termogravimétricas, todos os materiais se mostraram ativos no craqueamento do óleo de girassol, isso fica constatado ao comparar as curvas referentes ao craqueamento térmico (com a ausência do catalisador) com as curvas dos craqueamentos termocatalíticos. Nas curvas com catalisador, notou-se o aparecimento de novos eventos térmicos a temperaturas menores e maiores que as do craqueamento térmico. A diminuição da temperatura dos eventos pode estar relacionada à quebra de ligações dos ácidos graxos presentes no óleo, levando a formação de compostos de menor massa molecular por descarboxilação e conseqüentemente desoxigenação dos ácidos carboxílicos (HOAN et al., 2014).

A análise de TG para o craqueamento térmico apresentou três perdas características.

Figura 40- (a) Curvas termogravimétricas referentes ao craqueamento: térmico, com MCM-41 e amostras modificadas com lantânio em diferentes razões Si/La, e (b) suas respectivas derivadas (DTG).



No craqueamento térmico, a primeira perda de massa (pico em 415°C) está relacionada com a decomposição e volatilização da mistura de ácidos graxos saturados e insaturados presentes na composição do óleo (MELO et al., 2011). Já a segunda perda de massa entre 447 – 506°C (ombro próximo ao pico principal) corresponde à volatilização de compostos de maior da massa molecular e/ou com estruturas químicas diferentes (compostos oxigenados), capazes de fazer interações que dificultam as suas

volatilizações (SILVA et al., 2017). A formação destes compostos pode estar relacionada com o óleo de girassol usado, uma vez que a altas temperaturas este apresenta elevada reatividade devido as suas insaturações (MELO et al., 2011). A terceira perda que ocorre numa larga faixa de temperatura (entre 506 e 800°C), provavelmente ocorre devido à formação de oligômeros e ou compostos cíclicos com dois ou mais anéis durante o experimento. A maior perda de massa ocorre no primeiro evento que apresenta faixa de perda massa entre a temperatura de 262 e 506°C (pico próximo a 420°C) e é comum a todas as curvas, sendo a principal perda de massa de todas elas.

No craqueamento com MCM-41 pode-se perceber a existência de um pequeno pico na faixa de temperatura de (130 a 262°C) que não existe no craqueamento térmico, o que indica a formação de compostos de menor massa molecular. Além disso, não existem os 2º e 3º picos do craqueamento térmico (vide tabela 11), estes fatos sugerem a formação de diferentes compostos nestes craqueamentos em função das rotas térmicas e catalíticas serem distintas.

Apesar do MCM-41 não apresentar acidez favorável para esse tipo de reação conforme diz a literatura (SUBHAN et al., 2012; TWAIQ, NASSER, ONAIZI, 2014; SILVA et al., 2015a), comprovou-se que houve atividade catalítica com o seu uso. O resultado, provavelmente, está relacionado com a elevada área superficial e o expressivo volume de poros, conforme indicado nas propriedades texturais, indicando que essas propriedades, também, são importantes no craqueamento e fizeram a diferença no craqueamento termocatalítico com o MCM-41 em comparação com o térmico.

Tabela 11- Perdas de massa referentes aos craqueamentos: térmico, MCM-41 e amostras modificadas com lantânio em diferentes razões Si/Metal.

Amostras	Razão Si/Metal	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura máxima do pico da DTG (°C)	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
Térmico	-	1) 282 – 447	415	87,3	0
		2) 447 – 506	-	10,1	
		3) 506 – 800	583	2,6	
MCM-41	-	1) 130 – 262	187	4,5	9,3
		2) 262 – 800	416	86,2	
La-MCM-41	25	1) 147 – 219	191	3,6	10,6
		2) 219 – 800	417	85,8	
	50	1) 232 – 339	-	11,0	16
		2) 339 – 495	405	69,4	
		3) 495 – 800	598	3,6	
	75	1) 125 – 217	175	5,8	6,2
2) 217 – 800		414	88,0		
Ni-MCM-41	25	1) 235 – 485	416	89,9	5,2
		2) 485 – 653	576	4,9	
	50	1) 152 – 429	401	72,5	8,2
		2) 429 – 498	-	11,2	
		3) 498 – 800	610	8,1	
	75	1) 210 – 486	419	89,4	6,4
2) 486 – 800		622	4,2		
Ni-La-MCM-41	25	1) 261 – 486	413	83,2	14,2
		2) 486 – 800	495	2,6	
	50	1) 241 – 493	420	85,4	10,4
		2) 493 – 800	642	4,2	
	75	1) 123 – 206	187	4,7	11,3
		2) 206 – 495	419	81	
3) 495 – 800		629	3		

Os dados termogravimétricos para as amostras La-MCM-41 (Figura 40 a e b) para os catalisadores nas razões 25 e 75 são praticamente iguais ao da amostra de MCM-41 e mostram que nessas condições a inserção do lantânio não teve nenhum efeito catalisador adicional na formação de novos compostos (seletividade) em comparação com o MCM-41, o que é coerente com quantidade de La nesses materiais, conforme mostrado pelos resultados de FRX. No entanto, deve-se destacar que as temperaturas de início de decomposição diminuíram nessas amostras, o que indica um efeito catalítico no comportamento da reação com este metal.

Para a amostra La-MCM-41 R50 não existe o primeiro pico na faixa de temperatura de (147 – 219°C), mas ocorre o aparecimento de dois ombros em

aproximadamente 232 – 339°C, além de um pico de decomposição numa larga faixa de T entre 495 – 800°C já visto na degradação térmica, o qual é intensificado para essa amostra.

Todos os catalisadores com La mostraram temperaturas iniciais menores para o evento principal e para a temperatura máxima do pico de DTG, além disso, a porcentagem de perda de massa das amostras sugere que os materiais estão levando a formação de diferentes compostos, principalmente, para o La-MCM-41 R50 que apresentou a menor temperatura máxima do pico da DTG. Esse resultado pode estar relacionado com a acessibilidade aos sítios ativos e com as diferentes propriedades texturais obtidas para os materiais, que podem estar influenciando no mecanismo de reação e na seletividade dos compostos.

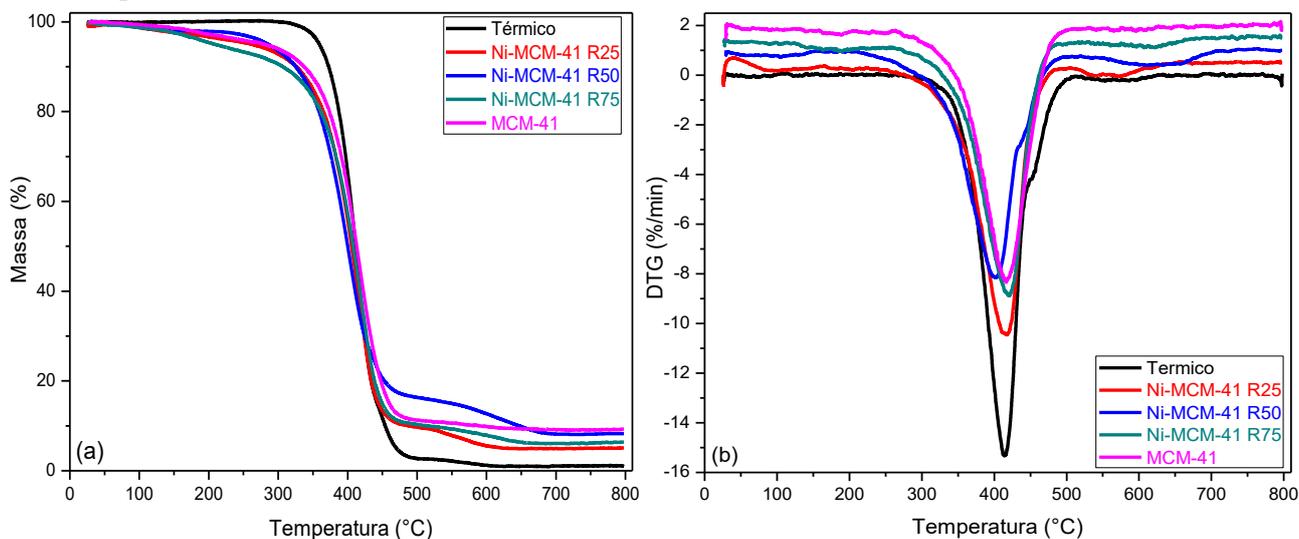
A terceira perda de massa para o catalisador La-MCM-41 R50 está relacionada com a decomposição de compostos de maior massa molecular. Notou-se que a presença dos catalisadores de lantânio leva a formação de uma maior quantidade destes compostos quando comparado ao craqueamento térmico e com MCM-41, isso fica evidenciado pelo aumento da perda de massa.

As massas residuais apresentam diferentes porcentagens ao final da reação. A massa residual da reação para amostra La-MCM-41 R25 apresentou valor muito próximo do teórico 10% (correspondente à quantidade de catalisador usado). Esse resultado indica que a porcentagem de massa para o primeiro evento pode estar relacionado em sua maioria, com a formação de compostos de menor massa molecular. A massa residual para o catalisador La-MCM-41 R50 se mostrou acima do esperado, tal fato pode estar relacionado com a formação de compostos de massa molecular (MM) muito elevada que não se volatilizam e levam a formação de coque.

Os dados termogravimétricos para as amostras Ni-MCM-41 são apresentados na Figura 41 (a e b) e suas perdas de massa estão mostradas na Tabela 11.

A primeira e principal perda de massa para os materiais Ni-MCM-41 nas razões de R25 e 75 apresentou faixa de temperatura e porcentagem de perda de massa similar. Esses resultados podem estar relacionados com as propriedades semelhantes desses materiais, visto que os mesmos apresentaram organização muito próxima (conforme as caracterizações físicas-químicas), porcentagem de metal e razão Si/Ni quase igual, além de isotermas e área específica muito parecidas. A razão R25 apresenta um pico a mais na região de altas temperaturas, que aparece antes nesta amostra (entre 485 – 653°C), o que indicaria sua capacidade superior em formar diferentes compostos nessa região.

Figura 41- (a) Curvas termogravimétricas referentes ao craqueamento: térmico, com MCM-41 e amostras modificadas com níquel em diferentes razões Si/Ni, e (b) suas respectivas derivadas (DTG).



A amostra Ni-MCM-41 R50 apresentou desempenho distinto em relação às demais amostras. Esse comportamento é um indício de que o catalisador pode ter promovido formação de diferentes compostos a temperaturas mais baixas. Outros indicativos são o aparecimento de dois ombros entre 232 – 339°C, a presença de um ombro adicional entre 429 – 498°C, e de um pico largo entre 498 – 800°C, com temperatura máxima do pico da DTG em 610°C.

A temperatura máxima do pico da DTG para o evento principal da amostra Ni-MCM-41 R50, também foi a menor entre todos os materiais, fato que reforça o que foi discutido anteriormente. A melhor atividade para esse catalisador pode ser correlacionado com as suas propriedades físico-químicas, visto que esse catalisador foi o que apresentou as melhores propriedades texturais, a maior porcentagem de Ni (1,27%), do qual boa parte pode estar incorporada na rede, conforme indicado pelo aumento do parâmetro mesoporoso que sinaliza distorção da rede, podendo facilitar a penetração das moléculas de óleo.

As perdas de massa em maiores temperaturas estão provavelmente relacionadas à formação de compostos de maior massa molecular, conforme aconteceu com os materiais modificados com lantânio. Segundo a literatura, subprodutos instáveis gerados no craqueamento de óleos vegetais pode elevar o rendimento dos produtos gasosos e compostos pesados (que se volatilizam a altas temperaturas) e pode até mesmo diminuir o rendimento dos produtos de craqueamento líquido (DORONIN et al., 2013). Outro

fato que merece destaque é a temperatura máxima do pico da DTG para o 3º evento na amostra Ni-MCM-41 R50, visto que esta é superior a do 3º evento do craqueamento térmico. Esse resultado indica a formação de diferentes produtos de craqueamento.

Os dados termogravimétricos para as amostras Ni-La-MCM-41 são apresentados na Figura 42 (a e b) e suas perdas de massa estão na tabela 11. Os materiais apresentaram dois eventos de perdas de massa para os catalisadores com razão Si/La Ni 75 e 50 e três perdas para o R25.

O Ni-La-MCM-41 R75 apresentou sua primeira perda de massa em uma faixa de temperatura menor em relação aos outros dois materiais, tal fato pode estar relacionado à formação de compostos de menor massa molecular, já que essa perda de massa possui a faixa de temperatura semelhante aos materiais La-MCM-41, o que reforça a discussão, visto que o FRX detectou uma quantidade significativa de lantânio no Ni-La-MCM-41 R75.

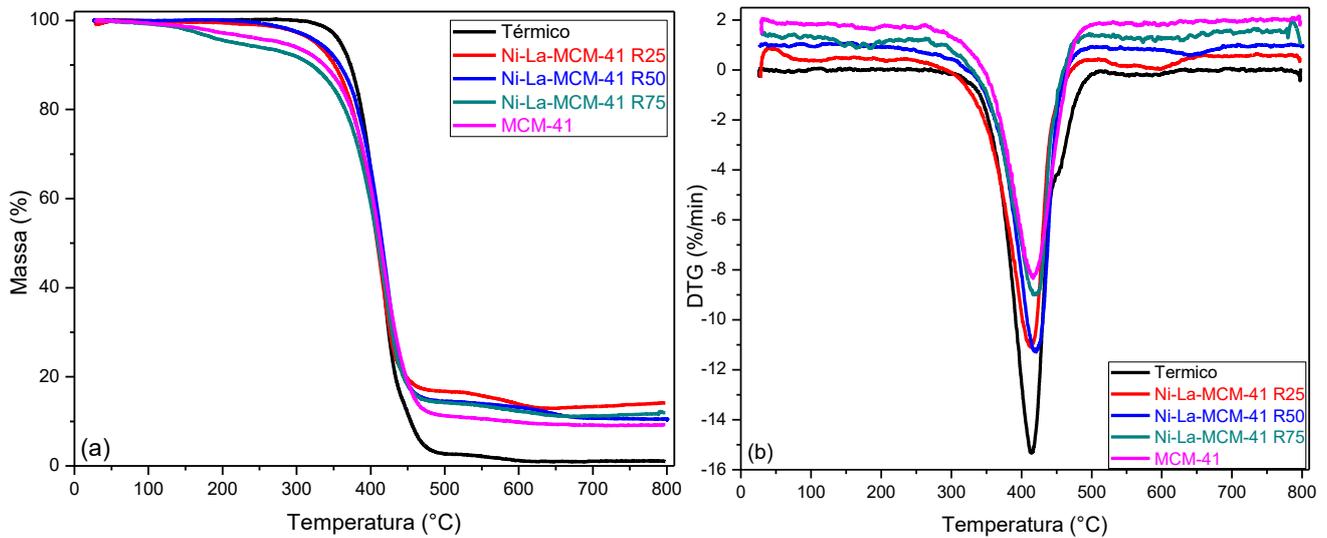
A primeira perda de massa para os materiais com razão Si/Ni-La 25 e 50, e a segunda perda de massa para o material Ni-La-MCM-41 R75. Encontra-se em menores faixas de temperaturas quando comparado com o craqueamento térmico e com o craqueamento utilizando o MCM-41, tal fato indica que os catalisadores foram ativos no processo.

O catalisador que forneceu maior perda de massa para o evento foi o Ni-La-MCM-41 R50 (quase 86%), esse resultado pode estar relacionado com a quantidade de níquel inserido na rede do MCM-41, conforme discutido anteriormente. Outro fator que pode ter contribuído para o resultado é a organização estrutural do material, indicado pelo DRX e pela isoterma de adsorção.

Na terceira perda de massa, assim como nas amostras anteriores, também ocorreu um ligeiro aumento de massa proveniente da formação de compostos de maior massa molecular, sendo que as massas são maiores nas razões 25 e 50.

As massas residuais para todos os materiais foram maiores que 10%, esse resultado indica que mecanismos de reação estão levando a formação de compostos de alta massa molecular que não se volatilizam até a temperatura de 800°C, resultando no aumento da massa residual. Esse comportamento foi observado nas amostras da série La-MCM-41, indicando que a formação de coque pode ser favorecida pela presença de lantânio nos catalisadores.

Figura 42- Curvas termogravimétricas referentes aos craqueamentos: térmico, MCM-41 e amostras modificadas com lantânio em diferentes razões Si/Ni La (b) suas respectivas derivadas (DTG).



De maneira geral, todos os catalisadores apresentaram notável atividade no craqueamento do óleo de girassol e a termogravimetria se mostrou uma técnica muito interessante para avaliar a atividade catalítica dos materiais. Entretanto, ela não proporciona a obtenção de dados referentes à composição dos produtos formados durante o craqueamento.

Neste sentido, foi realizada a pirólise rápida acoplada à cromatografia gasosa com espectrômetro de massa do óleo de girassol, sem catalisador (térmico), para a amostra de MCM-41 e para as amostras com razão Si/Metal 50 que foram as mais efetivas na degradação, de acordo com os resultados de TG discutidos.

5.3 Pirólise rápida acoplada à cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (Py-CG/MS)

Os dados referentes à porcentagem de hidrocarbonetos, produtos oxigenados e outros produtos obtidos na pirólise rápida acoplada são mostrados na Tabela 12 e os dados de seletividade estão dispostos na Tabela 13 e seus respectivos espectros de massa constam no Anexo 2.

Na pirólise térmica, apesar da ausência do catalisador, a quantidade de hidrocarbonetos foi levemente superior à quantidade de oxigenados. Esse resultado pode estar relacionado com a composição do óleo de girassol, que em sua maioria é formado de ácidos graxos insaturados, tais ácidos a elevadas temperaturas se tornam muito instáveis, devido ao rompimento de suas duplas ligações e a ocorrência de

reações de descarboxilação, no qual os fragmentos gerados podem se ligar levando a formação de novos hidrocarbonetos (MELO et al., 2011; HOAN et al., 2014). Isso é coerente com a formação de compostos de maior massa molecular a altas temperaturas de decomposição mostradas na TG e com a alta quantidade de outros materiais obtida.

Tabela 12- valores de conversão na pirólise térmica e catalítica do óleo de girassol.

Amostra	Hidrocarbonetos (%)	Oxigenados (%)	Outros (%)
Térmico	47,45	47,05	5,50
MCM-41	37,29	59,20	3,51
La-MCM-41 R50	48,68	48,30	3,02
Ni-MCM-41 R50	56,37	40,55	3,08
Ni-La-MCM-41 R50	49,62	45,84	4,54

Os dados de seletividade expressos na tabela 13 mostraram que na temperatura de pirólise de 500°C são formados 47,45% de compostos da classe dos hidrocarbonetos, destes 47,78% estão na faixa de gasolina e 42,80% na faixa de diesel. Esse resultado mostra que o processo leva a uma formação equiparada de gasolina e diesel apresentando seletividade levemente superior a fração de gasolina resultado que está, provavelmente, ligado a composição dos ácidos graxos majoritários (Linoleico e Oleico) do óleo de girassol, visto que estes ácidos apresentam duplas ligações entre os carbonos 9 e 10, que ao se fragmentarem levam a formação de compostos na faixa da gasolina. A Pirólise térmica foi o procedimento que produziu a menor quantidade de composto acima de C20, resultado que corrobora com os dados obtidos por termogravimetria.

Tabela 13- Valores obtidos para seletividade a hidrocarbonetos de diferentes faixas de carbono.

Amostra	C4 - C11 (%)	C12 - C19 (%)	> C20 (%)
Térmico	47,78	42,80	9,42
MCM-41	35,98	51,47	12,55
La-MCM-41 R50	39,58	44,56	15,86
Ni-MCM-41 R50	46,25	42,42	11,33
Ni-La-MCM-41 R50	39,78	47,36	12,86

Os resultados da pirólise usando o MCM-41 levaram a formação de quase 60% de compostos oxigenados, esse resultado pode estar relacionado com a menor quantidade de sítios ativos (baixa acidez) no MCM-41, visto que o material é formado apenas por silício e oxigênio, elementos que não possuem acidez suficiente para esse tipo de reação, como consequência, a conversão a hidrocarbonetos foi baixa (37,29%), conforme mostrado na Tabela 12. Apesar da baixa porcentagem de hidrocarbonetos o MCM-41 apresentou maior seletividade para compostos na faixa do diesel (51,47%), assim como observado por YU et al., (2013). Tal resultado pode estar relacionado com a distribuição do tamanho de poros ($2,5 \pm 0,3$ nm) bem definida nesse material.

Já os materiais modificados com, níquel, lantânio e níquel e lantânio na razão Si/Metal 50, apresentaram maiores conversões a hidrocarbonetos quando comparados a pirólise térmica e termocatalítica utilizando o MCM-41.

O catalisador La-MCM-41 R50 aumentou quase 2% a conversão a hidrocarbonetos e produtos oxigenados em comparação ao craqueamento térmico. Esse resultado pode estar relacionado com a pequena quantidade de lantânio no material e em consequência, possivelmente, menor quantidade de sítios ativos e menor acidez. O material apresentou maior seletividade para faixa do diesel (C12 – C19), comportamento que, também, foi observado por LUZ et al., (2011) usando La-SBA-15 no craqueamento do óleo de Buriti. A seletividade para compostos > C20 aumentou de forma significativa, corroborando com os resultados obtidos na termogravimetria que indicou o aumento de compostos de maior massa molecular a altas temperaturas.

O Material Ni-MCM-41 R50, que apresentou as melhores propriedades físicas-químicas, conforme mostrado nas caracterizações, foi, também, o que exibiu melhor propriedade desoxigenante e maior conversão a hidrocarbonetos (aproximadamente 57%). Esse resultado pode ser relacionado com a maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação e a possível entrada do níquel na rede silícica. Este catalisador apresentou considerável seletividade à faixa de gasolina C4 - C11, sendo a maior (46,25%) entre os catalisadores analisados. Essa amostra também apresentou a menor seletividade a compostos > C20, indicando que esse catalisador quebraria moléculas maiores. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por MELLIGAN et al., (2012).

Os resultados para a amostra Ni-La-MCM-41 R50 mostram considerável conversão a hidrocarbonetos (49,62%), sendo esse o melhor valor depois do Ni-MCM-41 R50. Apesar da identificação dos dois metais por FRX, o resultado de conversão

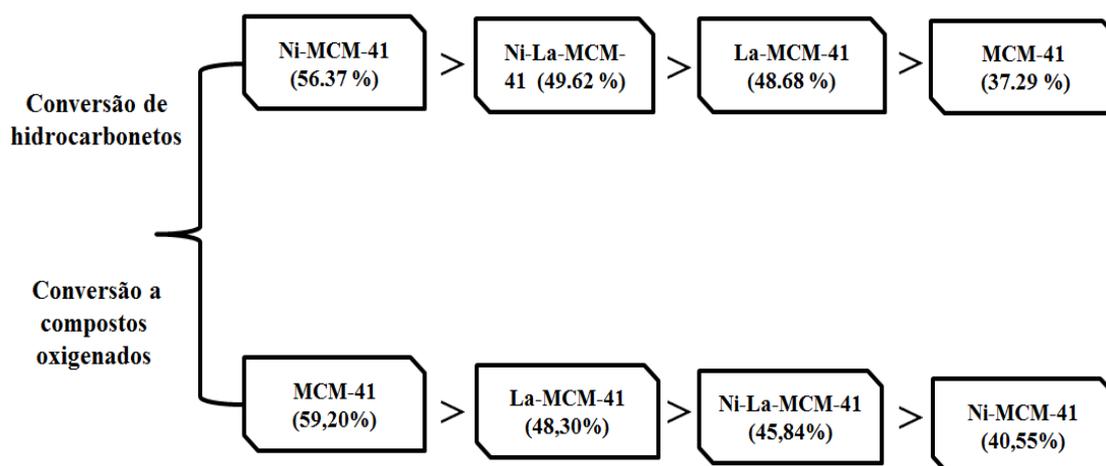
para essa amostra está, provavelmente, mais relacionado com a atividade do La, visto que o comportamento se mostrou bastante semelhante à amostra La-MCM-41. No que diz respeito à seletividade, o comportamento foi praticamente igual ao da amostra La-MCM-41 na faixa da gasolina (C4 – C11), com conversão próxima de 40%.

O níquel associado ao lantânio neste material promoveu a maior seletividade a faixa do diesel, visto que este material foi o que apresentou maior conversão entre os materiais modificados para esta faixa (47,36%). O aumento da seletividade para a faixa do diesel pode ser atribuído à presença do lantânio na amostra, visto que os resultados nos materiais La-MCM-41 e Ni-MCM-41 foram inferiores ao encontrado na amostra Ni-La-MCM-41 para essa faixa. Em contrapartida o níquel promoveu uma diminuição na seletividade dos compostos acima de C20, o que não foi observado na amostra contendo somente o lantânio.

Não foram identificados compostos com número de carbonos abaixo de 5, em função da coluna cromatográfica utilizada.

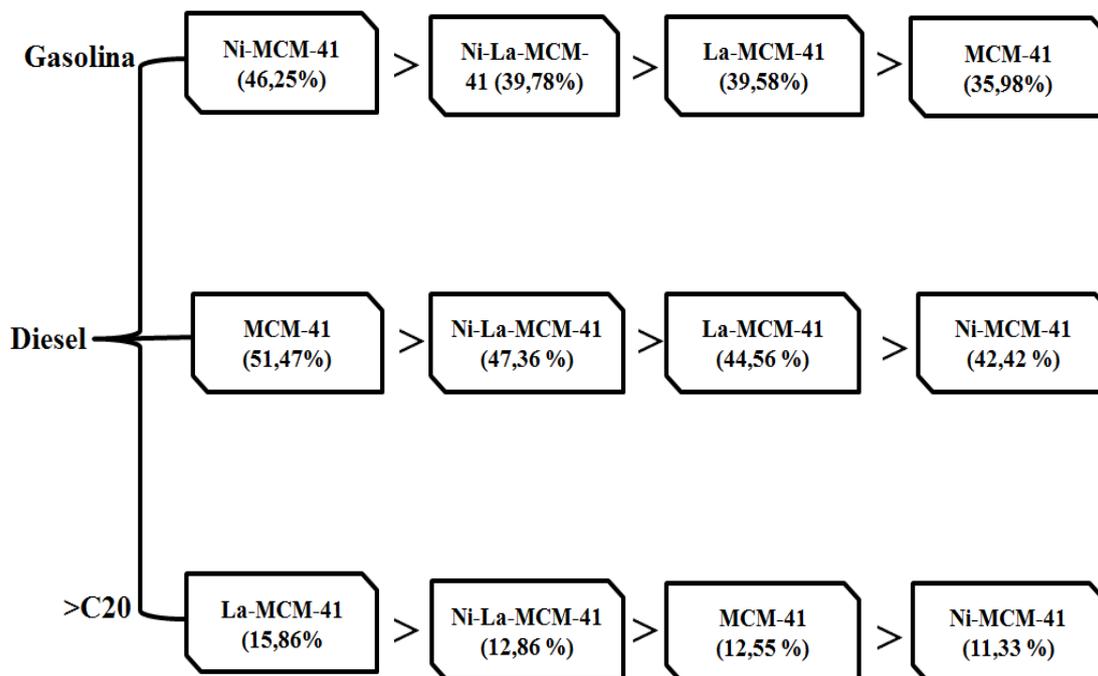
As Figuras 43 e 44 resumem esquematicamente em ordem decrescente a eficiência de cada material na conversão de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e seletividade a gasolina, diesel e compostos acima de C16.

Figura 43- Esquema para a conversão de hidrocarbonetos e compostos oxigenados para o MCM-41 e amostras modificadas com níquel e lantânio Razão 50.



Conforme indicado na Figura 43, os catalisadores mais eficientes na conversão de hidrocarbonetos e na formação de menor quantidade de compostos oxigenados foi o Ni-MCM-41 seguido do Ni-La-MCM-41.

Figura 44- Esquema para a seletividade do MCM-41 e amostras modificadas com níquel e lantânio R50 as faixas de gasolina, diesel e acima de C20.



Em termos de seletividade a gasolina, o Ni-MCM-41 R50 foi o material que apresentou melhor desempenho. Em relação ao diesel os catalisadores mais seletivos foram o MCM-41, mas em contrapartida, esse material formou grandes quantidades de compostos oxigenados. Já o Ni-La-MCM-41 apresentou significativa seletividade para essa fração e maior porcentagem de hidrocarbonetos o que o torna mais eficiente na produção dessa fração. Na seletividade para compostos acima de 20 carbonos o material que se mostrou mais seletivo foi o La-MCM-41 seguindo do Ni-La-MCM-41

6. CONCLUSÕES

Os resultados permitem concluir que:

- Todos os materiais foram sintetizados com êxito conforme a metodologia proposta, entretanto suas propriedades físico-químicas mudaram mediante a razão Silício/metal obtidas, tal fato sugere que a metodologia precisa ser aperfeiçoada ou mudada para obtenção de materiais mais regulares utilizando os metais em questão. Mesmo assim todos se mostram ativos nas reações de craqueamento catalítico do óleo de girassol.
- Os dados de FRX mostraram que o aumento da razão Si/La não implicou em maior quantidade do metal inserido, visto que a razão para os respectivos materiais ficaram próximas de 47%. Para os catalisadores com diferentes razões Si/Ni, o material que apresentou melhor resultado de inserção foi Ni-MCM-41 R50, sendo que ele também foi o que apresentou razão experimental mais próximo da teórica. O material modificado simultaneamente com Ni e La na razão R50 apresentou quantidade significativa dos metais, sem destruição da organização conforme indicado pelo DRX.
- O DRX a baixo ângulo do MCM-41 e dos materiais modificados com níquel e lantânio mostraram os picos de difração, típicos da estrutura hexagonal da peneira molecular MCM-41, apesar de indicar grande desorganização na estrutura dos materiais Ni-La-MCM-41 R25 e R75. O Aumento do parâmetro mesoporoso para as amostras Ni-MCM-41 R50 e Ni-La-MCM-41 R50, indicou a incorporação de níquel na rede silícica, nos respectivos materiais.
- O DRX a alto ângulo para o materiais contendo níquel e lantânio mostrou a formação dos seus respectivos óxidos mais comuns (NiO e La₂O₃).
- As análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77 k para o MCM-41 apresentaram isoterma típica do tipo IV(b) segundo a IUPAC, com estreita distribuição de poros e elevada área específica. As isotermas obtidas para os materiais modificados mudaram totalmente o comportamento, em relação ao MCM-41. O pouco volume adsorvido foi atribuído à presença de óxidos na parte interna dos canais que os

obstruíram, contribuindo para a desorganização parcial da estrutura do material. O catalisador que apresentou melhores propriedades texturais foi Ni-MCM-41 R50.

- As análises de FTIR dos sólidos mostraram todas as bandas relativas ligação sílica (Si-O, Si-OH, dentre outras) e algumas bandas indicaram a presença dos metais Ni e La (bandas 480 cm^{-1} , 955 cm^{-1} 3439 cm^{-1}), resultados que corroboram com os dados obtidos nas outras caracterizações.
- A análise representativa de microscopia eletrônica de transmissão para amostra La-MCM-41 mostra que alguns poros se encontram parcialmente obstruídos ou preenchidos por óxido de lantânio e que existem regiões onde é possível identificar a organização hexagonal de tubos unidirecionais característicos da estrutura do MCM-41. O resultado de MET confirma o comportamento da isoterma de adsorção obtida.
- Todos os materiais apresentaram atividade catalítica no craqueamento do óleo de girassol quando comparado com o craqueamento térmico. Esse resultado fica comprovado pela diminuição das temperaturas iniciais dos eventos, modificação da temperatura máxima do pico da DTG, bem como pelo aparecimento de eventos em temperaturas menores e maiores que as do tratamento térmico. Entre os catalisadores modificados, os que apresentaram melhor atividade foram os da razão Si/Metal 50, com destaque para Ni-MCM-41 R50.
- Os resultados de pirólise catalítica acoplada a CGMS mostraram que todas as pirólises realizadas com os materiais modificados levaram a maior conversão de hidrocarbonetos no processo. Os materiais modificados, também, apresentaram menores quantidades de compostos oxigenados, quando comparado com a pirólise térmica, com exceção da amostra La-MCM-4. Em termos de seletividade, o material Ni-MCM-41 mostrou maior seletividade faixa da gasolina, O Ni-La-MCM-41 apresentou significativa seletividade para fração diesel e o La-MCM-41 mostrou maior seletividade para compostos acima de 20 carbonos;
- O trabalho realizado é de grande importância econômica, social e ambiental, pois se implantado em larga escala na indústria a produção de biocombustíveis pelo método proposto, poderá beneficiar desde as famílias do campo com a produção de oleaginosas até a economia, visto que o procedimento é relativamente barato e não

requer um grande aparato tecnológico para o seu uso. Atrelado a tais benefícios também se encontra-se um dos principais, o ambiental, visto que a produção de biocombustíveis por esse método verde é autossustentável por que usa uma matéria prima renovável em vez dos combustíveis fósseis utilizados atualmente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASOV, V. et al. Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gasoil with commercial high alumina zeolite and halloysite nanotubes for biofuel production. **Fuel**, v. 181, p. 55-63, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, BIOCOMBUSTÍVEIS E GÁS NATURAL-ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: ANP, 2010. 227 p.

ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate **Mesoporous Materials Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.

AKONDI, A. M. et al., Cerium-containing MCM-41 catalyst for selective oxidative arene cross-dehydrogenative coupling reactions. **Catalysis Today**, v. 198, p.35-44, 2012.

AKONDI, A. M. et al., Formation of benzoxanthenones and benzochromenones viacerium-impregnated-MCM-41 catalyzed, solvent-free, three-component reaction and their biological evaluation as anti-microbial agents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 386, p. 49-60, 2014.

ALVES, J. A.B.L. R. Síntese e caracterização da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras na dessulfurização, utilizando tiofeno como molécula sonda; **Tese (Doutorado em química)**, 106 f. Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal-RN, 2010.

ALLINGER, N. L. et al., **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1978.

ARAÚJO A. S. et al., Study of the Adsorption Properties of MCM-41 Molecular Sieves Prepared at Different Synthesis Times. **Adsorption**. v. 11 p. 181–186, 2005.

ARAÚJO, A. M. M. et al., Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. **Renewable Energy**, v. 101 p. 900-906, 2017.

ARBAG, H. et al. Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 6, p.2296-2304, 2010.

ARIGA, K et al., Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 2562-2591, 2007.

ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 105, p.1-7, 2014.

BARBOSA, M.N. et al, Carbon dioxide adsorption over DIPA functionalized MCM-41 and SBA-15 molecular sieves. **Journal Thermal Analysis Calorimetry**. v. 106, p. 779-782, 2011.

BARBOSA, M.N. Estudo de materiais mesoporosos funcionalizados com diferentes aminas para captura do dióxido de carbono através do processo de adsorção. 108 f., **Tese (Doutorado)** UFRN, Natal, 2013.

BARRETT, E. P. JOYNER, L.G, HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, **Journal of the American Chemical Society**, v.73, p. 373 ,1951.

BECK, J. S. et al., New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* n. 14, p. 10834-10843, 1992.

BELMABKHOUT, Y. et al. Simultaneous Adsorption of H₂S and CO₂ on Triamine-Grafted Pore-Expanded Mesoporous MCM-41 Silica. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 3, p.1310-1315, 2011.

BELTRÃO, N. E. M. E; OLIVEIRA, M. I. P.; - EMBRAPA ALGODÃO. Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel. Campina Grande, 2008.

BENVENUTTI, E. V; MORO, C. C.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Quim. Nova**. v. 32, p.1926–1933, 2009.

BING, J. et al., Characterization and reactivity of cerium loaded MCM-41 for p-chlorobenzoic acid mineralization with ozone. **Separation and Purification Technology** , v. 118, p. 479-486, 2013

BOTAS, J. A. et al. Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p.59-70, 2012.

BRIDGWATER, T. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRUNAUER S., EMMETT P.H.; TELLER, E., “Adsorption of gases in multimolecular layers”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309, 1938.

CALDEIRA, V. P. S., Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD. 143 f. **Tese (Doutorado em Química)** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. São Paulo, [2016]. Especificações do óleo de girassol. Disponível em: < http://www.Campestre.com.br/especificacao_girassol.shtml> Acesso em: 29/11/2016 às 8h e 40min

CARRARO, P. et al. Study of hydrogen adsorption properties on MCM-41 mesoporous materials modified with nickel. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 16, p.8749-8753, 2014.

CARVALHO, L. S. et al., Low-cost mesoporous adsorbents amines-impregnated for CO₂ capture. **Adsorption**, v. 21, n.8 p. 597–609, 2015.

CETESB - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Governo do Estado de São Paulo – Secretária do Meio ambiente, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2011.

CHANG, C.C., WAN, S.W. Chinas motor fuels from tung oil. Ind. **Eng. Chem**, v. 39, p. 1543–1548, 1947

CHEN, C. F.; et al., Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41. **Microporous Materials**, v.2, p.17-26, 1993

CHEN, J. et al., Mesoporous carbon spheres: Synthesis, characterization and supercapacitance. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 4, p. 1063– 1073, 2009.

CHEN, Y.; et al., Facile Synthesis and Characterization of 12- Tungstophosphoric Acid Anchoring MCM-41 Mesoporous Materials, **Materials Letters**, v. 114, p. 72 -75, 2014.

CHEN, W. et al, Efficient adsorption of Norfloxacin by Fe-MCM-41 molecular sieves: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 397-403, 2015.

CHEW TL, BHATIA S. Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. **Bioresource Technology**; v. 99, n. 17, p. 7911–7922, 2008.

CHEW, T. L.; BHATIA, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2540-2545, 2009.

CORIOLOANO, A. C. F. et al. Kinetic study of thermal and catalytic pyrolysis of Brazilian heavy crude oil over mesoporous Al-MCM-41 materials. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 119, n. 3, p. 2151-2157, 2015.

CORRÊA, O. A. Produção de biocombustíveis em diferentes escalas via craqueamento térmico catalítico de resíduos de caixa de gordura com catalisador Na_2CO_3 , **Dissertação** (Mestrado), UFPA, Belém, 2015.

DAVIS, M.E.; LOBO, R.F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chem. Mater**, v.4, p. 756– 768, 1992.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**. v. 49, p. 125–130, 2008.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, p.17- 28, 2011.

DORONIN, V. P. et al. Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil. **Fuel**, v. 106, p. 757-765, 2013.

ELÍAS, V. et al. MCM-41-based materials for the photo-catalytic degradation of Acid Orange 7. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 58-65, 2011.

EBRAHIMI, A. A.; TARIGHI, S.; ANI, A. B.. Experimental and kinetic study of catalytic cracking of heavy fuel oil over E-CAT/MCM-41 catalyst. **Kinetics And Catalysis**, v. 57, n. 5, p. 610-616, 2016.

EFTEKHARI, S.; HABIBI-YANGJEH, A.; SOHRABNEZHAD, S. Application of AlMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 349-355, 2010.

EMBRAPA. Girassol. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol> >. Acesso em: 28/11/2016.

FIMBERGER, J.; SWOBODA, M.; REICHHOLD, A. Thermal cracking of canola oil in a continuously operating pilot plant. **Powder Technology**, 2016.

FIROUZI, A. et al., Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals. **Langmuir**, v. 7863, p. 3596-3610, 1997.

FRÉTY, R. et al., Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: Alternative processes to transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22 n. 7, p. 1206–1220, 2011.

FRÉTY, R. et al. Flash pyrolysis of model compounds adsorbed on catalyst surface: A method for screening catalysts for cracking of fatty molecules. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 109, p.56-64, 2014.

FU, J.; et al., Comparative study of phenol compounds adsorption on mesoporous sieves with different degrees of modification. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 375, p. 136-140, 2011.

GAO, C. et al. Formation Mechanism of Anionic Surfactant Templated Mesoporous Silica **Chem. Mater.** v. 18, p. 3904-3914, 2006.

GARCÍA, J. R. et al. Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. **Applied Catalysis A: General**, v. 503, p.1-8, 2015.

GARCÍA-SANCHO, C. et al., Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 108-109, p. 161–167, 2011.

GÓMEZ, J. M. et al., Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. **Catalysis Today**, v. 218-219, p. 143-147, 2013.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 504-517, 2008.

GRANDO S. Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados a base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas. 124f, **Tese (doutorado)**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química- UFRGS, 2014.

GUINET, M.,RIBEIRO.F.R. **Zeólitos Um Nanomundo ao Serviço da Catálise** Fundação calouste Gulbenkian, 1ª ed,Lisboa , cap. 1, p. 17-20, 2004.

HARA, M. Biomass conversion by a solid acid catalyst. **Energy and Environmental Science**, v. 3, p. 601-607, 2010.

HO, L. N. et al., Enhanced CO₂ solubility in hybrid MCM-41: Molecular simulations and experiments. **Langmuir**, v. 27 n.13, p. 8187–8197, 2011.

HOAN V.X., et al, Production of renewable biofuels and chemicals by processing bio-feedstock in conventional petroleum refineries. **J. Viet Env.** v. 6, p. 270-275, 2014.

HOFFMANN, Frank et al. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216-3251, 2006.

HU C. et al., La(OH)₃ and La₂O₃ Nanobelts—Synthesis and Physical Properties, **Adv. Mater.** v. 19, p. 470–474, 2007.

HUANG, R. et al., Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 19-24, 2012.

- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A., Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.
- HUO, Q; et al., Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **Science** (New York, N.Y.), v. 261, n. 5126, p. 1299-303, 1993.
- HUO, Q. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into nanocomposite Biphase Arrays. **Chem. Mater.** v. 8, p. 1176-1191, 1994.
- HUO, Q.; MARGOLESE, D.I.; STUCKY, G.D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silicabased materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1147-1160, 1996.
- IKEDA, K. et al. Effectiveness of the template-ion exchange method for appearance of catalytic activity of Ni-MCM-41 for the ethene to propene reaction. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p.106-110, 2008.
- IUPAC - International Union of Pure and Apply Chemistry. v. 57, p. 603-619, 1985.
- JACOBSON K, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**; v. 85 n.1-2, p.86-91, 2008.
- JANG, C. R. et al. Hydrogenation of 1-octene by Co-Mo/MCM-41 catalysts. **Analele Universitatii**, v. 23, n. 2, p.133-136, 2012.
- JHA, A. et al, MCM-41 supported phosphotungstic acid for the hydroxyalkylation of phenol to phenolphthalein. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 10, p.3916-3922, 2012.
- JIANG, Y. et al. Fe-MCM-41 nanoparticles as versatile catalysts for phenol hydroxylation and for Friedel-Crafts alkylation. **Applied Catalysis A: General**, v. 445-446, p.172-179, 2012.
- JIANG X.; et al. Research on biogas production potential of aquatic plants, **Renewable Energy**, Vol. 69, p. 97 - 102, 2014.

- JIN, J.; OUYANG, J.; YANG, H. One-step synthesis of highly ordered Pt/MCM-41 from natural diatomite and the superior capacity in hydrogen storage. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 246-253, 2014.
- JONES, R.H. Structure of an unusual aluminium phosphate ($\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)3\text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) JDF-20 with large elliptical apertures. **J. Solid State Chem**, v.102, p. 204–208, 1993.
- JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YUNJUAN, S.; JIE, C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9803-9806, 2010.
- KANSEDO J, LEE KT, BHATIA S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy**, v. 33 n. 2 p. 271–276, 2009a.
- KANSEDO J, LEE KT, BHATIA S. Cerbera odollam (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production. **Fuel** v. 88 n.6, p. 1148–1150. 2009b;
- KHAN, A. L. et al. Polysulfone acrylate membranes containing functionalized mesoporous MCM-41 for CO₂ separation. **Journal Of Membrane Science**, v. 436, p.145-153, 2013.
- KILICARSLAN, S. DOGAN M.; DOGU T. Cr Incorporated MCM-41 Type Catalysts for Isobutane Dehydrogenation and Deactivation Mechanism. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 3674-3682, 2013.
- KNOTHE, G., Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.
- KUANG, Y; et al. Investigating the state of Fe and La in MCM-41 mesoporous molecular sieve materials. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 179, n. 2-3, p.177-184, 2001.
- LEHMANN, T. et al. Preparation of Ni-MCM-41 by equilibrium adsorption catalytic evaluation for the direct conversion of ethene to propene. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 5, p.368-374, 2011.

LEHMANN, T. et al. Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 151, p.113-125, 2012.

LHAMAS, D.E.L. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*mauritia flexuosa l.*) para produção de biocombustível. 2013. 219 f. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

LI, H.; et al., Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking. **Renewable Energy**, v. 34, n. 4, p. 1033-1039, 2009.

LI, L. et al. Excellent adsorption of ultraviolet filters using silylated MCM-41 mesoporous materials as adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 328, p.26-33, 2015.

LI, L. et al. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of waste cooking oils using ultrastable zeolite USY as catalyst. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**v. 117, p.268-272, 2016.

LI, W. et al. Efficient degradation of pyruvic acid in water by catalytic ozonation with PdO/CeO₂. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 348, n. 1-2, p.70-76, 2011.

LIMA C. R. R. C. Identificação de ácidos graxos presentes no óleo de Castanha do Brasil em emulsões cosméticas, 127f. **Dissertação (Mestrado)** Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2009.

LIN, C.Y.; CHENG, H. H. Application of mesoporous catalysts over palm-oil biodiesel for adjusting fuel properties. **Energy Conversion and Management**, v. 53, p. 128–134, 2012.

LINDE M, GALBE M, ZACCHI G. Bioethanol production from non-starch carbohydrate residues in process streams from a dry-mill ethanol plant. **Bioresource Technology**, v. 99 n. 14, p. 6505–6511. 2008.

LIU, D.; et al., MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal–support interaction. **Journal of Catalysis**. Singapore, v. 266, p. 380-390, 2009.

LU, R.; MA, X., MIYAKOSHI, T. Application of Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry in Lacquer Research: A Review, *Polymers* v. 6, p. 132–144. 2014.

LU, Z. et al. Synergistic catalysis of MCM-41 immobilized Cu–Ni nanoparticles in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p.13389-13395, 2014.

LUO, Y. et al. The thermal cracking of soybean/canola oils and their methyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 6, p.613-617, 2010.

LUZ, G.E. J. Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15. 114 f. **Tese (Doutorado em Química)**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2010.

LUZ, G. E. J. et al. Thermal catalytic cracking of buriti oil (*Mauritia flexuosa* L.) over LaSBA-15 mesoporous materials. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p.2099-2104, 2011.

MAO Y. et al., Fast co-pyrolysis of biomass and lignite in a micro fluidized bed reactor Analyzer, **Bio-resource Technology**, v.181, p. 155–162, 2015.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351-2368, 2007.

MARIN-ASTORGA, N. et al. Control of the Chemoselectivity in the Oxidation of Geraniol Over Lanthanum, Titanium and Niobium Catalysts Supported on Mesoporous Silica MCM-41. **Topics In Catalysis**, v. 55, n. 7-10, p.620-624, 2012.

MASCARENHAS ,A. J. S, OLIVEIRA, E. C. PASTORE , H, O. Peneiras moleculares: Selecionando as Moléculas por seu tamanho. **Química nova na Escola**, v. Edição esp, p. 25- 34, 2001.

MCBAIN, J.W. **The Sorption of Gases and Vapors by Solids**; Routledge and Sons: London, UK, 1932; p. 169.

MCCUSKER, L.B., LIEBAU. F, ENGELHARDT , G.. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with

inorganic hosts: (IUPAC recommendations 2001). **Microporous Mesoporous Mat**, v. 58, p. 3-13, 2003.

MELLIGAN, F. et al. Hydro-Pyrolysis of Biomass and Online Catalytic Vapor Upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 10, p. 6080-6090, 2012.

MELO A.C.R. et al., Kinetic behavior of sunflower oil pyrolysis over mesoporous materials. **Fuel Processing Technology**, v. 92 p. 1340-1344, 2011.

MENG, X., et al, Durable and regenerable mesoporous adsorbent for deep desulfurization of model jet fuel. **Fuel Processing Technology** , v. 111, p. 78-85, 2013.

MITCHELL, D. J. et al., Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. *Energy*, p. 1525-1568, 1975

MOHAN, D.;PITTMAN, C. U.;STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006

MORAES, M. S. A. Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino. **Quím. Nova [online]**. v. 34, n.7. p. 1188-1192, 2011.

MOSER. B.R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **Invited review, In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, v.45, p. 229, 2009.

MSPC - Informações Técnicas, 2015a Disponível em: http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_057.shtml. Acesso em: 28/11/2016.

MSPC - Informações Técnicas, 2015b. Disponível em: http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_028.shtml#bas Acesso em: 28/11/2016.

MUSTATA, N. T. F. et al., Thermal degradation and evolved gas analysis of some vegetable oils using TG / FT-IR / MS technique, **J. Therm. Anal. Calorim.** v. 119 p. 1703–1711, 2015.

NAKATANI N, et al., Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology** v. 100 n.3, p.1510–1513, 2009.

NASCIMENTO, G. E. Avaliação do processo adsorptivo para remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorvente do tipo MCM-14 modificado, **Tese (Doutorado)**, 128 f. Universidade Federal de Pernambuco- UFPE, Recife, 2016.

OLIVEIRA, F. C. C. Modelos de calibração multivariada associados à espectroscopia vibracional para análise de misturas diesel-óleos vegetais. 108 f. **Dissertação** (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

OLIVEIRA, R.M.. Craqueamento termocatalítico de óleo de girassol na presença da peneira molecular SAPO-5. 2011. 80 f. **Dissertação** (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

ONG, Y. K.; BHATIA, S. The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. **Energy**, v. 35, n. 1, p.111-119, 2010.

OOI, Y.; BHATIA, S. Aluminum-containing SBA-15 as cracking catalyst for the production of biofuel from wastes used palm oil. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 102, p. 310-317, 2007.

PAPARI, S.; HAWBOLDT, K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil : Focus on kinetic models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1580–159, 2015.

PINTO V. L. Efeitos do envelhecimento na degradação termoxidativa do sebo bovino e seus biocombustíveis via análise de UV–VIS, 139 f. **Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais)**, Universidade do estado do Rio Grande do Norte-UERN, Mossoró, 2014.

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. 2, p. 338–347, 2009.

QIU, S. et al. A simple method to prepare highly active and dispersed Ni/MCM-41 catalysts by co-impregnation. **Catalysis Communications**, v. 42, p.73-78, 2013.

QUIRINO, R. L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento o óleo de soja. 58 f. **Dissertação (Mestrado em Química)**, Universidade de Brasília- UNB. Brasília. 2006.

RAMAGE, J. **Guia da Energia**. Lisboa: Monitor; 1997

RAMYA, G. et al. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AlMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p.170-178, 2012.

RODRIGUES, M. **Energias Renováveis**. In Enciclopedia Activa e Multimedia de consulta p. 172-184. Lisboa: Lexicultura; 2004.

ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W., **Characterization of Porous Solids III**, Elsevier, Amsterdam, 1994.

SADRAMELI, S.M.; GREEN, Systematics of renewable olefins from thermal cracking of canola oil. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 2, p.445-451, 2007.

SAKAMOTO, Y. et al., Preparation and CO₂ separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, p. 303-311, 2007.

SANTOS, A. G. D. Avaliação da estabilidade térmica do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino. **Dissertação (Mestrado em Química)**, UFRN, Natal, RN 2010a.

SANTOS, A. L. F., et al., Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. **Bioresource Technology**, v. 101 n.15, p. 6157–6162, 2010b.

SANTOS, M. C., Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do Óleo de Palma para Produção de biocombustível, 241 f. **Tese (Doutorado)** Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

SANTOS, A. G. D. Síntese e caracterização de niobiosilicatos para produção de biocombustíveis. 243f. **Tese (Doutorado em Química)**, UFRN, Natal, RN 2013.

SANTOS, M. R. et al. Flash pyrolysis of myristic acid adsorbed on supported nickel catalysts for biofuel production, **Journal Thermal Analysis Calorimetry**. v. 119 p. 1875–1885, 2015.

SCHWANKE, A. J.. Mesoestruturas porosas a partir de materiais naturais 89 f. **Dissertação (Mestrado)**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2012.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectiva**, v. 36, n. 135, p.113–125, 2012.

SCHWANKE, A. et al, **Materiais mesoporosos: um caminho acessível**, EDUFRN, p.181 2016.

SCHIRMER, W N.; GAUER, M. A. Os biocombustíveis no Brasil: panorama atual, emissões gasosas e os métodos analíticos de monitoramento da qualidade do ar referente a gases de natureza orgânica. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais** v. 8 n. 1, p. 157-175, 2012.

SCHWAB, A. W. et al. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v. 65, n. 11, p. 1781-1786, 1988.

SHAO, X. et al., Effects of surface acidities of MCM-41 modified with MoO₃ on adsorptive desulfurization of gasoline. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 1–7. 2012.

SHAO, Y. et al., Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution, **Journal of Colloid and Interface Science**,v. 429, p. 25–33, 2014.

SHARMA R.K. BAKHSI N.N. Upgrading of tall oils to fuels and chemicals over HZSM-5 using various diluents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** v. 69, n.5, p. 1082–6, 1991.

SHU, Y. et al. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 214, p.88-94, 2015.

SILVA, A. E. et al. Synthesis and characterization of mesoporous materials containing cerium, lanthanum and praseodymium by nonhydrothermal method. **Journal Of Sol-gel Science And Technology**, v. 75, n. 2, p.413-423, 2015a.

SILVA, A. A. L. et al, Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10, **Orbital: Electron. J. Chem.** v.7, n. 1, p. 21-27, 2015b.

SILVA, A. A. L. et al. Catalytic cracking of sunflower oil under Zr catalysts using thermogravimetry. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, p.1-9, 2017.

SINGH, S., PATEL, A. Mono lacunary phosphotungstate anchored to MCM-41 as recyclable catalyst for biodiesel production via transesterification of waste cooking oil. **Fuel**, v. 159, p. 720–727, 2015.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A., AZZARONI, O. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. **Chem. Soc. Rev.** v. 40, p. 1107–1150, 2011.

SOLOMONS, T.W; GRAHAM, F; CRAIG, B. **Química Orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora. 2006.

SOUSA, L. V. Estudo da viabilidade técnica da produção de biodiesel usando óleo da *calotropis procera*. 119 p. **Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais)**, Universidade do estado do Rio Grande do Norte-UERN, Mossoró, 2015.

SOUZA, L. K. C., et al., Influence of the incorporated metal on template removal from MCM-41 type mesoporous materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106 n. 2, p. 355–36, 2011.

STRAHAN, G. D.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Characterizing biomass fast pyrolysis oils by ¹³C NMR and chemometric analysis. **Energy Fuels**, v. 25, p. 5452-5461, 2011.

SUAREZ, P. A. Z. et al, Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas implicações da catálise na Oleoquímica. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUBHAN, F. et al. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p.71-78, 2012.

TANAKA, M. et al. Effect of Pore Size and Nickel Content of Ni-MCM-41 on Catalytic Activity for Ethene Dimerization and Local Structures of Nickel Ions. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 9, p. 5664-5672, 2012.

TANG, K.; HONG, X.. Preparation and Characterization of Co-MCM-41 and Its Adsorption Removing Basic Nitrogen Compounds from Fluidized Catalytic Cracking Diesel Oil. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 6, p.4619-4624, 2016.

TAYEH H A et al, Potential of bioethanol production from olive mill solid wastes, **Bioresource Technology** v. 152 p. 24–30, 2014.

THI LE, M. U.; LEE, S. Y.; PARK, S. J., Preparation and characterization of PEI-loaded MCM-41 for CO₂ capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39 n.23, p.12340–12346, 2014.

THOMMES M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) **Pure and Applied Chemistry**.v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A. GORIN, R. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva**. Novos Estudos. v.79, p. 47-69, 2007.

TUDORACHI, N.; MUSTATA, F., Thermal degradation and evolved gas analysis of some vegetable oils using TG/FT-IR/MS technique. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 119, n. 3, p. 1703-1711, 2014.

TWAIQ, F. A., ZABIDI, N. A. M., BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Resource**, v. 38 p. 3230–3237, 1999.

TWAIQ, F.et al. Langmuir–Hinshelwood kinetic study for palm oil catalytic cracking over Al-MCM-41. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, v. 112, n. 2, p.477-488, 2014.

VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; DEGNAN, T.F. Mesoporous materials (M41S): From discovery to application. **In Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. Eds. Taylor and Francis: New York, NY, p. 1797-1811, USA, 2008.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e qualificação. Varela, 2006.

WANG Y. Z. A et al., Comparative study on the catalytic properties of high Ni-loading Ni/SiO₂ and low Ni-loading Ni-Ce/SiO₂ for CO methanation. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 41 n.8, p. 972-977, 2013.

WANG, Li et al. Catalytic Cracking of Endothermic Hydrocarbon Fuels over Ordered Meso-HZSM-5 Zeolites with Al-MCM-41 Shells. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 9, p.6977-6983, 2016.

WANG, S.; et al., Biogasoline production from the Co- cracking of the distilled fraction of bio oil and ethanol. **Energy Fuels**, v. 28, n. 1, p. 115-122, 2014

XU, J.; et al., Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reaction. **Energy Fuels**, v. 27, p. 255-261, 2013.

YANG Y. et, al. Synthesis and Characterization of Highly Ordered Ni-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves **J. Phys. Chem. B**, v. 109 n. 27, p. 13237–13246, 2005.

YANG, Gang et al. Nickel(II) complex anchored on MCM-41 for the epoxidation of styrene by oxygen. **Chinese Journal Of Catalysis**, v. 34, n. 7, p.1326-1332, 2013.

YIN C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production, **Bioresource Technology** v. 120 p. 273–284, 2012.

YU, F. et al. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me=La, Ni or Fe) mesoporous materials. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 104, p.325-329, 2013.

ZÁMOSTNÝ, Petr; BĚLOHLAV, Zdeněk; ĽMIDRKAL, Jan. Production of olefins via steam cracking of vegetable oils. **Resources, Conservation And Recycling**, v. 59, p.47-51, 2012.

ZHAN, Wangcheng et al. Synthesis of Ln-doped MCM-41 mesoporous materials and their catalytic performance in oxidation of styrene. **Journal Of Rare Earths**, v. 26, n. 1, p.59-65, 2008.

ZHANG, G. et al. Catalytic Role of Cu Sites of Cu/MCM-41 in Phenol Hydroxylation. **Langmuir**, v. 26, n. 2, p. 1362-1371, 2010.

ZHANG H, XIAO R, HUANG H, XIAO G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1428–34, 2009.

ZHAO, H. et al. A highly efficient heterogeneous aerobic alcohol oxidation catalyzed by immobilization of bipyridine copper(I) complex in MCM-41. **Tetrahedron**, v. 71, n. 46, p. 8725-8731, 2015.

ZI, G. et al. Liquid phase oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone over lanthanum doped MCM-41. **Catalysis Communications**, v. 49, p.10-14, 2014.

8. ANEXOS

Anexo 1 – Cálculos de síntese do MCM-41 e dos materiais com níquel e lantânio.

Síntese MCM-41

Quantidade de gel=200g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O

Calculo da massa molar de gel

1 mol de gel de síntese $(1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) = 4286,69\text{g}$

Para 200g de gel de síntese

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 4286,75\text{g}$

X $\rightarrow 200\text{g}$

X=0,046655 mol de gel de síntese

Quantidade de compostos em 200g de gel de síntese

#Para CTMABr

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 364,45\text{g}$ de CTMABr

0,046655 mol $\rightarrow x$

X= 17,0034g

17,0034g $\rightarrow 99\%$

X $\rightarrow 100\%$

X= 17,3504g de CTMABr

#Para NaOH

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 2 \times 39,99$

0,046655 mol $\rightarrow x$

X= 3,7315g

= 3,7315g $\rightarrow 99\%$

X $\rightarrow 100\%$

X= 3,7692g de NaOH

#Para SiO₂

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 4 \times 60,066\text{g}$

0,046655 mol $\rightarrow x$

$$X = 11,2095\text{g}$$

$$11,2095\text{g} \rightarrow 95\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 11,7995\text{g de SiO}_2$$

#Para H₂O

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 200 \times 18,01$$

$$0,046655 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 168,05\text{g de H}_2\text{O} \approx 169\text{ml}$$

Síntese Ni-MCM-41 R25

Razão Si/Ni=25

Quantidade de gel=50g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O: xNi(NO₃)₂: 6H₂O

Calculo da massa molar de gel

$$n_{\text{Ni}} = \frac{1}{25} = 0,04; n_{\text{Ni(NO}_3)_2} = \frac{0,04}{1} = 0,04$$

1 mol de gel de síntese

$$(1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,04 \times 291,81) = 4298,37\text{g}$$

Para 50g de gel de síntese

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 4298,37\text{g}$$

$$X \rightarrow 50\text{g}$$

$$X = 0,011632316 \text{ mol de gel de síntese}$$

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

Para CTMABr

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 364,45\text{g de CTMABr}$$

$$0,011632316 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 4,2394\text{g}$$

$$4,2394\text{g} \rightarrow 99\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 4,2822\text{g de CTMABr}$$

#Para NaOH

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 2 \times 39,99$

0,011632316 mol $\rightarrow x$

X = 0,9303g

= 0,9303g $\rightarrow 98\%$

X $\rightarrow 100\%$

X = 0,9493g de NaOH

#Para SiO₂

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 4 \times 60,066g$

0,011632316 mol $\rightarrow x$

X = 2,7948g

2,7948g $\rightarrow 95\%$

X $\rightarrow 100\%$

X = 2,8518g de SiO₂

#Para Ni(NO₃)₂.6H₂O

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 0,04 \times 291,81$

0,011632316 mol $\rightarrow x$

X = 0,1358g

0,1358g $\rightarrow 97\%$

X $\rightarrow 100\%$

X = 0,1400g de Ni(NO₃)₂.6H₂O

#Para H₂O

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 200 \times 18,01$

0,011632316 mol $\rightarrow x$

X = 41,8996g de H₂O $\approx 42ml$

Síntese La-MCM-41 R25

Razão Si/La=25

Quantidade de gel de síntese=50g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O: xLa(NO₃)₃: 6H₂O

Calculo da massa molar de gel de síntese

$$n_{\text{La}} = \frac{1}{25} = 0,04; n_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0,04}{1} = 0,04$$

1 mol de gel de síntese

$$(1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,04 \times 433,02) = 4304,01\text{g}$$

Para 50g de gel de síntese

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 4304,01\text{g}$$

$$X \quad \rightarrow 50\text{g}$$

$$X = 0,011617073 \text{ mol de gel de síntese}$$

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

#Para CTMABr

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 364,45\text{g de CTMABr}$$

$$0,011617073 \text{ mol} \quad \rightarrow x$$

$$X = 4,2338\text{g}$$

$$4,2338\text{g} \rightarrow 99\%$$

$$X \quad \rightarrow 100\%$$

$$X = 4,2766\text{g de CTMABr}$$

#Para NaOH

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 2 \times 39,99$$

$$0,011617073 \text{ mol} \quad \rightarrow x$$

$$X = 0,9291\text{g}$$

$$= 0,9291\text{g} \rightarrow 98\%$$

$$X \quad \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,9481\text{g de NaOH}$$

#Para SiO₂

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 4 \times 60,066\text{g}$$

$$0,011617073 \text{ mol} \quad \rightarrow x$$

$$X = 2,7912\text{g}$$

$$2,7912\text{g} \rightarrow 95\%$$

$$X \quad \rightarrow 100\%$$

$$X = 2,9381 \text{ g de SiO}_2$$

#Para $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 0,04 \times 433,02$$

$$0,011617073 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 0,2012 \text{ g}$$

$$0,2012 \text{ g} \rightarrow 99\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,2032 \text{ g de } \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

#Para H_2O

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 200 \times 18,01$$

$$0,011617073 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 41,8447 \text{ g de } \text{H}_2\text{O} \approx 42 \text{ ml}$$

Síntese Ni-La-MCM-41 R25

$$\text{Razão Si/Ni} = 25$$

$$\text{Razão Si/La} = 25$$

$$\text{Quantidade de gel de síntese} = 50 \text{ g}$$

$$\text{Razão molar} = 1 \text{ CTMABr}; 2 \text{ NaOH}; 4 \text{ SiO}_2; 200 \text{ H}_2\text{O}; x \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2; x \text{ La}(\text{NO}_3)_3; 6 \text{ H}_2\text{O}$$

Calculo da massa molar de gel de síntese

$$n_{\text{Ni}} = \frac{1}{25} = 0,04; n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \frac{0,04}{1} = 0,04$$

$$n_{\text{La}} = \frac{1}{25} = 0,04; n_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0,04}{1} = 0,04$$

$$1 \text{ mol de gel de síntese } (1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,04 \times 291,81) \\ + (0,04 \times 433,02) = 4317,88 \text{ g}$$

Para 50g de gel de síntese

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 4317,88 \text{ g}$$

$$X \rightarrow 50 \text{ g}$$

$$X = 0,011579756 \text{ mol de gel de síntese}$$

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

#Para CTMABr

1 mol de gel de síntese → 364,45g de CTMABr

0,011579756 mol → x

$$X = 4,2202\text{g}$$

4,2202g → 99%

X → 100%

X = 4,2628g de CTMABr

#Para NaOH

1 mol de gel de síntese → 2x39,99

0,011579756 mol → x

$$X = 0,9261\text{g}$$

= 0,9291g → 98%

X → 100%

X = 0,9450g de NaOH

#Para SiO₂

1 mol de gel de síntese → 4x60,066g

0,011579756 mol → x

$$X = 2,7822\text{g}$$

2,7822g → 95%

X → 100%

X = 2,9286g de SiO₂

#Para La(NO₃)₃.6H₂O

1 mol de gel de síntese → 0,04x433,02

0,011579756 mol → x

$$X = 0,2260\text{g}$$

0,2260g → 99%

X → 100%

X = 0,2283g de La(NO₃)₃.6H₂O

#Para Ni(NO₃)₂.6H₂O

1 mol de gel de síntese → 0,04x291,81

$$0,011579756 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 0,1352\text{g}$$

$$0,1352\text{g} \rightarrow 97\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,1394\text{g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

#Para H₂O

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 200 \times 18,01$$

$$0,011579756 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 41,7102\text{g de H}_2\text{O} \approx 42\text{ml}$$

Síntese Ni-MCM-41 R50

Razão Si/Ni=50

Quantidade de gel=50g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O: xNi(NO₃)₂: 6H₂O

Calculo da massa molar de gel

$$n\text{Ni} = \frac{1}{50} = 0,02; n\text{Ni(NO}_3)_2 = \frac{0,02}{1} = 0,02$$

1 mol de gel de síntese

$$(1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,02 \times 291,81) = 4292,53\text{g}$$

Para 50g de gel de síntese

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 4292,53\text{g}$$

$$X \rightarrow 50\text{g}$$

$$X = 0,011648142 \text{ mol de gel de síntese}$$

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

#Para CTMABr

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 364,45\text{g de CTMABr}$$

$$0,011648142 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 4,2452\text{g}$$

$$4,2452\text{g} \rightarrow 99\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

X= 4,2881g de CTMABr

#Para NaOH

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 2 \times 39,99$

0,011648142 mol $\rightarrow x$

X= 0,9311g

= 0,9311g $\rightarrow 98\%$

X $\rightarrow 100\%$

X= 0,9506g de NaOH

#Para SiO₂

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 4 \times 60,066g$

0,011648142 mol $\rightarrow x$

X= 2,7986g

2,7986g $\rightarrow 95\%$

X $\rightarrow 100\%$

X= 2,9458g de SiO₂

#Para Ni(NO₃)₂.6H₂O

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 0,02 \times 291,81$

0,011648142 mol $\rightarrow x$

X= 0,0680g

0,0680g $\rightarrow 97\%$

X $\rightarrow 100\%$

X= 0,0701g de Ni(NO₃)₂.6H₂O

#Para H₂O

1 mol de gel de síntese $\rightarrow 200 \times 18,01$

0,011648142 mol $\rightarrow x$

X= 41,9g de H₂O $\approx 42ml$

Síntese La-MCM-41 R50

Razão Si/La=50

Quantidade de gel de síntese=50g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O: xLa(NO₃)₃: 6H₂O

Calculo da massa molar de gel de síntese

$$n_{\text{La}} = \frac{1}{50} = 0,02; n_{\text{La(NO}_3)_3} = \frac{0,02}{1} = 0,02$$

1 mol de gel de síntese

$$(1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,02 \times 433,02) = 4295,35\text{g}$$

Para 50g de gel de síntese

1 mol de gel de síntese → 4295,35g

$$X \quad \rightarrow 50\text{g}$$

$$X = 0,011640494 \text{ mol de gel de síntese}$$

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

#Para CTMABr

1 mol de gel de síntese → 364,45g de CTMABr

0,011640494 mol → x

$$X = 4,2424\text{g}$$

4,2424g → 99%

$$X \quad \rightarrow 100\%$$

X = 4,2852g de CTMABr

#Para NaOH

1 mol de gel de síntese → 2x39,99

0,011640494 mol → x

$$X = 0,9310\text{g}$$

= 0,9310g → 98%

$$X \quad \rightarrow 100\%$$

X = 0,9500g de NaOH

#Para SiO₂

1 mol de gel de síntese → 4x60,066g

$$0,011640494 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 2,7968\text{g}$$

$$2,7968\text{g} \rightarrow 95\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 2,9440\text{g de SiO}_2$$

#Para $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 0,02 \times 433,02$$

$$0,011640494 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 0,1008\text{g}$$

$$0,1008\text{g} \rightarrow 99\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,1018\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

#Para H_2O

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 200 \times 18,01$$

$$0,011640494 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 41,92\text{g de H}_2\text{O} \approx 42\text{ml}$$

Síntese Ni-La-MCM-41 R50

Razão Si/Ni=50

Razão Si/La=50

Quantidade de gel de síntese=50g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O: xNi(NO₃)₂: xLa(NO₃)₃: 6H₂O

Calculo da massa molar de gel de síntese

$$n\text{Ni} = \frac{1}{50} = 0,02; n\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = \frac{0,02}{1} = 0,02$$

$$n\text{La} = \frac{1}{50} = 0,02; n\text{La}(\text{NO}_3)_3 = \frac{0,02}{1} = 0,02$$

$$1 \text{ mol de gel de síntese } (1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,02 \times 291,81)$$

$$+ (0,02 \times 433,02) = 4301,19\text{g}$$

Para 50g de gel de síntese

1 mol de gel de síntese → 4301,19g

X → 50g

X=0,011624689 mol de gel de síntese

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

#Para CTMABr

1 mol de gel de síntese → 364,45g de CTMABr

0,011624689 mol → x

X= 4,2366g

4,2366g → 99%

X → 100%

X= 4,2794g de CTMABr

#Para NaOH

1 mol de gel de síntese → 2x39,99

0,011624689 mol → x

X= 0,9297g

= 0,9297g → 98%

X → 100%

X= 0,9487g de NaOH

#Para SiO₂

1 mol de gel de síntese → 4x60,066g

0,011624689 mol → x

X= 2,7930g

2,7930g → 95%

X → 100%

X= 2,9400g de SiO₂

#Para La(NO₃)₃.6H₂O

1 mol de gel de síntese → 0,02x433,02

0,011624689 mol → x

X= 0,1007g

0,1007g → 99%

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,1017\text{g de La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

#Para $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 0,02 \times 291,81$$

$$0,011624689 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 0,0678\text{g}$$

$$0,0678\text{g} \rightarrow 97\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,0699\text{g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

#Para H_2O

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 200 \times 18,01$$

$$0,011624689 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 41,9\text{g de H}_2\text{O} \approx 42\text{ml}$$

Síntese Ni-MCM-41 R75

Razão Si/Ni=75

Quantidade de gel=50g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O: xNi(NO₃)₂: 6H₂O

Calculo da massa molar de gel

$$n_{\text{Ni}} = \frac{1}{75} = 0,0133; n_{\text{Ni(NO}_3)_2} = \frac{0,0133}{1} = 0,0133$$

1 mol de gel de síntese

$$(1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,0133 \times 291,81) = 4272,57\text{g}$$

Para 50g de gel de síntese

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 4272,57\text{g}$$

$$X \rightarrow 50\text{g}$$

$$X = 0,011702558 \text{ mol de gel de síntese}$$

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

#Para CTMABr

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 364,45\text{g de CTMABr}$$

$$0,011702558 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 4,2650\text{g}$$

$$4,2650\text{g} \rightarrow 99\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 4,3081\text{g de CTMABr}$$

#Para NaOH

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 2 \times 39,99$$

$$0,011702558 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 0,9360\text{g}$$

$$= 0,9360\text{g} \rightarrow 98\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,9551\text{g de NaOH}$$

#Para SiO₂

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 4 \times 60,066\text{g}$$

$$0,011702558 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 2,8117\text{g}$$

$$2,8117\text{g} \rightarrow 95\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 2,9597\text{g de SiO}_2$$

#Para Ni(NO₃)₂.6H₂O

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 0,0133 \times 291,81$$

$$0,011702558 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 0,0454\text{g}$$

$$0,0454\text{g} \rightarrow 97\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,0468\text{g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

#Para H₂O

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 200 \times 18,01$$

$$0,011702558 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 42,1526\text{g de H}_2\text{O} \approx 42\text{ml}$$

Síntese La-MCM-41 R75

Razão Si/La=75

Quantidade de gel de síntese=50g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O: xLa(NO₃)₃: 6H₂O

Calculo da massa molar de gel de síntese

$$n_{\text{La}} = \frac{1}{75} = 0,0133; n_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0,0133}{1} = 0,0133$$

1 mol de gel de síntese

$$(1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,0133 \times 433,02) = 4293,18\text{g}$$

Para 50g de gel de síntese

1 mol de gel de síntese → 4293,18g

$$X \quad \rightarrow 50\text{g}$$

$$X = 0,011646378 \text{ mol de gel de síntese}$$

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

#Para CTMABr

1 mol de gel de síntese → 364,45g de CTMABr

0,011646378 mol → x

$$X = 4,0349\text{g}$$

4,0349g → 99%

$$X \quad \rightarrow 100\%$$

X= 4,0756g de CTMABr

#Para NaOH

1 mol de gel de síntese → 2x39,99

0,011646378 mol → x

$$X = 0,9315\text{g}$$

= 0,9315g → 98%

$$X \quad \rightarrow 100\%$$

X= 0,9505g de NaOH

#Para SiO₂

1 mol de gel de síntese → 4x60,066g

$$0,011646378 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 2,7982\text{g}$$

$$2,7982\text{g} \rightarrow 95\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 2,9455\text{g de SiO}_2$$

#Para $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 0,0133 \times 433,02$$

$$0,011646378 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 0,0756\text{g}$$

$$0,0756\text{g} \rightarrow 99\%$$

$$X \rightarrow 100\%$$

$$X = 0,0764\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

#Para H_2O

$$1 \text{ mol de gel de síntese} \rightarrow 200 \times 18,01$$

$$0,011646378 \text{ mol} \rightarrow x$$

$$X = 41,950\text{g de H}_2\text{O} \approx 42\text{ml}$$

Síntese Ni-La-MCM-41 R75

Razão Si/Ni=75

Razão Si/La=75

Quantidade de gel de síntese=50g

Razão molar= 1CTMABr: 2NaOH; 4SiO₂: 200H₂O: xNi(NO₃)₂: xLa(NO₃)₃: 6H₂O

Calculo da massa molar de gel de síntese

$$n_{\text{Ni}} = \frac{1}{75} = 0,0133; n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \frac{0,0133}{1} = 0,0133$$

$$n_{\text{La}} = \frac{1}{75} = 0,0133; n_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0,0133}{1} = 0,0133$$

1 mol de gel de síntese

$$(1 \times 364,45) + (2 \times 39,99) + (4 \times 60,066) + (200 \times 18,01) + (0,0133 \times 291,81) + (0,0133 \times 433,02) = 4297,06\text{g}$$

Para 50g de gel de síntese

1 mol de gel de síntese → 4297,06g

X → 50g

X=0,011635862 mol de gel de síntese

Quantidade de compostos em 50g de gel de síntese

#Para CTMABr

1 mol de gel de síntese → 364,45g de CTMABr

0,011635862 mol → x

X= 4,2407g

4,2407g → 99%

X → 100%

X= 4,2835g de CTMABr

#Para NaOH

1 mol de gel de síntese → 2x39,99

0,011635862 mol → x

X= 0,9306g

= 0,9306g → 98%

X → 100%

X= 0,9496g de NaOH

#Para SiO₂

1 mol de gel de síntese → 4x60,066g

0,011645862 mol → x

X= 2,7957g

2,7957g → 95%

X → 100%

X= 2,9428g de SiO₂

#Para La(NO₃)₃.6H₂O

1 mol de gel de síntese → 0,0133x433,02

0,011635862 mol → x

X= 0,0755g

0,0755g \rightarrow 99%

X \rightarrow 100%

X= 0,0763g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

#Para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1 mol de gel de síntese \rightarrow 0,0133x291,81

0,011635862 mol \rightarrow x

X= 0,0452g

0,0452g \rightarrow 97%

X \rightarrow 100%

X= 0,0466g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

#Para H_2O

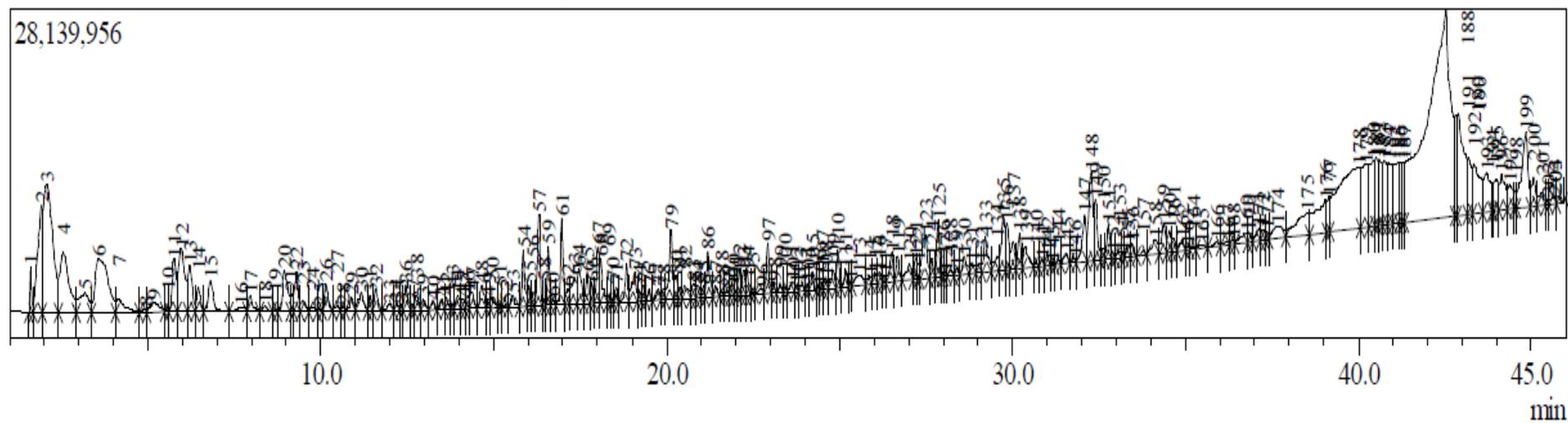
1 mol de gel de síntese \rightarrow 200x18,01

0,011635862 mol \rightarrow x

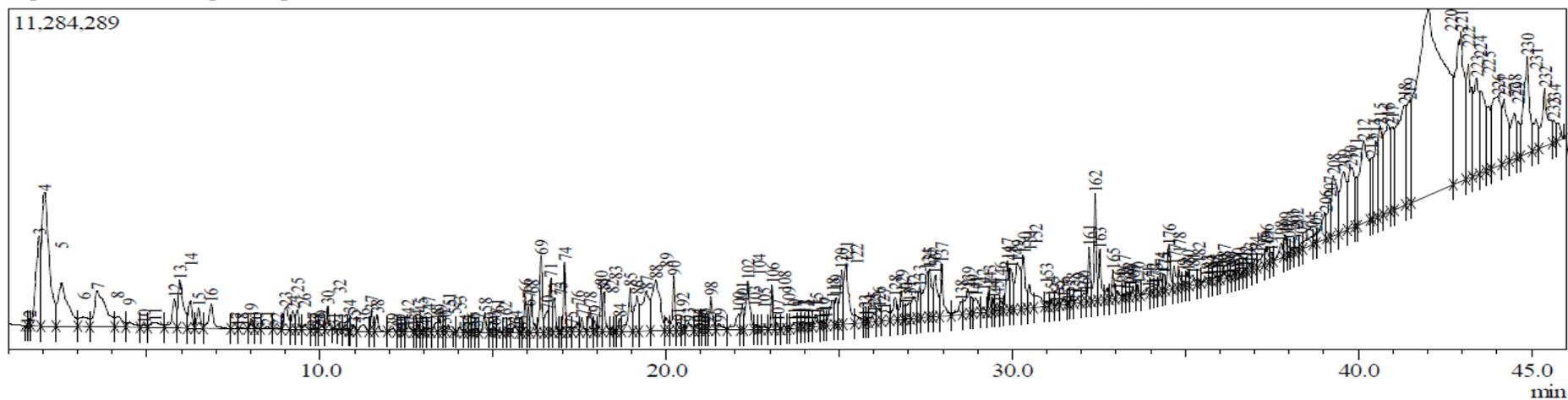
X= 41,91g de $\text{H}_2\text{O} \approx$ 42ml

Anexo 2 – Espectros de massas obtidos na pirólise acoplada à cromatografia gasosa com espectrometria de massas.

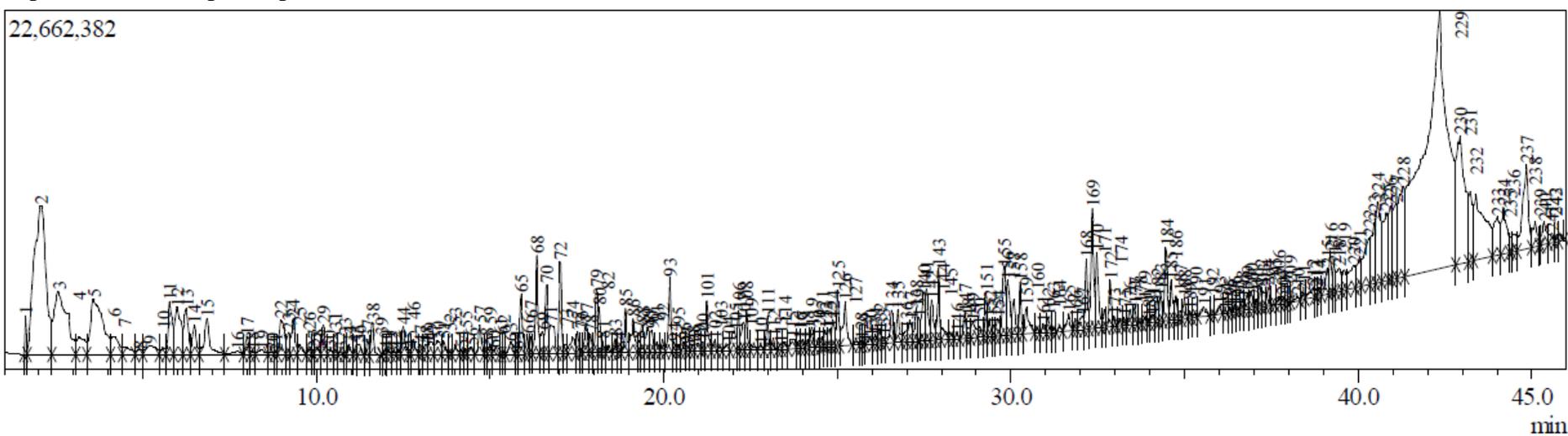
Espectro de massa para a pirolise do óleo de Girassol.



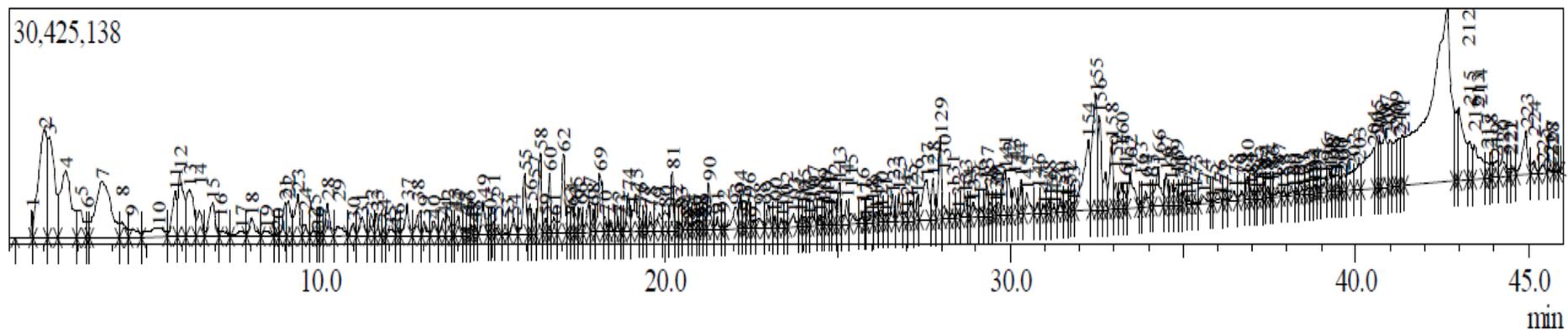
Espectro de massa para a pirolise óleo de Girassol com MCM-41



Espectro de massa para a pirolise óleo de Girassol com La-MCM-41 R50



Espectro de massa para a pirolise óleo de Girassol com Ni-MCM-41 R50



Espectro de massa para a pirolise óleo de Girassol com Ni-La-MCM-41 R50

